



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE NANOMATERIALES

**“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE
CARBONO PARA DESARROLLO DE SENSORES”**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE
NANOMATERIALES**

PRESENTA:

I.Q. JUANITA DEL CARMEN SÁNCHEZ GONZÁLEZ

DIRECTORES DE TESIS:

DRA. MARÍA DEL ROSARIO GALINDO GONZÁLEZ

DRA. ROSALBA FUENTES RAMÍREZ

GUANAJUATO, GTO., DE 2023

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

**“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO PARA
DESARROLLO DE SENSORES”**

Presentado por:

I.Q Juanita del Carmen Sánchez González

Directores de Tesis:

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Dra. María del Rosario Galindo González

Guanajuato, Gto., 2023

MIEMBROS DEL JURADO

Miembros del Jurado del Examen Profesional que para obtener el título de Maestra en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales presenta la I.Q. Juanita del Carmen Sánchez González, con el trabajo titulado:

“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO PARA DESARROLLO DE SENSORES”

Presidente

Dra. Beatriz Ruiz Camacho

Secretario

Dra. Adriana Medina Ramírez

Vocal

Dra. Svetlana Kashina

Dra. Lorena Nayeli Méndez Alvarado (Sinodal suplente)

Guanajuato, Gto., 2023

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por estar siempre a mi lado en cada momento de mi vida, dándome la fortaleza y gracia cada día para continuar y poder ver cumplido otro de mis sueños. Dios, tu amor y bondad no tienen fin.

Gracias infinitas a mis padres Gerardo y Silvia por su amor y su apoyo incondicional, por ser los principales promotores de mis sueños, por ser mi mayor ejemplo de fortaleza, esfuerzo y perseverancia. Y sobre todo por permitirme conocer de Dios y su infinito amor a través de sus vidas.

Gracias mami por siempre amarme, apoyarme y ser un pilar fundamental en nuestras vidas. Por estar ahí para darme aliento e impulsarme a seguir adelante cuando sentía que no podría lograrlo. Tus enseñanzas y consejos me guiarán a cada paso. Simplemente gracias por ser la mejor madre que mis hermanos y yo pudimos tener.

Gracias papá por desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida. Por acompañarme y cuidarme cuando aprendía a conducir. Por velar por cada una de las necesidades y cuidados de toda la familia.

Agradezco a mis hermanos Josué, Daniel y mi cuñada Aby, por ser una parte tan importante en mi vida. Por enseñarme a ser mejor persona. Por apoyarme, quererme y cuidar siempre de mí desde que tengo memoria.

A mi sobrinita Lía, que me enseña a ser valiente y fuerte, es una gran bendición para mi vida, veo en ella el amor y misericordia de Dios. Es un milagro para nuestras vidas que llena la casa de risas y alegría.

Gracias a toda mi familia, porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hacen de mí una mejor persona.

A mis abuelitos Raquel y Pedro. A mi mamá Carmelita y papá Meli. A mi primo Oscar que están en el cielo. Agradezco a Dios el tiempo tan hermoso que me permitió vivir con ustedes. Siempre estarán presentes en mi corazón.

Quiero agradecer a todos y cada uno de mis amigos que sin duda me acompañaron por el resto de mi vida: Sandy, Bibi, Elisa, Lorena, Cynthia, Paola y Fabián. Gracias por estar ahí siempre y apoyarme. Por todos los momentos vividos durante todos estos años que son simplemente únicos. Sin ustedes esta etapa no habría sido la misma.

A mi amigo y compañero de maestría, Edgar. Gracias por acompañarme, apoyarme y animarme siempre. Por cada momento de alegría y risas que hicieron menos pesados esos días complicados.

Agradezco a Bety y Nallely Rubio por su apoyo y bonita amistad que me brindan. Por introducirme y mostrarme por primera vez este maravilloso campo de la Ingeniería Química.

Quiero expresar mi agradecimiento a las Dras. Rosario Galindo y Rosalba Fuentes, mis directoras de tesis, quienes con paciencia, experiencia y conocimiento me apoyaron y orientaron en esta investigación.

Mi reconocimiento y gratitud a todos y cada uno de mis profesores, quienes con su dedicación, esfuerzo, paciencia y valiosos conocimientos me hicieron crecer, no solo como profesional sino también como persona.

Agradezco a mi casa de estudios, la Universidad de Guanajuato, por ser la sede de todo el conocimiento adquirido en estos años. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT), por el apoyo económico N° 1144600, otorgado para lograr este grado académico.

A todos ustedes, les agradezco de todo corazón.

“Agradece por estar, por ser, por tener, por ganar, por perder, por ir, por venir, por intentar, por errar, por conocer, por sentir. Si agradeces tus ojos verán nuevos colores ”

CONTENIDO

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 Clasificación de las nanoestructuras de carbono	6
2.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono	7
2.1.1 Pirolisis directa.....	7
2.1.2 Depositación química en fase vapor	7
2.1.3 Síntesis hidrotermal.....	8
2.1.4 Método asistido de microondas.....	8
2.1.5 Método sol-gel	9
2.1.6 Métodos electroquímicos	10
2.3 Sensores químicos.....	12
2.4 Sensores electroquímicos	13
2.5 Tipos de sensores electroquímicos.....	15
2.5.1 Sensores potenciométricos	15
2.5.2 Sensores conductimétricos	15
2.5.3 Sensores amperométricos	16
2.6 Modificación de electrodos.....	16
2.6.1 Modificación de electrodos con nanoestructuras de carbono	17
2.6.2 Modificación de electrodo por el método de <i>drop-casting</i>	17
2.7 Detección electroquímica de dopamina	18
2.7.1 Dopamina.....	18
2.7.2 Sensores electroquímicos modificados con nanoestructuras de carbono para la detección de dopamina.....	20
2.8 Técnicas electroquímicas	21
2.8.1 Voltametría cíclica	21
2.8.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	23
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	25
JUSTIFICACIÓN	25
HIPÓTESIS	26
OBJETIVO GENERAL	26
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	26

3. METODOLOGÍA	28
3.1 Síntesis Electroquímica	28
3.2 Condiciones de Síntesis Electroquímica	28
3.3 Reproducibilidad de la síntesis electroquímica	31
3.4 Caracterización de los materiales	31
3.4.1 Dispersión de luz dinámica (DLS)	31
3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
3.4.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	31
3.4.4 Difracción de rayos X (DRX)	31
3.4.5 Espectroscopía Raman	31
3.5 Caracterización electroquímica	32
3.5.1 Preparación de tintas conductivas	32
3.5.2 Pruebas de caracterización electroquímica.	32
3.5.2.1 Voltametría cíclica (VC)	32
3.5.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	33
3.6 Sensor electroquímico para detección de dopamina	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1 Síntesis electroquímica	35
4.2 Dispersión de luz dinámica (DLS)	37
4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	43
4.4 Dispersión de los materiales sintetizados en agua	47
4.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	48
4.6 Difracción de rayos X	49
4.7 Espectroscopía Raman	52
4.7 Caracterización electroquímica	55
4.7.1 Voltametría cíclica	55
4.7.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	59
4.7.3 Cálculo de resistencia de los materiales mediante ajuste Zfit	63
4.8 Detección electroquímica de dopamina	72
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	77
5.1 Conclusiones	77
5.2 Trabajo a futuro	78
5.3 Productos generados	79

ANEXOS	81
A.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	81
A.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS).....	83
A.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)	84
A.4 Difracción de rayos X (DRX).....	86
A.5 Espectroscopía Raman	88
7. REFERENCIAS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formas nanométricas derivadas a partir del carbono grafito. Tomado de [4].....	4
Figura 2. Alótropos del carbono. Tomado de [5].	6
Figura 3. Tipos de nanomateriales a base de carbono. A) MCNs, B) HCNs, C) C@X, D) Tipo collar.....	7
Figura 4. A) Imagen TEM de las estructuras obtenidas con el método asistido por microondas, B) Diagrama de distribución de tamaños de las nanoesferas [16].	9
Figura 5. Imágenes SEM de los materiales A) $\text{KNO}_3\text{-25-3}$; B) $\text{KNO}_3\text{-50-3}$; C) $\text{KNO}_3\text{-80-3}$; D) $\text{KNO}_3\text{-80-1}$; E) $\text{KNO}_3\text{-80-4}$; F) $\text{KNO}_3\text{-80-5}$. Tomado de [24].....	11
Figura 6. Estructura general de un sensor químico [25].....	12
Figura 7. Conformación de un sensor electroquímico de tres electrodos.....	15
Figura 8. Representación de modificación por goteo (drop-casting) [33].....	18
Figura 9. Estructura química de la dopamina (3,4-dihidroxifeniletilamina).	18
Figura 10. a) Perturbación de potencial aplicado. b) Voltamperograma cíclico [69].....	22
Figura 11. Sistema de la síntesis E-Q de nanoestructuras de carbono. a) Ánodo: Grafito/ Cátodo: Grafito. b) Ánodo: Grafito/ Cátodo: cobre.	28
Figura 12. Esquema de parámetros de la síntesis electroquímica y los diferentes niveles a evaluar.	29
Figura 13. Celda electroquímica de tres electrodos. a) Contraelectrodo, b) Electrodo de trabajo, c) Electrodo de referencia.....	32
Figura 14. Oxidación electroquímica de la dopamina.....	33
Figura 15. Distribución de tamaño por intensidad para material N.....	37
Figura 16. Distribución de tamaño por intensidad para material O.	38
Figura 17. Distribución de tamaño por intensidad para material P.	39
Figura 18. Distribución de tamaño por intensidad para material Q.	40
Figura 19. Distribución de tamaño por intensidad para material R.	41
Figura 20. Distribución de tamaño por intensidad para material S.	41
Figura 21. Imágenes SEM obtenidos para material C-PTBA-10V-2. a) Aumento x1700. b) Aumento x 3000.	43
Figura 22. Imágenes SEM obtenidos para material K-PTBA-10V-2-Cu. a) Aumento x6500. b) Aumento x 13000.	43
Figura 23. Imágenes SEM obtenidos para material Q- $\text{KNO}_3\text{-3M-5V-2-GP}$. A) Aumento x12 000. B) Aumento x 50 000. C) Aumento x110 000.....	43
Figura 24. Imágenes SEM obtenidos para material P- $\text{KNO}_3\text{-3M-5V-2-Cu}$. a) Aumento x37000. b) Aumento x45000.	44
Figura 25. Imágenes SEM obtenidos para material R- $\text{KNO}_3\text{-3M-5V-4-Cu}$. a) Aumento x15000. b) Aumento x 65000.	44
Figura 26. Imágenes SEM obtenidos para material S- $\text{KNO}_3\text{-3M-5V-4-GP}$. a) Aumento x5000. b) Aumento x 45000.	44

Figura 27. Imágenes SEM obtenidos para material N-KNO ₃ -5M-10V-2-80-Cu. a) Aumento x8000. b) Aumento x 43000. c) Aumento x70000.	45
Figura 28. Imágenes SEM obtenidos para material O-KNO ₃ 5M-10V-2-80-GP. a) Aumento x20000. b) Aumento x 45000.	45
Figura 29. Imágenes SEM obtenidas para el grafito puro. a) Aumento x1500. b) Aumento x5500.	45
Figura 30. Dispersión de los materiales N, P, Q y S en agua. a) Después de 2 h de sonicación. b) Después de 20 días.	47
Figura 31. Espectros FT-IR de los materiales C, P, Q, N y S.	48
Figura 32. Difractogramas de rayos X de materiales C, F, G y R.	50
Figura 33. Difractogramas de rayos X de materiales Q, Q ₂ y Q ₃	51
Figura 34. Difractograma de rayos X de A) Material J y B) Material GL.	52
Figura 35. Espectros Raman obtenidos para los materiales Q, Q ₂ , y Q ₃	53
Figura 36. Espectro Raman para los materiales P.	53
Figura 37. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material N en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	55
Figura 38. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material O en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	56
Figura 39. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material P en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	56
Figura 40. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material Q en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	57
Figura 41. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material R en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	57
Figura 42. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material S en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	58
Figura 43. Diagrama de Nyquist (EIS) del material N en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	59
Figura 44. Diagrama de Nyquist (EIS) del material O en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).	60

Figura 45. Diagrama de Nyquist (EIS) del material P en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).....	60
Figura 46. Diagrama de Nyquist (EIS) del material Q en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).....	61
Figura 47. Diagrama de Nyquist (EIS) del material R en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).....	61
Figura 48. Diagrama de Nyquist (EIS) del material S en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO ₃ 0.1 M; pH= 4).....	62
Figura 49. Circuito equivalente para el ajuste Zfit.....	63
Figura 50. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material N-KNO ₃ 5M-10V-2-80-Cu en a) PBS, b) NaOH, c) HNO ₃	64
Figura 51. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material O-KNO ₃ 5M-10V-2-80-GP en a) PBS, b) NaOH, c) HNO ₃	65
Figura 52. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material P-KNO ₃ 3M-5V-2-Cu en a) PBS, b) NaOH, c) HNO ₃	66
Figura 53. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material Q-KNO ₃ 3M-5V-2-GP en a) PBS, b) NaOH, c) HNO ₃	67
Figura 54. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material R-KNO ₃ 3M-5V-4-Cu en a) PBS, b) NaOH, c) HNO ₃	68
Figura 55. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material S-KNO ₃ 3M-5V-4-GP en a) PBS, b) NaOH, c) HNO ₃	69
Figura 56. Mecanismo ECE de la dopamina [16].	72
Figura 57. Voltamperogramas de la evaluación de la actividad electroquímica de dopamina a diferentes concentraciones en medio electrolítico neutro (buffer de fosfatos pH=7, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo modificado con material Q).....	74
Figura 58. Voltamperogramas de la evaluación de la actividad electroquímica de dopamina a diferentes concentraciones en medio electrolítico neutro (buffer de fosfatos pH=7, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo modificado con material P).....	75
Figura 59. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra. Tomado de [82].....	82
Figura 60. Representación gráfica de las partes que componen un microscopio electrónico de barrido. Tomado de [82].....	82
Figura 61. Representación esquemática del experimento de DLS [85].	83
Figura 62. Tipos de vibraciones entre átomos que forman parte de un enlace químico polar [86].....	84
Figura 63. Diagrama interior de un espectrofotómetro FTIR con interferómetro de Michelson [88].	85
Figura 64. Esquema de la difracción de rayos X [86].	86

Figura 65. Diagrama de las partes de un equipo de difracción de rayos x [89].	87
Figura 66. Diagrama de niveles de energía de la dispersión Raman; (a) Dispersión Stokes (b) Dispersión anti -Stokes [86].	88

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de las nanoestructuras de carbono [24].	11
Tabla 2. Clasificación de los sensores químicos en base al tipo de transducción que utilizan. [26].	12
Tabla 3. Condiciones de la síntesis electroquímica.	30
Tabla 4. Condiciones de la síntesis electroquímica y % de rendimiento en peso. ...	36
Tabla 5. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material N.	37
Tabla 6. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material O.	38
Tabla 7. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material P.	38
Tabla 8. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material Q.	39
Tabla 9. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material R.	40
Tabla 10. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material S.	41
Tabla 11. Bandas localizadas en los espectros FTIR.	48
Tabla 12. Resultados del análisis de los espectros Raman.	54
Tabla 13. Valores de resistencia y conductancia de los materiales N, O, P, Q, R y S en medio electrolítico NaOH.	70
Tabla 14. Valores de resistencia y conductancia de los materiales N, O, P, Q, R y S en medio electrolítico HNO ₃	71
Tabla 15. Valores de resistencia y conductancia de los materiales N, O, P, Q, R y S en medio electrolítico PBS.	71

RESUMEN

La concepción de los materiales de carbono ha alcanzado una nueva perspectiva al pasar de la macroescala a la nanoescala con la incesante evolución de la nanociencia y tecnología.

Los métodos que se han empleado para obtener nanoestructuras de carbono como: pirólisis, depositación química en fase vapor, método sol-gel presentan un alto costo debido al uso de equipos especiales, por lo que, en los últimos años ha aumentado el interés en la investigación para desarrollar nanomateriales de carbono de una manera más sencilla y sustentable. La síntesis electroquímica surge como una alternativa de síntesis más rápida y de un menor costo. Es considerada dentro de los métodos de química húmeda, y recientemente también se ha incluido dentro de los llamados métodos verdes, debido a que el agente reductor empleado es la corriente eléctrica y con ello se reduce la cantidad de reactivos que intervienen en el proceso de síntesis.

En este trabajo se presenta un estudio de la influencia de varios parámetros en la síntesis electroquímica como: voltaje, distancia entre electrodos, electrolito soporte, temperatura, influencia del material del cátodo y pureza del ánodo en las propiedades como tamaño y forma en el material resultante.

Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopía electrónica de barrido (SEM), dispersión de luz dinámica (DLS), espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Raman. Además, se realizó una caracterización química por medio de voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con la finalidad de evaluar el comportamiento electroquímico y conductancia eléctrica de los materiales.

Por su carácter conductor y dispersabilidad, estos materiales se emplearon para obtener una tinta uniforme, con la que se modificó la superficie de un electrodo de carbono vítreo (GCE), que forma parte de un sistema de tres electrodos, que permitió a partir de voltametría cíclica, la detección electroquímica de dopamina con un límite de detección de $1.72 \mu\text{M}$, el cual es menor que el que se ha reportado empleando grafeno o nanotubos de carbono como materiales para la modificación de electrodos, pero cuyos procesos de síntesis son más complejos y costosos, limitando su aplicación en la práctica.

Mediante esta ruta de síntesis es posible obtener materiales nanoestructurados de carbono, láminas 2D y algunas formas esféricas, con la presencia de grupos funcionales hidroxilo y carbonilo, presentan un buen grado de ordenamiento y buena conductividad eléctrica, y se obtienen con un tamaño aproximado de 100 nm.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los elementos más importantes en la naturaleza es el carbono, dado que constituye la base de la vida tal y como la conocemos. El carbono (C), es un elemento no metálico con número atómico de 6, está situado en el segundo periodo y grupo 14 de la tabla periódica [1].

Este elemento puede llegar a formar una gran cantidad de compuestos, debido a que puede unirse entre sí y con otros elementos. El carbono tiene numerosos y variados usos, presenta la capacidad de crear enlaces estables combinándose con otros elementos como el hidrógeno, oxígeno etc., produciendo compuestos como las proteínas, los azúcares, lípidos, así como las largas y complejas cadenas de ADN.

La concepción de los materiales de carbono ha alcanzado un nuevo objetivo al pasar de la macroescala a la nanoescala con la constante evolución de la nanociencia y la tecnología [2,3].

Este elemento puede formar alótropos, que son los distintos materiales formados a partir de las diferentes configuraciones moleculares que el carbono puede adoptar, por lo que debido a sus propiedades y potenciales aplicaciones esta área ha llamado la atención de los investigadores de la nanotecnología. De los alótropos más conocidos están el carbono amorfo, el grafito y el diamante. Sin embargo, los más prometedores son los que han sido descubiertos recientemente y son producto de los avances en la nanotecnología, tales como: los fullerenos, los nanotubos de carbono (NTC) y el grafeno, estos nanomateriales se han podido sintetizar a partir del grafito. (Figura 1). El grafeno es un material de carbono considerado un material de construcción de todas las demás dimensiones, dado que puede envolverse para formar buckyballs 0D, enrollarse en nanotubos 1D o apilarse en grafeno 3D.

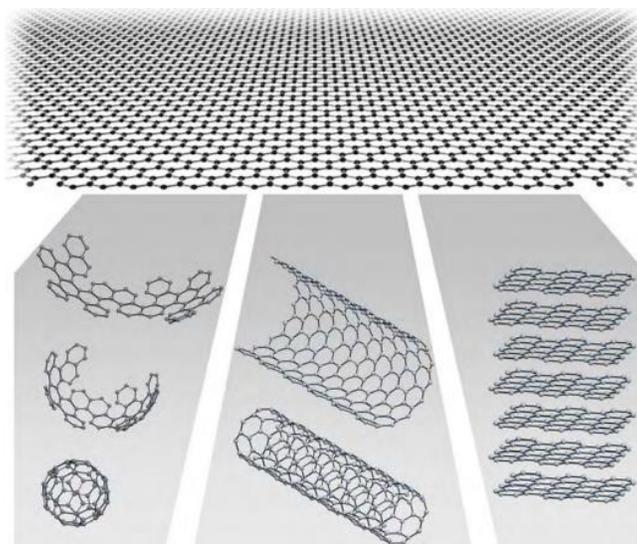


Figura 1. Formas nanométricas derivadas a partir del carbono grafito. Tomado de [4].

Estas formas nanoestructuradas del carbono se han empleado en diversos campos, como la electrónica, los dispositivos de conversión y almacenamiento de energía y los sensores químicos y biológicos, etc. [5,6].

Para producir estas nanoestructuras de carbono existen diversos métodos de síntesis, el uso de equipos especializados y materias primas ha llevado a investigadores a la búsqueda de nuevas metodologías de síntesis que sean más sencillas y ambientalmente sostenibles.

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoestructuras mediante la síntesis electroquímica, un método novedoso mediante el cual es posible obtener estos materiales de una manera más sencilla y rápida, en la que se reducen los reactivos utilizados en la síntesis empleando a la corriente eléctrica como agente reductor.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Clasificación de las nanoestructuras de carbono

Las nanoestructuras de carbono son materiales cuyo tamaño o estructura se encuentran en la escala nanométrica (1-100 nm) en por lo menos una dimensión [7,8].

Estos nanomateriales de carbono pueden disponerse en función del número de dimensiones, como nanodots de dimensión cero (0-D), nanotubos unidimensionales (1-D), materiales bidimensionales (2-D) y tridimensionales (3-D) como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Por ejemplo, en tres dimensiones tenemos al diamante y grafito; grafeno en dos dimensiones; en una dimensión están los nanotubos de carbono (NRT); y en una dimensión casi atómica o dimensión cero están los fullerenos.

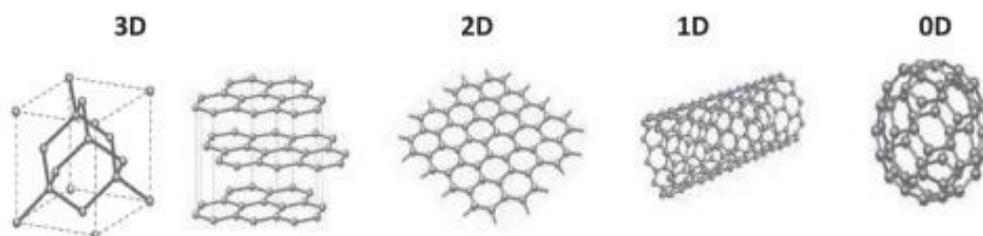


Figura 2. Alótropos del carbono. Tomado de [5].

En las últimas décadas, se han mostrado una serie de avances en la investigación del carbono: fullerenos, nanotubos de carbono y, más recientemente, grafeno. Actualmente, las nanoestructuras de carbono atraen cada vez más la atención debido a sus propiedades únicas y sus aplicaciones potenciales en: liberación de fármacos, catálisis heterogénea, encapsulación de colorantes, remoción de contaminantes y materiales para electrodos, etc. [9, 10, 11].

El tamaño y homogeneidad de las nanoestructuras, así como su configuración y tamaño de sus estructuras internas varían dependiendo del método de síntesis y determinan las propiedades que presentan estos materiales.

Por la estructura las nanoesferas de carbono pueden ser divididas en (Figura 3):

1. Nanoesferas completas (NCMs): en todo su volumen contienen carbono, y pueden o no tener poros.
2. Nanoesferas huecas (NCHs): Presentan capas porosas externas y son huecos por dentro.

3. Nanoesferas tipo C@X: Las capas internas comprimen carbono u otro material.
4. Estructuras enlazadas (tipo collar): En esta estructura, las nanoesferas están conectadas entre sí de tal manera produciendo una cadena.

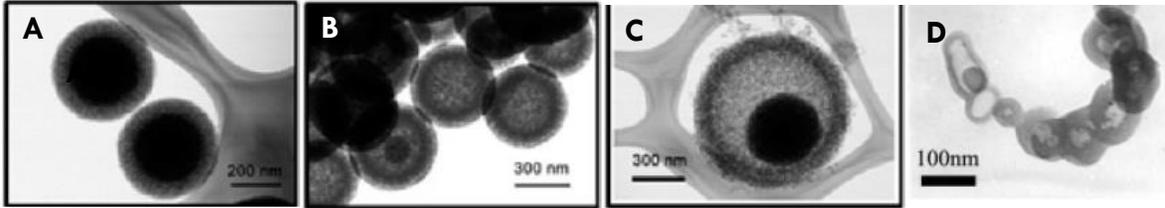


Figura 3. Tipos de nanomateriales a base de carbono. A) MCNs, B) HCNs, C) C@X, D) Tipo collar.

Las estructuras tipo C@X se usan, principalmente, como soportes para catalizadores, mientras la mayor aplicación de esferas enlazadas es la acumulación de energía eléctrica (capacitores).

2.2 Métodos de síntesis de nanoestructuras de carbono

Existen varios métodos para sintetizar nanoestructuras de carbono [12]. A continuación, se describen los más empleados:

2.1.1 Pirolisis directa

Este método se empleó principalmente para la síntesis de nanoestructuras de carbono monodispersas mediante la pirolisis de diferentes hidrocarburos gaseosos a altas temperaturas (1140°C) bajo atmósfera de Ar-H₂ sin el uso de ningún catalizador [13].

Sin embargo, la carbonización de estos hidrocarburos sobre polvos de metales de transición (por ejemplo, Ni) o catalizadores metálicos soportados produce nanotubos de carbono.

No se usa frecuentemente debido a necesidad de los equipos especializados que pueden operar a altas temperaturas.

2.1.2 Depositación química en fase vapor

Es el método comúnmente empleado para obtener semiconductores cubiertos con una capa fina y nanotubos de carbono. Generalmente, este método consiste en la deposición de los precursores volátiles sobre un sustrato mediante reacción química (reacción directa de precursor con el sustrato o su descomposición).

Miao y col. en 2004 emplearon este método para la síntesis de las nanoesferas del carbono a altas temperaturas, usando Co y caolina como catalizador y C₂H₂ como fuente de carbono [14].

Aunque esta metodología de síntesis fue investigada por varios investigadores, este método no se usa frecuentemente debido a la necesidad de equipos especializados.

2.1.3 Síntesis hidrotermal

Consiste en el tratamiento hidrotermal de diferentes fuentes de carbono de origen sintético o natural. Este método ha resultado muy interesante en los últimos años para la comunidad científica debido al uso de carbohidratos como fuentes de carbono. Esto sumado a que no es necesario el uso de disolventes además del agua, permite clasificar este método dentro de los denominados como química "verde".

En la síntesis convencional, una fuente del carbono se disuelve en el agua, y se somete al tratamiento térmico ($T \approx 200$ °C, 12-24 h) [15]. Mediante este método es posible producir tanto nanoesferas de carbono completas (NCMs) como nanoesferas de carbono huecas (NCHs) (usando un templete no poroso).

Las ventajas que presenta esta síntesis son las siguientes: un método sencillo, las nanoestructuras resultantes son solubles y poseen en la superficie varios grupos funcionales. Algunas de sus desventajas son: la dificultad para controlar el tamaño y las nanoestructuras obtenidas poseen bajo grado de porosidad.

2.1.4 Método asistido de microondas

Se ha reportado un método de la síntesis de las nanoestructuras de carbono asistido por microondas. En este método la mezcla de grafito, ácido clorsulfónico y N,N-dimetilformamida fue tratada en el horno convencional de microondas a 500 W durante 3 min [16]. El precipitado obtenido fueron esferas de carbono con diámetro de 60-140 nm (Figura 4).

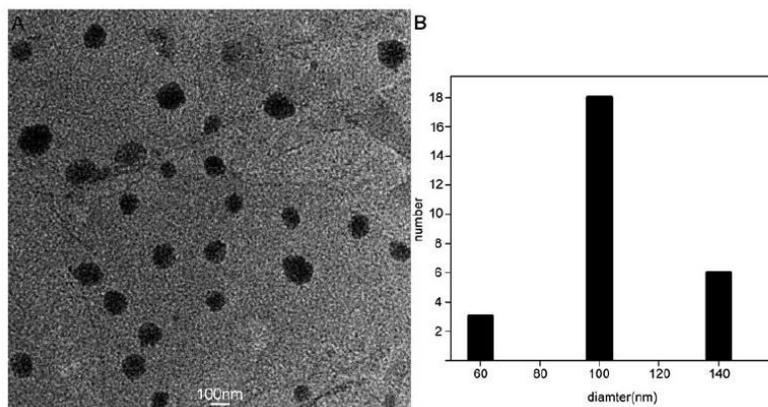


Figura 4. A) Imagen TEM de las estructuras obtenidas con el método asistido por microondas, B) Diagrama de distribución de tamaños de las nanoesferas [16].

El método de síntesis asistido por microondas es fácil y permite la obtención de las nanoesferas con la distribución de tamaños pequeña. Además, hasta la fecha no hay reportes que investigan la influencia de los parámetros de la síntesis sobre las nanoestructuras resultantes.

2.1.5 Método sol-gel

Los métodos sol-gel se usan de manera frecuente para producir nanopartículas de diferentes materiales debido a que las reacciones se llevan al cabo a bajas temperaturas y es relativamente fácil controlar el tamaño de partículas. Generalmente los métodos sol-gel se basan en la hidrólisis y posterior condensación de las moléculas precursoras (por ejemplo, alcóxidos de los metales). En una primera etapa se forma la suspensión coloidal de las partículas en líquido – sol. En la segunda etapa las moléculas de precursor se hidrolizan, formando los hidróxidos inestables, los cuales se condensan formando dímeros, polímeros y/o ciclos. La reacción de condensación puede ser llevada a cabo en su totalidad formando gel, o parada en algún momento, recuperando las partículas formadas.

Uno de los métodos sol-gel más usados es la producción de las partículas de sílice mediante el método de Stöber. De manera breve, tetraetilortosilicato se incuba en la mezcla agua-alcohol en presencia de amonio para producir las nanopartículas [17].

En 2011 Liu y col. modificaron este método para producir las nanopartículas de carbono (diámetro de 500 nm). En el proceso la mezcla de resorcinol y formaldehído se disuelve en una solución de alcohol – agua en presencia de amonio y se mantiene a 100 °C durante 24 h. Posteriormente las nanoestructuras resultantes se someten al proceso de calcinación (600-700 °C, por 4 h, en atmosfera

de Ar). Fue demostrado que el tamaño de las nanoestructuras resultantes puede ser controlado por la concentración de amonio y etanol: al aumentar la concentración se aumenta el tamaño [18].

Este método se ha empleado para sintetizar diferentes tipos de nanoestructuras. Wang y col. en 2016 sintetizaron las nanoesferas tipo C@Fe incorporando las nanopartículas de Fe *in situ* y comprobaron su eficiencia para liberación controlada de fármacos [19]. Fang y col. en 2014 reportaron la síntesis de nanoesferas tipo C@Si usando los métodos sol-gel e investigando también la liberación de fármacos tanto solubles como insolubles en agua [20].

La principal ventaja de este método es la facilidad de control del tamaño de nanopartículas resultantes variando la concentración de amonio y alcohol [21], pero hasta la fecha los tamaños de las nanoestructuras reportadas están por encima de 400 nm.

2.1.6 Métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos se han utilizado para la obtención de diferentes nanomateriales, por ejemplo, para obtener las nanopartículas metálicas de tamaño específico [22]. Este método consiste en aplicar voltaje a un ánodo de sacrificio que está sumergido en una solución de electrolito soporte.

Actualmente existen pocos reportes de síntesis electroquímica de nanoestructuras de carbono. En 2011 Yin y col. reportaron la síntesis de una mezcla de nanoláminas de grafeno con nanoesferas obtenida a partir de varillas de grafito a las que se les aplicó un voltaje y se empleó KNO_3 como electrolito [23]. El precipitado formado durante la reacción fue separado y se utilizó para aplicarlo en la detección de glucosa debido a sus propiedades electroquímicas.

Los métodos electroquímicos permiten controlar el tamaño y forma de los productos resultantes, variando parámetros como la concentración y tipo del electrolito soporte, corriente eléctrica aplicada, tiempo de reacción y temperatura de la síntesis.

En 2020 Kashina y col. Llevaron a cabo la síntesis electroquímica de microesferas de carbono y por primera vez se investigó la influencia de temperatura, distancia entre electrodos y tipo de electrolito sobre las características de los materiales [24]. En la Figura 5 se muestran las imágenes SEM de los materiales obtenidos.

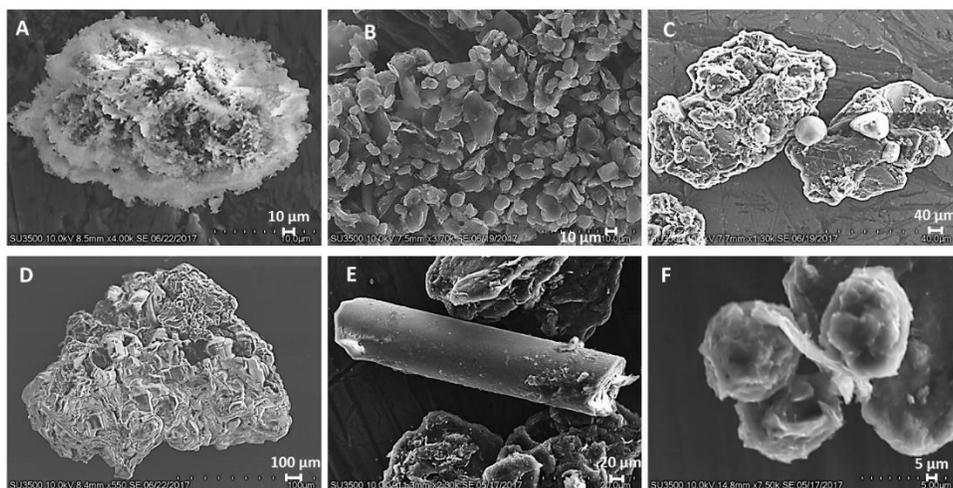


Figura 5. Imágenes SEM de los materiales A) $\text{KNO}_3\text{-25-3}$; B) $\text{KNO}_3\text{-50-3}$; C) $\text{KNO}_3\text{-80-3}$; D) $\text{KNO}_3\text{-80-1}$; E) $\text{KNO}_3\text{-80-4}$; F) $\text{KNO}_3\text{-80-5}$. Tomado de [24].

A continuación, en la Tabla 1 se presentan las ventajas y desventajas de cada uno de los métodos antes mencionados.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de las nanoestructuras de carbono [24].

Método	Ventajas	Desventajas
Pirólisis directa	Materiales con alto grado de pureza	Costoso y uso de equipo especial
Deposición química en fase vapor	Materiales con alto grado de pureza	Costoso y uso de equipo especial
Síntesis hidrotérmal	Método "verde"	Materiales con bajo grado de porosidad
Método asistido por microondas	Método rápido	No hay reportes sobre el control del tamaño
Método sol-gel	Obtención de materiales uniformes con alto grado de porosidad	Hasta el momento la mayoría de las esferas reportadas tienen tamaños mayores a 400 nm. Tratamiento térmico posterior en el que se emplean altas temperaturas
Síntesis electroquímica	Método rápido, se pueden emplear soluciones acuosas, no se utilizan catalizadores	No hay reportes respecto a control del tamaño, método poco investigado

2.3 Sensores químicos

Según la IUPAC un sensor químico es un dispositivo que realiza la transformación de la información química en una señal analítica útil y medible. Esta información química puede ser causada por una reacción química del analito o alguna propiedad física del sistema a analizar [25].

Fundamentalmente un sensor químico está integrado por dos componentes: el receptor y el transductor (Figura 6).

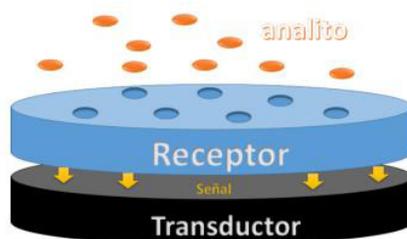


Figura 6. Estructura general de un sensor químico [25].

El receptor, también conocido como elemento de reconocimiento, es el componente que está en contacto directo con el analito, e interactúa de una manera selectiva con él. Esta interacción produce información química que se transmite al transductor, el cual se encuentra en contacto directo con el receptor. Particularmente cuando el elemento de reconocimiento es de tipo biológico, el dispositivo se le conoce como biosensor.

En un sensor químico, el transductor recibe la información química que proviene del receptor y la transforma en una señal eléctrica medible.

Los transductores se pueden clasificar en función de su principio operativo: ópticos, eléctricos, sensibles a masa, magnéticos, termométricos y electroquímicos (Tabla 2).

En un sensor electroquímico el transductor utilizado es de tipo electroquímico y se le conoce como electrodo.

Tabla 2. Clasificación de los sensores químicos en base al tipo de transducción que utilizan. [26].

Sensor	Descripción	Medición
Sensor óptico	Responden a los fenómenos ópticos de radiación que son el resultado de la interacción del analito con el receptor. La radiación involucrada va de la región del ultravioleta al infrarrojo.	Absorbancia, reflectancia, luminiscencia, fluorescencia, índice de refracción, efecto fototérmico y dispersión de luz.

Sensor eléctrico	Generan señales que surgen de cambios en las propiedades eléctricas a causa de las interacciones del analito. En este caso no hay procesos electroquímicos.	Conductividad y permitividad eléctrica.
Sensor sensible a la masa	Transforman el cambio de masa de una superficie modificada, en un cambio de una propiedad del material de soporte. El cambio de masa es generado por la acumulación del analito. Los sensores piezoeléctricos y los de onda acústica son un ejemplo.	Frecuencia de oscilación y velocidad de propagación.
Sensor magnético	Se basan en el cambio de propiedades paramagnéticas de un gas que se analiza.	Monitoreo de oxígeno.
Sensor termométrico	Registran los efectos de calor que se provocan al llevar a cabo una reacción química o de adsorción del analito por sí solo o cuando interacciona con otra sustancia.	Calor de reacción de combustión o una reacción enzimática.
Sensor electroquímico	Generan señales útiles como respuesta a las reacciones electroquímicas entre el analito y un electrodo. Las reacciones involucradas pueden ser estimuladas eléctricamente o también pueden ser espontáneas.	Voltamperométricas, potenciométricas.

2.4 Sensores electroquímicos

Una de las diversas variedades de sensores químicos, son los sensores electroquímicos, los cuales presentan ciertas características particulares y funcionamiento.

Un sensor electroquímico se puede definir como un dispositivo de carácter químico que tiene la capacidad de responder a cambios en un potencial o corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química (analito) que interactúa con él. En este caso la característica principal es que, la

determinación del analito se lleva a cabo a través de un electrolito líquido que es cualquier sustancia que contenga iones libres y que le permita actuar como un medio conductor eléctrico.

Debido a que la electroquímica se encarga de estudiar transformaciones energéticas donde se involucra la transferencia de electrones como pérdidas o ganancias de éstos, es decir, procesos o reacciones de oxidación y reducción, se pueden hacer mediciones de diferentes parámetros como potenciales, cargas o corriente eléctrica. Dichos procesos redox se llevan a cabo dentro de una celda electroquímica que es la unidad básica donde las mediciones se hacen en circuito abierto o cerrado dependiendo del tipo de sensor electroquímico que se use.

Además, la celda consta de dos o tres electrodos que se sumergen en un medio líquido y se conectan a un potenciostato o galvanostato que se encarga de proporcionar una diferencia de potencial constante.

Comparados con otros tipos de sensores como ópticos, térmicos o piezoeléctricos, son atractivos debido a que presentan diversas ventajas como: una fabricación sencilla y económica, una buena sensibilidad, robustez, amplio intervalo de linealidad, tiempos cortos de respuesta y fácil miniaturización permitiendo el desarrollo de dispositivos portátiles [26].

Los electrodos están hechos de un metal conductor inerte o de algún metal recubierto con carbono, también están diseñados especialmente con una alta área superficial para que reaccione una mayor cantidad del analito en el estudio y por lo tanto se manifieste una señal medible más intensa, además de que tienen la ventaja de poder modificarse para que aceleren su velocidad de reacción y tengan una vida útil más larga. Los tres diferentes electrodos conforman este sistema electroquímico son:

- **Electrodo de trabajo** (*Working Electrode, WE*): Es el encargado de las reacciones específicas o de interés, sobre él se aplica un potencial o corriente definida.
- **Contraelectrodo o electrodo auxiliar** (*Auxiliary Electrode, AE*): Es el responsable de medir la señal eléctrica y de cerrar el circuito de la celda, por lo que sólo se usa cuando se trabaja con circuito cerrado.
- **Electrodo de referencia** (*Reference Electrode, RE*): Su función es medir y corregir los potenciales electroquímicos generados por cada electrodo y el electrolito; mejora la operación al corregir el error introducido por una polarización del electrodo de trabajo.

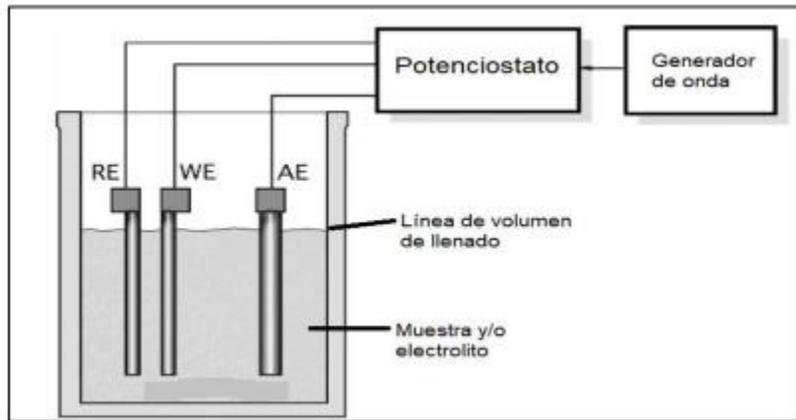


Figura 7. Conformación de un sensor electroquímico de tres electrodos.

2.5 Tipos de sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos se clasifican dependiendo del tipo de técnica electroquímica o señal que utilizan para cuantificar y obtener información del analito. Se clasifican en potenciométricos, conductimétricos y amperométricos.

2.5.1 Sensores potenciométricos

En este tipo de sensores se establece un equilibrio en la interfase del sensor y se mide el potencial del electrodo o de una membrana con respecto a un electrodo de referencia (un electrodo de potencial constante). El potencial así medido proporciona información acerca de la composición de una muestra.

Existen tres tipos principales de sensores potenciométricos: los electrodos selectivos de iones (ion-selective electrodes, ISE), los electrodos de alambre recubierto (coated wire electrodes, CWE) y los transistores de efecto de campo (field effect transistors, FET) [27].

2.5.2 Sensores conductimétricos

Los sensores conductimétricos involucran la medida de la conductividad a una serie de frecuencias. En estos sensores la conductancia eléctrica de una película o en el seno de un material se ve afectada por la presencia del analito. Presenta una configuración sencilla y no necesita un electrodo de referencia.

Típicamente se emplea una corriente continua para obtener y registrar medidas de resistividad, aunque también se puede utilizar una corriente alterna para obtener medidas de impedancia, que sirven para caracterizar líquidos o superficies de

electrodos modificados. Dentro de los sensores conductimétricos más utilizados son aquellos que se basan en polímeros y óxidos metálicos [28].

2.5.3 Sensores amperométricos

Los sensores amperométricos utilizan el potencial medido entre un electrodo de trabajo (electrodo en cuya interfase se lleva a cabo la reacción de interés) y otro de referencia, lo que provoca la oxidación o reducción de una especie electroactiva y se mide la corriente resultante de esta reacción. El principio de operación de los dispositivos amperométricos es la transferencia de electrones al analito o de éste al electrodo de trabajo a un potencial dado.

La instrumentación básica para la operación de estos sensores requiere de un equipo que controla el potencial (potenciostato) y de un sistema que consta de tres electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia (p. ej. Ag/AgCl, Hg/Hg₂Cl₂) y un material conductor inerte (platino o grafito), que sirve de electrodo auxiliar. Estos electrodos se encuentran inmersos en una solución que contiene un electrolito soporte que mantiene la fuerza iónica constante y disminuye la resistencia de la solución.

El éxito en el desempeño de los sensores amperométricos depende principalmente del material que constituye al electrodo de trabajo [29].

2.6 Modificación de electrodos

Actualmente es posible emplear una gran variedad de materiales para la fabricación de electrodos. Entre los más empleados se encuentran a los metales, óxidos de metales, carbono y polímeros, aunque estos últimos son menos utilizados.

Los electrodos en sí mismos carecen de selectividad, aun cuando permiten determinar ciertos analitos de manera sensible. Por lo que, con el fin de brindarles selectividad, se comenzaron a llevar a cabo investigaciones sobre los electrodos químicamente modificados a partir de los años 70s.

Para conseguir un electrodo adecuado para una función determinada se realiza la modificación de su superficie, por lo que sus características y la respuesta electroquímica que presentan dependerá de esta modificación. Con esta modificación se busca que los sensores tengan mayor selectividad, se eviten efectos de envenenamiento del electrodo, permitan una preconcentración del analito y le proporcionen propiedades electrocatalíticas. En consecuencia, el material modificador se elige con el objetivo de que sea selectivo a un determinado analito o que en reacciones que ocurren de manera lenta actúe como mediador.

Los electrodos modificados químicamente permiten alcanzar cinéticas de transferencia de carga entre el analito y la superficie del electrodo más rápidas y mostrar mejores propiedades analíticas como: sensibilidad, selectividad y estabilidad [26].

El electrodo químicamente modificado (CME) se encuentra acoplado a un transductor, que convierte su interacción con el analito en una señal electroquímica medible. Una de las ventajas de los CME es que requieren el uso de una cantidad mínima de reactivos para el análisis. Otra ventaja es la reducción de la interferencia que proporciona una mejor selectividad del análisis [30].

2.6.1 Modificación de electrodos con nanoestructuras de carbono

A partir de 1958 se iniciaron las investigaciones de electrodos basados en carbono, actualmente los nanomateriales de carbono (CNMs) por su bajo costo, gran área superficial, alta actividad electroquímica y buena biocompatibilidad son ampliamente utilizados en los sensores electroquímicos.

Hoy en día se han detectado con éxito diversos analitos como: neuroquímicos/biomarcadores (dopamina, ácido ascórbico, peróxido de hidrógeno, proteínas y ADN), contaminantes ambientales (metales pesados, contaminantes orgánicos persistentes y contaminantes gaseosos), incluso en las complicadas condiciones de monitorización in vivo y en tiempo real [30].

Estos nanomateriales sensores de carbono pueden clasificarse principalmente en nanopartículas de dimensión cero (0-D), nanotubos/nanofibras de dimensión uno (1-D), grafeno en capas (2-D)/película de diamante y estructuras porosas de dimensión tres (3-D).

2.6.2 Modificación de electrodo por el método de *drop-casting*

La modificación por goteo (*drop-casting*) es uno de los métodos más rápidos y sencillos para construir electrodos modificados (Figura 8). Debido a la buena dispersión de las CNP en el agua, se forman películas estables dejando caer la suspensión de CNP sobre la superficie de los electrodos desnudos. Este método es una técnica viable para los electrodos carbonosos, como el electrodo de carbono vítreo (GCE), debido a las fuertes interacciones π - π entre la superficie del electrodo y las CNP o incluso los compuestos de CNP con otros nanomateriales de carbono (como los CNT y el grafeno).

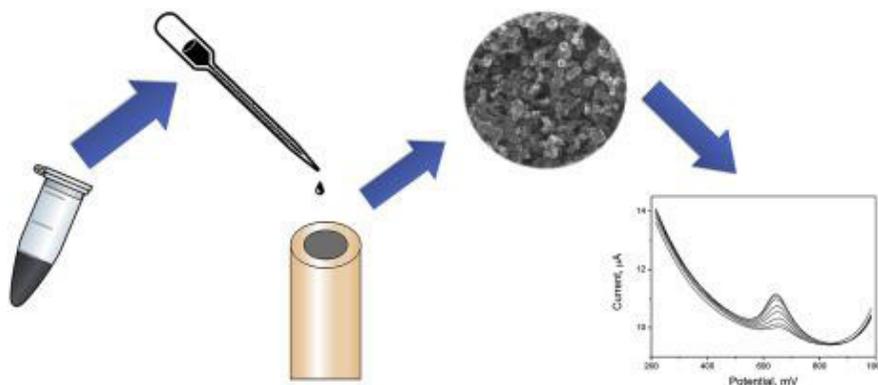


Figura 8. Representación de modificación por goteo (drop-casting) [33].

2.7 Detección electroquímica de dopamina

2.7.1 Dopamina

La dopamina (DA) o 3,4-dihidroxifenetilamina es un neurotransmisor producido en las glándulas suprarrenales y el cerebro que forma parte de la familia de las catecolaminas, es considerado un elemento vital en el sistema nervioso central ya que está involucrada en diversos mecanismos neurológicos muy importantes. Funciona como un mensajero químico o neurotransmisor, es decir, permite la transmisión de señales entre las neuronas, controlando así las respuestas mentales, emocionales y motoras [34]. La estructura química de la dopamina se muestra en la Figura 9, se encuentra conformada por un anillo aromático, dos grupos hidroxilos y un grupo amino.

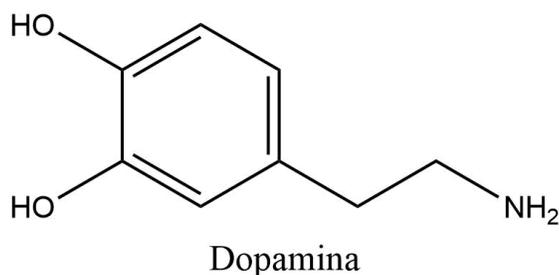


Figura 9. Estructura química de la dopamina (3,4-dihidroxifeniletilamina).

La DA es un neurotransmisor sumamente importante y esencial para un adecuado funcionamiento intelectual, físico y emocional. Es vital porque permite que las neuronas se puedan comunicar entre sí, de lo contrario, la transmisión de información y por lo tanto la vida sería imposible. La DA también puede relacionarse con el sistema del cerebro, participando en experiencias como la alimentación, el sueño y el humor.

Bajos niveles de este neurotransmisor se relacionan con enfermedades como el Parkinson o déficit de atención e hiperactividad. Por otro lado, altos niveles de ésta

están relacionados con psicosis y esquizofrenia [35]. De ahí que la mayoría de los fármacos antipsicóticos estén diseñados para bloquear la función de la DA.

La concentración normal de dopamina en el suero y la sangre humanos es de 10^{-6} ~ 10^{-9} M [36]. Una concentración demasiado alta o baja de DA es perjudicial para la salud humana. Dado que la concentración de dopamina está estrechamente relacionada con el diagnóstico de enfermedades clínicas y el tratamiento farmacológico, la determinación rápida y precisa de la dopamina es extremadamente importante para las comunidades médica y biológica.

Por lo tanto, las técnicas utilizadas para la determinación de la concentración de neurotransmisores tienen que ser muy sensibles y selectivas, lo que suele requerir volúmenes relativamente grandes de sangre o de líquido cefalorraquídeo, o deben ser muy invasivas para analizar el neurotransmisor directamente desde el lugar de activación, ya sea el cerebro o el hígado.

En comparación con otras técnicas para medir el DA, como la fluorescencia [37], el método enzimático [38], la cromatografía [39], etc., que suelen ser largos y costosos o requieren un gran volumen de material de ensayo; los sensores electroquímicos son relativamente rápidos, sensibles y de bajo costo, y se han convertido en un punto de interés para la investigación. Algunos nanomateriales, como las nanopartículas (NPs) de Au [40], las NPs de Ag [41], las NPs de ZnO [42], las NPs de CuO [43], las NPs de CoO [44], las NPs de Co₃O₄ [45], las NPs de Fe₃O₄ [46], las NPs de NiO [47], etc., se han utilizado generalmente para construir sensores debido a su alta reactividad superficial y a la coordinación incompleta de los átomos de la superficie.

El método de análisis electroquímico ha sido profundamente investigado, debido a las ventajas de bajo coste, alta sensibilidad y detección en tiempo real [48]. Sin embargo, existen algunas limitaciones en cuanto a la capacidad de transferencia de electrones, la sensibilidad y la selectividad cuando se utilizan los electrodos tradicionales de carbono vítreo (GCE) o los electrodos de pasta de carbono (CPE) para construir biosensores electroquímicos [49,50]. La riqueza de diferentes agentes interferentes, como el ácido ascórbico (AA) o el ácido úrico (UA), en los líquidos corporales, combinada con la bajísima concentración de neurotransmisores, hace necesaria la modificación de la superficie del electrodo de trabajo.

Por lo tanto, los nanomateriales se utilizan actualmente como modificadores para mejorar el rendimiento electroquímico de los electrodos de trabajo, en los que los materiales de carbono han sido ampliamente utilizados debido a su baja toxicidad, alta conductividad eléctrica y la capacidad de mejorar la actividad electroquímica de los electrodos [51].

2.7.2 Sensores electroquímicos modificados con nanoestructuras de carbono para la detección de dopamina

Diversos reportes [52] confirmaron que los materiales de carbono, como el óxido de grafeno reducido [52], los nanotubos de carbono de pared múltiple [53] y los puntos cuánticos de carbono, mostraron un buen rendimiento en la construcción de sensores de dopamina [54].

En los últimos años, las nanoesferas de carbono (CS) han atraído cada vez más atención debido al método de síntesis sencillo y de bajo costo, así como a la gran superficie que proporciona sitios activos y a la significativa conductividad eléctrica [55,56].

Zhou et al. [57] modificaron un electrodo de carbono vítreo (GCE) con materiales microestructurados de carbono poroso, esferas de carbono de doble carcasa (CS) con un tamaño de 480 nm. Este electrodo modificado mostró una alta selectividad y buena actividad electroquímica hacia la DA, la serotonina y el ácido ascórbico. Con un intervalo de detección de DA de $20 \mu\text{M} \sim 150 \mu\text{M}$ y un límite de detección LOD de $0.2 \mu\text{M}$.

No obstante, hay pocos informes sobre el uso directo de materiales de carbono, es decir, sin otros modificadores para la determinación simultánea de estas tres especies. Existen estudios sobre los GCEs modificados con nanotubos de carbono, los electrodos de grafito intercalados con nanotubos de carbono, los electrodos de grafito reforzados con carbono, el electrodo de grafito pirolítico de borde, y la nanofibra de carbono, han sido empleados como metodología electroanalítica simple para la determinación simultánea de dopamina, serotonina y ácido ascórbico.

De acuerdo con informes relacionados, hubo deficiencias destacadas cuando las nanoesferas de carbono se utilizaron para modificar el electrodo y se aplicaron para detectar DA, como el límite de detección insatisfactorio y la baja sensibilidad, que se debe a la baja selectividad de los materiales de carbono para la molécula objetivo. Para mejorar aún más las propiedades electroquímicas y la actividad electrocatalítica de los materiales de carbono, se suele utilizar la modificación química [58], el dopaje con metales preciosos [59,60] y otros materiales compuestos [61-63] para modificar los materiales de carbono.

Empleando grafeno como material modificador del electrodo de trabajo se ha reportado un LOD de $2.56 \mu\text{M}$ [64], utilizando nanotubos de carbono se ha obtenido un LOD de $15.7 \mu\text{M}$ [65], y nanofibras de carbono con un LOD de $1.01 \mu\text{M}$ [66]. Sin embargo, los materiales anteriores suelen presentar algunas deficiencias, como un proceso de síntesis complicado y un coste elevado, que limitan en gran medida su aplicación práctica.

2.8 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas permiten el estudio de reacción que se llevan a cabo entre la interfaz del electrodo y electrolito soporte que es un conductor iónico.

Una perturbación externa es aplicada para generar los procesos de reacción entre el electrodo y el electrolito soporte, como consecuencia de ella se produce una transferencia de electrones en esa interfaz. La magnitud de la respuesta electroquímica se ve influenciada por la perturbación aplicada y el tiempo en que ésta se mantiene. En función del tipo de perturbación aplicada será el tipo de respuesta e información que se obtendrá. Si se aplica una diferencia de potencial se obtendrá una corriente como respuesta, mientras que si se aplica una corriente constante la respuesta se expresará por un cambio de potencial en la interfaz del electrodo y electrolito soporte.

El origen de la corriente medida por el electrodo de trabajo es ocasionada por fenómenos faradaicos que consisten en procesos redox que experimentan las moléculas al aplicarles un potencial electroquímico, o por fenómenos capacitivos en los que se genera una migración de iones para compensar cargas fijas en la superficie del electrodo [67,68].

2.8.1 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica es una de las técnicas electroquímicas más empleadas por su facilidad operacional y ordinariamente es el primer experimento que se realiza en un estudio electroquímico para obtener información cualitativa sobre un sistema redox desconocido [69].

Esta técnica se utiliza con mucha frecuencia porque ofrece una gran cantidad de información experimental y conocimientos sobre los detalles cinéticos y termodinámicos de los procesos redox.

Es un método potenciodinámico en el que se aplica una perturbación lineal de potencial en función del tiempo. Un potencial inicial (E_i) es aplicado hasta un potencial final (E_f), el cual puede ser igual o diferente a (E_i). Así, el potencial del electrodo de trabajo varía de manera lineal a una velocidad constante, velocidad de barrido, que es la pendiente de la curva de potencial contra tiempo. Se produce entonces una corriente que corresponde a la especie electroactiva que se encuentra en solución como respuesta a dicha perturbación. La corriente se registra en función del potencial aplicado y este registro se denomina voltamperograma cíclico (Figura 10).

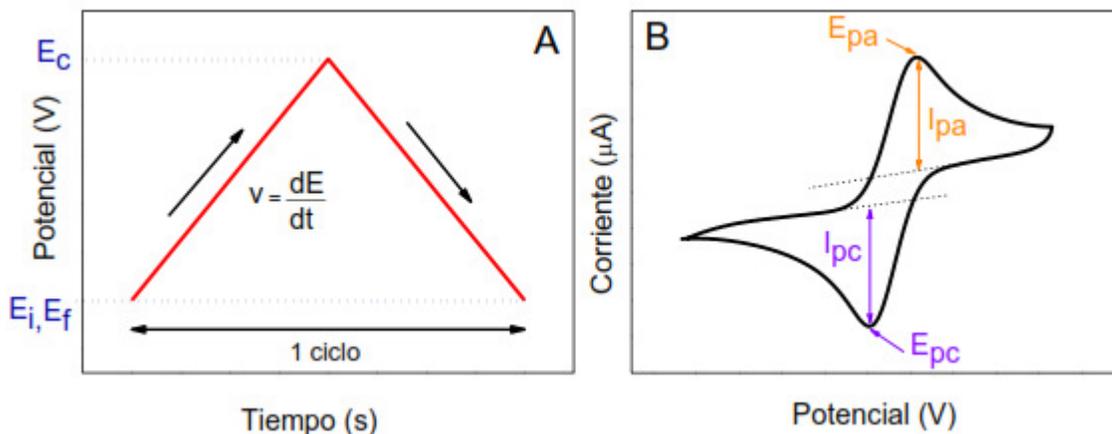


Figura 10. a) Perturbación de potencial aplicado. b) Voltamperograma cíclico [69].

Los potenciales en los que ocurre la inversión se denominan potenciales de inversión o potenciales de cambio que siendo una vez elegidos para aplicarlos en algún experimento es en dicho intervalo donde tienen lugar los procesos de oxidación y reducción controlados por difusión de uno o varios analitos, y dependiendo de la composición de la muestra en análisis será la dirección en la que se produce el barrido del potencial. Si en los potenciales elegidos no se producen las reacciones redox, se amplían los valores de estos para que ocurran.

Una propiedad importante de la voltametría cíclica es la reversibilidad o irreversibilidad de las reacciones redox, por un lado, es reversible cuando se ejecuta el barrido inverso del potencial y existe un desplazamiento mediante las posiciones de equilibrio, reduciendo el producto de la electrólisis y se volviéndose a producir el componente inicial; la velocidad de transferencia de electrones es más rápida que la velocidad de transporte de masa y la concentración de las especies en solución está siempre determinada por la ecuación de Nernst. En cuanto a la irreversibilidad se trata de un sistema de transferencia de electrones que no logra mantener el equilibrio en el electrodo, la forma del voltamograma cíclico cambia y la velocidad de transferencia de masa es mayor a la de transferencia de electrones.

Los sistemas que presentan un comportamiento intermedio se clasifican como casi-reversibles. En este tipo de sistemas la corriente está controlada tanto por la velocidad de transferencia de electrones como por el transporte de masa.

Los picos en el voltamograma representan los puntos de oxidación-reducción de la muestra que se está analizando. Cuando se producen intensidades positivas el pico corresponde con la oxidación, por otro lado, cuando se originan intensidades negativas el pico es de reducción [69].

2.8.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica no destructiva al trabajarse en condiciones de equilibrio, permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos, además de ser muy sensible a ligeros cambios en el sistema.

En esta técnica una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable (corriente alterna) se aplica al material a analizar y se registra la respuesta de corriente en una celda electroquímica. La impedancia está definida como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida.

En la mayoría de los materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado de manera que se relaciona con las propiedades de dichos materiales. Esto es debido a la estructura física que exhibe el material, a los procesos electroquímicos que se lleven a cabo o a una combinación de ambos. En consecuencia, si se realiza una medida de impedancias en un rango apropiado de frecuencias, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. Se puede obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material a analizar (Z) con base en las mediciones de desfase y amplitud de la respuesta.

La corriente resultante muestra la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase (Ecuación 1).

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \varphi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \quad (1)$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase. De manera que la impedancia se puede expresar en función de una magnitud Z_0 y un desfase φ .

Se puede representar la impedancia tanto en coordenadas cartesianas como polares, al tratarse de un número complejo. De la parte real Z' se puede deducir la conductancia (G) y de la parte imaginaria (Z'') la capacitancia (C). Mediante las siguientes expresiones es posible observar la relación entre la forma polar y la forma cartesiana [70]:

$$Z = a \cdot \cos(\Phi) + b \cdot \text{sen}(\Phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (2)$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{b}{a} \right) \quad (4)$$

Gráficamente los resultados de impedancia obtenidos, a partir de EIS se pueden representar de la siguiente manera:

- 1) **Diagrama de Nyquist:** Se representa la parte imaginaria ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Este es el diagrama más utilizado y se obtiene información de ellos según la forma que adoptan los espectros.

- 2) **Diagramas de Bode:** Están representados por el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log\omega$). A partir de estos diagramas se obtiene información enfocada en el comportamiento en base a la frecuencia.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los métodos que se han empleado para obtener nanoestructuras de carbono como: pirólisis, depositación química en fase vapor, método sol-gel, entre otros, presentan ciertas desventajas como: alto costo y uso de equipos especiales. La síntesis electroquímica surge como una alternativa de síntesis más rápida y de un menor costo en el que se emplean soluciones acuosas. Sin embargo, es una metodología que actualmente es poco investigada. Por lo que en este trabajo basado en reportes previos [23], [24] y [71], se estudió la influencia de parámetros como voltaje, distancia entre electrodos, composición del electrolito soporte, temperatura, influencia del material del cátodo y pureza del ánodo en las propiedades como tamaño y forma en el material obtenido.

Se estudió también la posible aplicación de estos materiales sintetizados en un sensor electroquímico con el que se detecte dopamina, dada la creciente demanda de métodos de análisis con mejores propiedades analíticas, rápidos y económicos. La detección de este neurotransmisor es muy importante ya que es vital para que las neuronas se puedan comunicar entre ellas, dado que tanto su exceso como su deficiencia se relacionan con enfermedades mentales y neurológicas como la esquizofrenia o el Parkinson.

JUSTIFICACIÓN

La síntesis electroquímica es considerada dentro de los métodos de química húmeda, sin embargo, recientemente también se encuentra dentro de los llamados métodos verdes, debido a que el agente reductor empleado es la corriente eléctrica y con ello se reduce la cantidad de reactivos que intervienen en el proceso. Las nanoestructuras de carbono obtenidas por esta ruta, por su carácter conductor, y otras propiedades como el área, solubilidad, porosidad, entre otras, se emplearán en el desarrollo de sensores para la detección de trazas de moléculas biológicas como neurotransmisores, en este caso, para la detección electroquímica de dopamina (DA). Lo anterior es importante, ya que una concentración demasiado alta o baja de DA es perjudicial para la salud humana. Dado que la concentración de dopamina está estrechamente relacionada con el diagnóstico de enfermedades clínicas y el tratamiento farmacológico, la determinación rápida y precisa de la dopamina es extremadamente importante para las comunidades médica y biológica.

HIPÓTESIS

Los parámetros como voltaje, distancia entre electrodos, composición del electrolito soporte, temperatura, material del cátodo y pureza del ánodo tendrán una influencia en el tamaño y forma de las nanoestructuras de carbono empleando la síntesis electroquímica. Y estas nanoestructuras por sus propiedades de solubilidad y carácter conductor podrán tener una aplicación para detectar dopamina.

OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia de los parámetros en la síntesis electroquímica (voltaje, distancia entre electrodos, composición del electrolito soporte, temperatura, material del cátodo y pureza del ánodo) en el tamaño y forma de las nanoestructuras de carbono, para su aplicación en el desarrollo de un sensor amperométrico para la detección de dopamina.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar los parámetros que influyen en la síntesis electroquímica de nanoestructuras de carbono
- Caracterizar los materiales resultantes mediante técnicas de espectroscopía, microscopía, difracción y electroquímicas.
- Investigar las propiedades y aplicaciones de las nanoestructuras resultantes. Particularmente, para el desarrollo del sensor electroquímico.
- Evaluar las actividades electroquímicas del sensor para la detección de dopamina mediante técnicas voltamperométricas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3. METODOLOGÍA

3.1 Síntesis Electroquímica

De manera general, la síntesis electroquímica (E-Q) consiste en la aplicación de la corriente eléctrica al sistema de dos electrodos, uno de los cuales está compuesto del material del interés, sumergidos en el electrolito soporte. Al pasar la corriente eléctrica, el electrodo de interés empieza a descomponerse, dando lugar a las nanopartículas. El método fue ampliamente investigado para la producción de las partículas metálicas, debido a su conductividad y, en algunos casos, fácil oxidoreducción.

Existen varios parámetros que tienen que ser controlados durante la síntesis E-Q como: el grado de la pureza del material a descomponer, distancia entre electrodos, la composición y la concentración del electrolito soporte y la temperatura de la solución, entre otros. La influencia de estos parámetros sobre los materiales resultantes ha sido investigada en diversos trabajos.

3.2 Condiciones de Síntesis Electroquímica

Se tomaron como referencia las condiciones de la síntesis E-Q de Kashina et al. [24], y de [19], [85] con ciertas modificaciones.

De manera general, dos electrodos (ánodo y cátodo) fueron sumergidos en una solución de electrolito soporte y se conectaron a una fuente de poder de corriente directa (Steren, DC Power Supply) que suministró un potencial constante durante 1 hora. En la Figura 11 se muestra el sistema que se empleó.

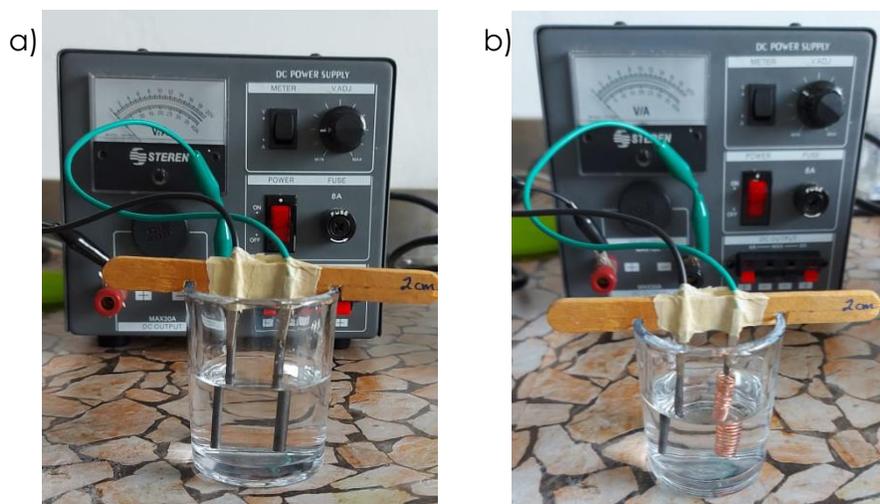


Figura 11. Sistema de la síntesis E-Q de nanoestructuras de carbono. a) Ánodo: Grafito/ Cátodo: Grafito. b) Ánodo: Grafito/ Cátodo: cobre.

En la síntesis se estudió la influencia de parámetros como voltaje, distancia entre electrodos, temperatura, así como la influencia del material del cátodo y pureza del ánodo en las propiedades finales del material como tamaño.

Como material de cátodo se empleó un metal conductor (alambre de cobre), y como ánodo, una barra o mina de grafito convencional y una varilla de grafito puro, 99.9995 % (Marca Alfa Aesar).

Como electrólito soporte se utilizó: KNO_3 (KEM, México) 3M y perclorato de tetrabutilamonio PTBA (Sigma Aldrich) 0.1M en acetonitrilo. La temperatura del electrolito soporte fueron de 25 y 80 °C. La distancia entre electrodos fue de 1, 2 y 4 cm respectivamente.

El potencial constante fue de 5V y 10 V, al aplicar este potencial el ánodo comenzó a descomponerse, dando lugar al precipitado de color negro. El precipitado fue recuperado, lavado con agua y etanol, secado y almacenado para su posterior caracterización. En la Figura 12 se muestra un diagrama con los parámetros y niveles evaluados.

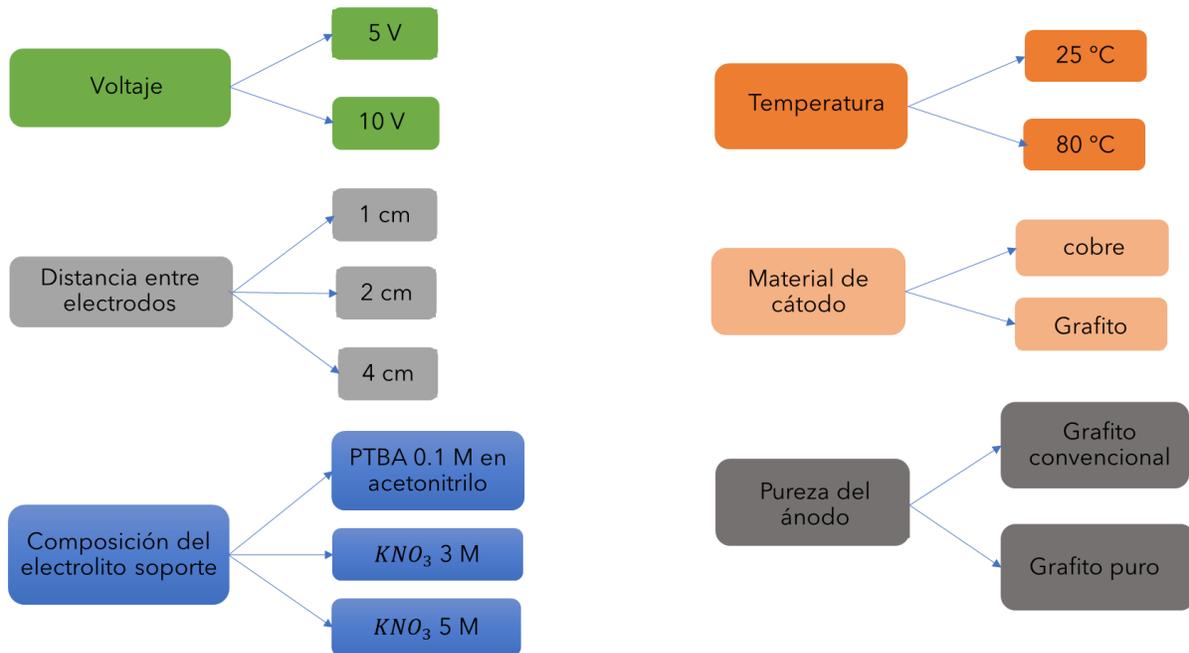


Figura 12. Esquema de parámetros de la síntesis electroquímica y los diferentes niveles a evaluar.

A continuación, en la Tabla 3 se presentan las condiciones que se variaron para cada experimento planteado de síntesis electroquímica.

Tabla 3. Condiciones de la síntesis electroquímica.

Experimento	Electrolito soporte	Voltaje (V)	Distancia entre electrodos (cm)	Temperatura (°C)	Material Cátodo	Material Ánodo
A-PTBA-5V-2	PTBA 0.1 M	5	2	25	cobre	GC
B-PTBA-5V-2	PTBA 0.1 M	5	2	25	cobre	GC
C-PTBA-10V-2-Cu	PTBA 0.1 M	10	2	25	cobre	GC
D-PTBA-10V-2	PTBA 0.1 M al 10 % (v/v) de etilenglicol	10	2	25	cobre	GC
E-PTBA-10V-1	PTBA 0.1 M	10	1	25	cobre	GC
F-PTBA-10V-4	PTBA 0.1 M	10	4	25	cobre	GC
G-PTBA-10V-1	PTBA 0.1 M	10	1	25	cobre	GC
H-PTBA-10V-2	PTBA 0.1 M al 10 % (v/v) de etilenglicol	10	2	25	cobre	GC
K-GP-PTBA-10V-2-Cu	PTBA 0.1 M	10	2	25	cobre	GP
L-PTBA-10V-4-Cu	PTBA 0.1 M	10	4	25	cobre	GP
M-PTBA-10V-1-Cu	PTBA 0.1 M	10	1	25	cobre	GP
N-KNO₃5M-10V-2-80-Cu	<i>KNO₃</i> 5 M	10	2	80	cobre	GP
O-KNO₃5M-10V-2-80-GP	<i>KNO₃</i> 5 M	10	2	80	GP	GP
P-KNO₃3M-5V-2-Cu	<i>KNO₃</i> 3 M	5	2	25	cobre	GP
Q-KNO₃3M-5V-2-GP	<i>KNO₃</i> 3 M	5	2	25	GP	GP
R-KNO₃3M-5V-4-Cu	<i>KNO₃</i> 3 M	5	4	25	cobre	GP
S-KNO₃3M-5V-4-GP	<i>KNO₃</i> 3 M	5	4	25	GP	GP
Q₂-KNO₃3M-5V-2-GP	<i>KNO₃</i> 3 M	5	2	25	GP	GP
Q₃-KNO₃3M-5V-2-GP	<i>KNO₃</i> 3 M	5	2	25	GP	GP

GC: Mina de grafito comercial (d=5.6 mm) Marca CRETACOLOR Graphite 6B; GP: Varilla de grafito puro, 99.9995 %; Marca Alfa Aesar (d=3.05 mm).

3.3 Reproducibilidad de la síntesis electroquímica

Con la finalidad de evaluar la reproducibilidad de la síntesis electroquímica se realizaron dos síntesis bajo las mismas condiciones del material Q-KNO₃3M-5V-2-GP, estos materiales se nombraron como Q₂ y Q₃.

3.4 Caracterización de los materiales

3.4.1 Dispersión de luz dinámica (DLS)

La técnica de dispersión de luz dinámica (DLS, del inglés Dynamic Light Scattering) se realizó en el equipo Malvern Zetasizer Nano Series. Para aplicar esta técnica se dispersó 1 mg de material sintetizado en 1 mL de agua de destilada y se sometió a 2 h de sonicación.

3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizó en el equipo JEOL JSM-6010PLUS/LA (Japón). La muestra se trabaja sin pretratamiento, el polvo se colocó sobre una cinta conductora de grafito doble cara.

3.4.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Para determinar la presencia de los grupos funcionales, se empleó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Las pastillas para el análisis fueron preparadas con KBr anhidro. Los espectros FT-IR fueron obtenidos con el equipo Spectrum 100 FT-IR Spectrometer (PerkinElmer).

3.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX) con la finalidad de conocer el grado de ordenamiento de los materiales de carbono sintetizados. Se empleó un difractómetro D8 ADVANCE (Bruker). Los difractogramas se hicieron en un intervalo angular 2θ comprendido entre 10° y 80°.

3.4.5 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos con DXR™ Raman Microscope (Thermo Fisher Scientific, USA). Todas las medidas se efectuaron con un láser de excitación con longitud de onda de 633 nm, en un rango de medida de 200 a 3300 cm⁻¹.

3.5 Caracterización electroquímica

3.5.1 Preparación de tintas conductivas

Las tintas conductivas fueron preparadas con cada material por separado de siguiente manera: 1 mg de cada material fue suspendido en 70 μL de isopropanol y fue puesto en un tubo eppendorf en un baño de ultrasonido a temperatura ambiente durante 1h. Posteriormente, a la mezcla se añadieron 7 μL de Nafion® (Sigma Aldrich) y se sonicó durante 1h.

5 μL de tinta fueron depositadas por goteo (drop-casting) sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo (GCE).

3.5.2 Pruebas de caracterización electroquímica.

Todos los experimentos electroquímicos fueron realizados en el potenciostato SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France).

Se realizaron pruebas en tres medios electrolíticos: neutro (buffer de fosfatos, PBS, pH= 7), ácido (HNO_3 0.1 M, pH= 4 y básico (NaOH 0.1 M pH= 13). Se trabajó en una celda electroquímica convencional de tres electrodos (Figura 13), empleando un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl(saturado), como contraelectrodo un alambre de platino (Pt) y como electrodo de trabajo se usó un electrodo de carbón vítreo (GCE) que fue modificado con la tinta catalítica elaborada con cada uno de los materiales sintetizados.

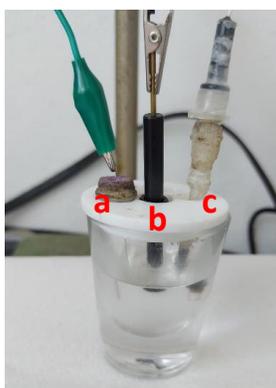


Figura 13. Celda electroquímica de tres electrodos. a) Contraelectrodo, b) Electrodo de trabajo, c) Electrodo de referencia.

3.5.2.1 Voltametría cíclica (VC)

Se empleó la técnica de voltametría cíclica (VC), la cual consiste en la inyección de la corriente eléctrica y detección del potencial, o viceversa. Esta técnica es robusta y versátil ya que permite obtener la primera información acerca del comportamiento electroquímico del material estudiado, tal como su resistencia al paso de la corriente eléctrica y las reacciones de óxido-reducción en su superficie.

Para este estudio de voltametría cíclica se usó una velocidad de barrido de 100 mV/s.

3.5.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es la segunda técnica electroquímica más utilizada, debido a que permite discernir entre la resistencia propia del material y la resistencia al paso de la corriente eléctrica causada por la capa dieléctrica que se forma en la superficie entre material y electrolito. EIS se realizó con un rango frecuencial de 5 mHz-10 kHz y amplitud de 20 μ A.

3.6 Sensor electroquímico para detección de dopamina

Finalmente se aplicaron los materiales sintetizados para la obtención de una tinta uniforme, con la que se modificó la superficie de un electrodo de trabajo convencional de carbono vítreo (GCE), mediante el método de *drop-casting*, que formó parte de un sistema de tres electrodos, el cual se empleó para censar dopamina (DA).

La oxidación electroquímica de la dopamina se presenta en la Figura 14.

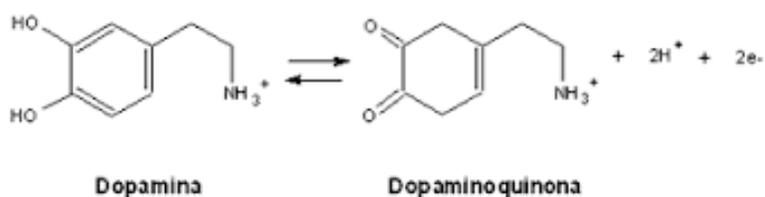


Figura 14. Oxidación electroquímica de la dopamina.

Como se puede ver la dopamina puede ser oxidada electroquímicamente, y por lo tanto los sensores amperométricos o electroquímicos pueden ser utilizados para este propósito.

Las mediciones mediante estos sensores se basan en la lectura de la corriente eléctrica entre el electrodo de trabajo y el de referencia en una celda electroquímica en función de la concentración del analito.

Para evaluar la oxidación de dopamina se empleó la técnica de voltametría cíclica con una velocidad de barrido de 50 mV/s y una ventana de potencial de -2 a 2 V vs. Ag/AgCl/KCl(saturado). El incremento de concentración en la solución de buffer de fosfatos (PBS, pH=7) se realizó partiendo de una solución madre de 0.1 mM de dopamina por adiciones de 10 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 100 μ L, 100 μ L, completando un total de 5 adiciones.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS
Y
DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Síntesis electroquímica

Se probaron varias condiciones de la síntesis electroquímica de acuerdo con la Tabla 5. El precipitado que se formó como resultado de la descomposición electroquímica tenía aspecto de polvo negro.

No todas las condiciones probadas resultaron en la formación del material. No se obtuvo precipitado de los experimentos: A, B, D, H. En los que se empleó como electrolito soporte PTBA 0.1 M en acetonitrilo y PTBA 0.1 M al 10 % (v/v) de etilenglicol y se aplicó un potencial de 5 V. Esto puede deberse a que para lograr la fuerza iónica necesaria para perturbar la estructura del grafito se requiera un mayor potencial, como en el caso de C, E, F, G, K, L y M en el que se empleó PTBA 0.1 M, pero se aplicó un potencial de 10 V.

Empleando KNO_3 3M y KNO_3 5M también se descompuso el electrodo de grafito. Los experimentos N y O presentan las mismas condiciones de síntesis (10 V, 2 cm de distancia entre electrodos, 80 °C y KNO_3 5M y ánodo de grafito puro (99.99995 % Alfa Aesar), solo varía en que en el experimento N se usó un cátodo de cobre y la síntesis fue un poco más rápida que el experimento O, el grafito se disolvió por completo en 8 min. Por lo que la temperatura y voltaje empleado tuvieron influencia en el tiempo de síntesis.

Los experimentos P, Q, R y S se realizaron a temperatura ambiente usando KNO_3 3M, se mantuvo un potencial constante de 5 V y se emplearon varillas de grafito puro, se varió la distancia entre electrodos y el material de cátodo. Cuando se empleó cátodo de cobre la síntesis fue más rápida (32 min) que cuando se usó como cátodo una varilla de grafito (37 min). Esto debido a que al ser el cobre un metal conductor hay una mayor transferencia de electrones, además de que al tener diferentes materiales en cátodo y ánodo la diferencia de potencial es mayor, por lo que se genera un mayor intercambio de electrones que hace que la descomposición del grafito sea más rápida.

Se calculó un % de rendimiento en peso, con base a la masa inicial del ánodo de grafito y la masa final del precipitado seco (Tabla 4).

Los mayores porcentajes de rendimiento se obtuvieron para los materiales sintetizados a partir de grafito puro, que van desde 52% para el material L y 77% para el material Q. Al tener mayor pureza el ánodo, es más conductor y se favorece el proceso de síntesis.

Los otros materiales sintetizados con grafito comercial están hechos con una mezcla de aditivos además del grafito, los cuales pueden influir en que haya una mayor resistencia al paso de la corriente eléctrica y no se favorezca la descomposición del grafito.

En el caso de los materiales Q₂ y Q₃ que se sintetizaron bajo las mismas condiciones que el material Q-KNO₃3M-5V-2-GP, estos obtuvieron un porcentaje de rendimiento en peso muy similar entre sí, de 81% y 83% respectivamente. En base a esto se puede deducir que este método de síntesis es reproducible.

Tabla 4. Condiciones de la síntesis electroquímica y % de rendimiento en peso.

Experimento	Material Cátodo	Material Ánodo	Masa inicial Ánodo (g)	Masa final precipitado (g)	% Rendimiento en peso	Tiempo de síntesis (min)
A-PTBA-5V-2	cobre	GC	0	0	----	----
B-PTBA-5V-2	cobre	GC	0	0	----	----
C-PTBA-10V-2-Cu	cobre	GC	1.894	0.697	36.800	60
D-PTBA-10V-2 al 10 % (v/v) de etilenglicol	cobre	GC	0	0	----	----
E-PTBA-10V-1	cobre	GC	0.274	0.105	38.323	60
F-PTBA-10V-4	cobre	GC	2.02	0.359	17.772	60
G-PTBA-10V-1	cobre	GC	1.936	0.371	19.163	60
H-PTBA-10V-2 al 10 % (v/v) de etilenglicol	cobre	GC	0	0	----	----
K-GP-PTBA-10V-2-Cu	cobre	GP	0.438	0.251	57.306	60
L-PTBA-10V-4-Cu	cobre	GP	0.441	0.232	52.608	60
M-PTBA-10V-1-Cu	cobre	GP	0.438	0.291	66.438	60
N-KNO ₃ 5M-10V-2-80-Cu	cobre	GP	0.439	0.234	53.303	8
O-KNO ₃ 5M-10V-2-80-GP	GP	GP	0.435	0.269	61.839	8
P-KNO ₃ 3M-5V-2-Cu	cobre	GP	0.464	0.314	67.672	32
Q-KNO ₃ 3M-5V-2-GP	GP	GP	0.457	0.362	79.212	37
R-KNO ₃ 3M-5V-4-Cu	cobre	GP	0.461	0.343	74.403	32
S-KNO ₃ 3M-5V-4-GP	GP	GP	0.451	0.350	77.605	37
Q ₂ -KNO ₃ 3M-5V-2-GP	GP	GP	0.454	0.371	81.718	37
Q ₃ -KNO ₃ 3M-5V-2-GP	GP	GP	0.455	0.380	83.516	37

GC: Mina de grafito comercial (d=5.6 mm) Marca CRETACOLOR Graphite 6B; GP: Varilla de grafito puro, 99.9995 %; Marca Alfa Aesar (d=3.05 mm).

4.2 Dispersión de luz dinámica (DLS)

Se empleó la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) para medir el tamaño de partícula y la obtener la distribución de tamaño de partículas. No todos los materiales pudieron dispersarse en agua, tendían a rápidamente aglomerarse y precipitarse, por lo que no pudieron medirse mediante esta técnica.

A continuación, se presentan el tamaño promedio z (d) y la distribución de tamaño obtenido para los materiales N, O, P, Q, R y S.

✓ Material N-KNO₃5M-10V-2-80-Cu:

Tabla 5. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material N.

Tamaño promedio z (d) material N: 679.8 nm		
Pdl: 0.538		
	Tamaño (d. nm)	% Intensidad
Pico 1	558.8	84.9
Pico 2	220.8	15.1

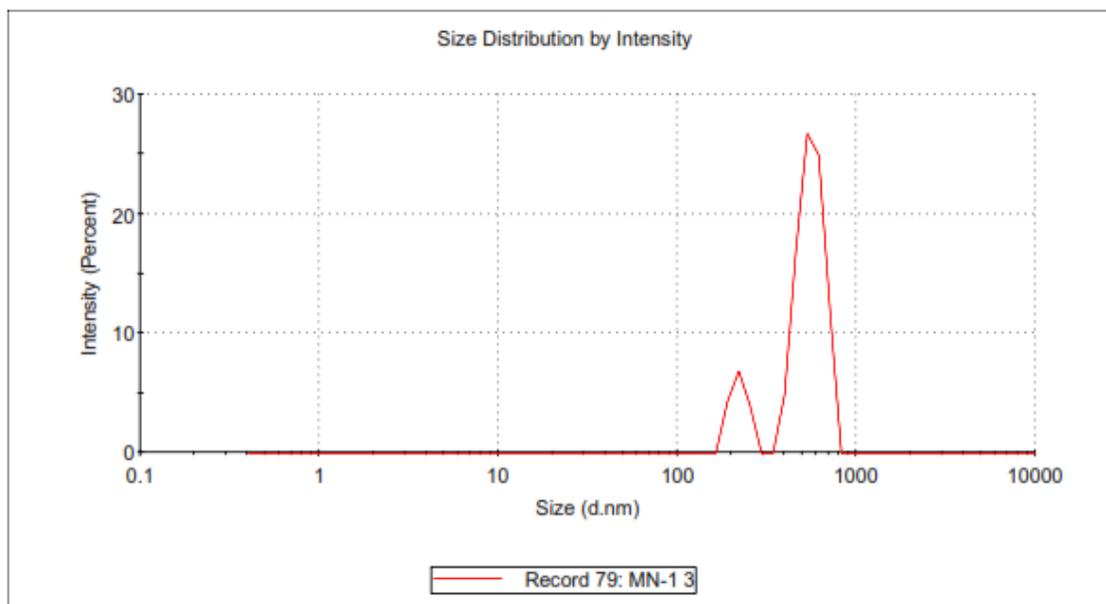


Figura 15. Distribución de tamaño por intensidad para material N.

✓ **Material O-KNO₃5M-10V-2-80-GP:**

Tabla 6. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material O.

Tamaño promedio z (d) material O: 830 nm		
Pdl: 0.462		
	Tamaño (d. nm)	% Intensidad
Pico 1	895.3	79.8
Pico 2	211.0	20.2

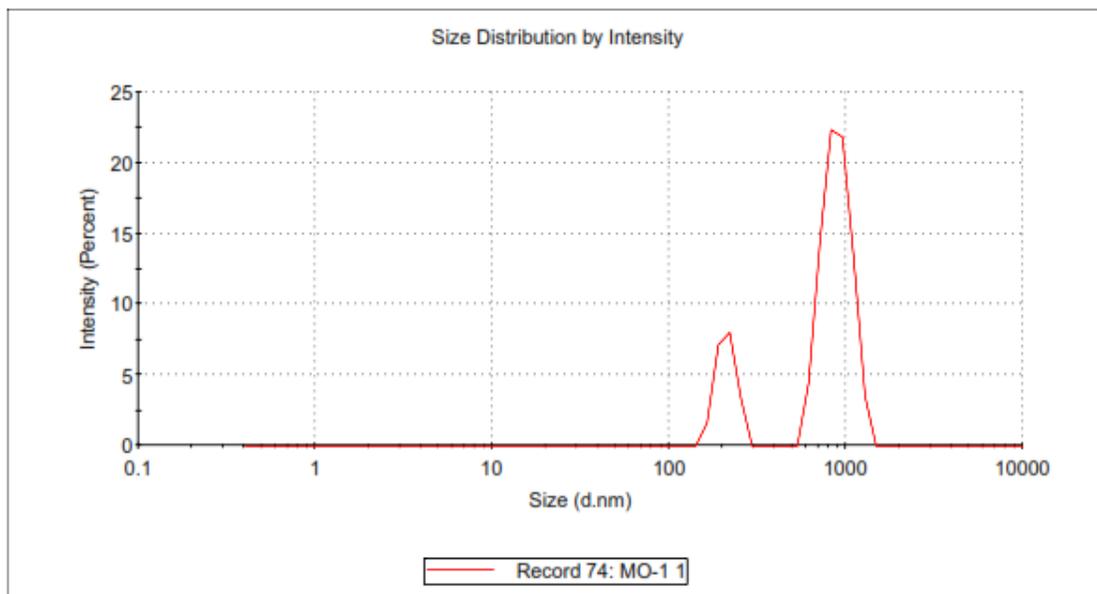


Figura 16. Distribución de tamaño por intensidad para material O.

✓ **Material P-KNO₃3M-5V-2-Cu:**

Tabla 7. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material P.

Tamaño promedio z (d) material P: 547.2 nm		
Pdl: 0.451		
	Tamaño (d. nm)	% Intensidad
Pico 1	525.7	86.5
Pico 2	181.7	13.5

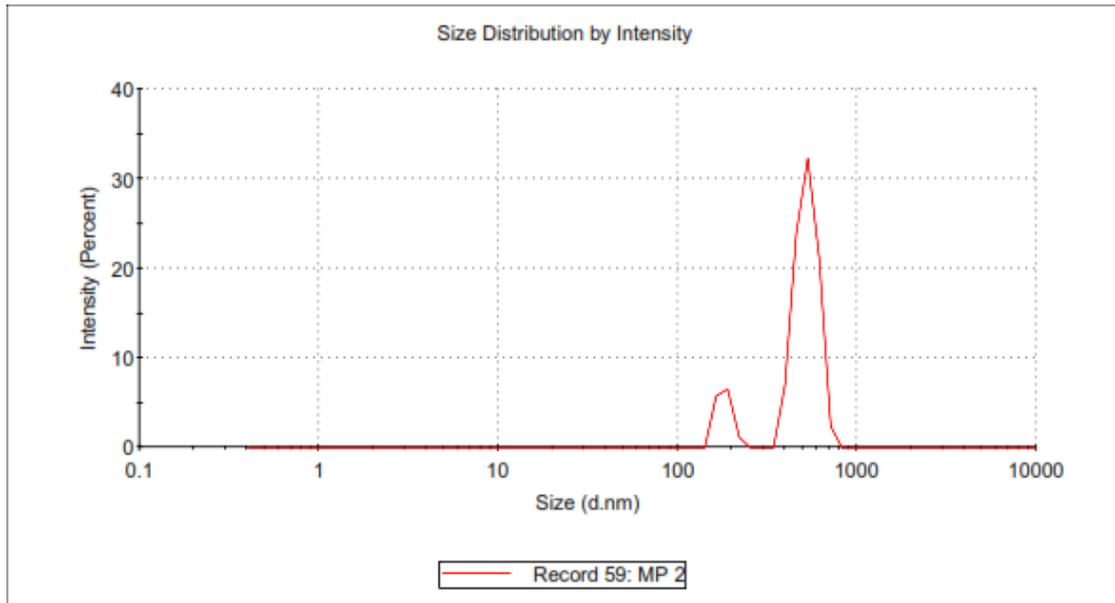


Figura 17. Distribución de tamaño por intensidad para material P.

✓ **Material Q-KNO₃M-5V-2-GP:**

Tabla 8. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material Q.

Tamaño promedio z (d) material Q: 413 nm		
Pdl: 0.315		
	Tamaño (d. nm)	% Intensidad
Pico 1	488.6	94.3
Pico 2	116.1	5.7

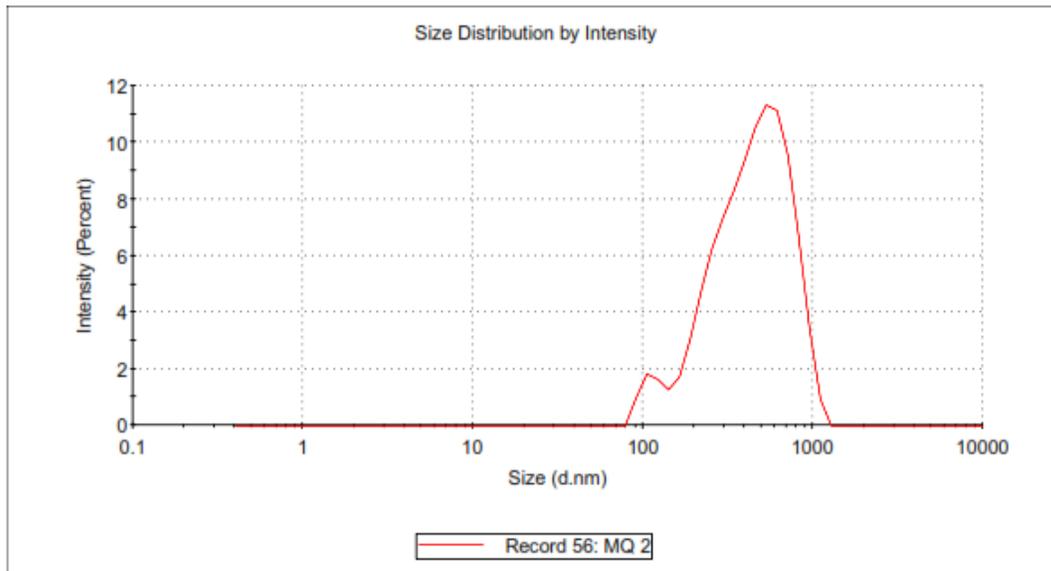


Figura 18. Distribución de tamaño por intensidad para material Q.

✓ **Material R-KNO₃M-5V-4-Cu:**

Tabla 9. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material R.

Tamaño promedio z (d) material R: 575.5 nm		
PdI: 0.504		
	Tamaño (d. nm)	% Intensidad
Pico 1	500.8	88.6
Pico 2	193.4	11.4

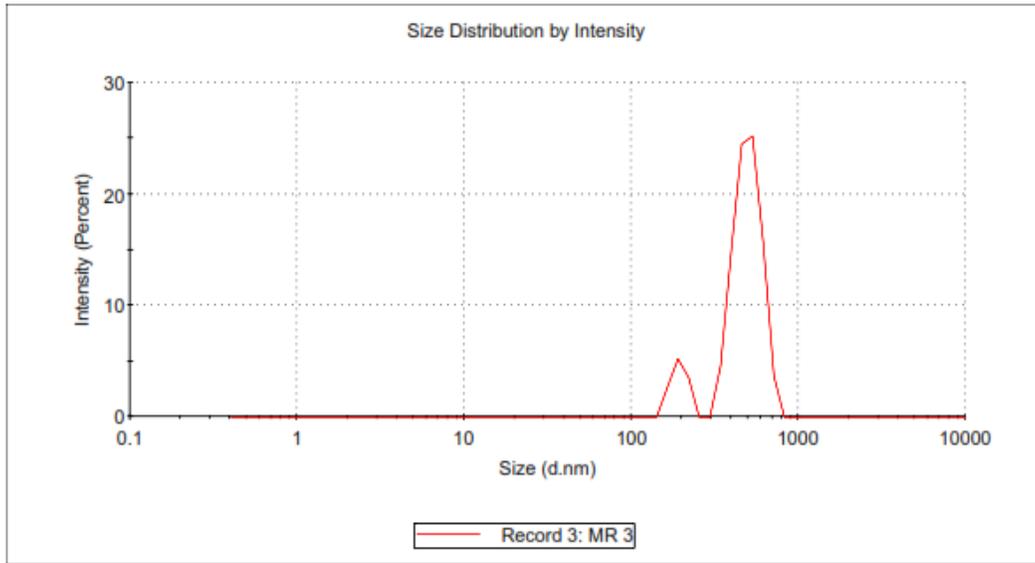


Figura 19. Distribución de tamaño por intensidad para material R.

✓ **Material S-KNO₃3M-5V-4-GP:**

Tabla 10. Diámetro promedio de partícula y distribución de tamaños para material S.

Tamaño promedio z (d) material S: 586.4 nm		
Pdl: 0.477		
	Tamaño (d. nm)	% Intensidad
Pico 1	458.9	100.0

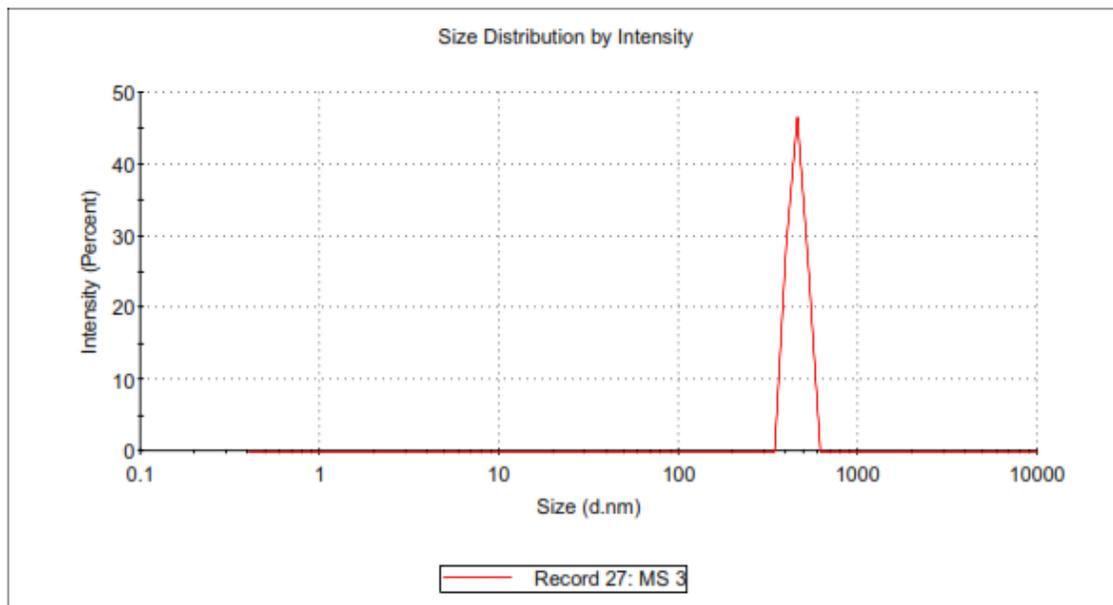


Figura 20. Distribución de tamaño por intensidad para material S.

La dispersión de luz dinámica (DLS) permite obtener el tamaño hidrodinámico de las partículas en dispersión.

El tamaño promedio z empleado en DLS es el parámetro principal y más estable generado por la técnica. Se define como el diámetro de partícula armónico ponderado por intensidad.

En base a las gráficas de distribución de tamaño por intensidad, en todos los materiales a excepción del material S se observan dos picos en los que el mayor porcentaje de intensidad corresponde a tamaños que van desde los 458 nm (material S) a 895 nm (material O), y los picos de menor porcentaje de intensidad corresponden a tamaños de 116 nm (material Q) a 220 nm (material N).

Los menores tamaños de partícula se obtuvieron para los materiales Q con 413 nm y P con 547 nm, en ambos experimentos se usaron las mismas condiciones de síntesis, se empleó KNO_3 3M como electrolito soporte, ánodos de grafito puro, 2 cm de distancia entre electrodos y se les aplicó un potencial de 5 V, la única diferencia es que en P se utilizó un cátodo de cobre y en Q una varilla de grafito puro.

Comparando los experimentos Q-S y P-R en los que se usaron las mismas condiciones y la única variable fue la distancia entre electrodos, que fue de 2 cm para Q y P, y 4 cm para R y S. Resultó que el menor tamaño se obtuvo con 2 cm de distancia.

En base a estos resultados se observa que el material de cátodo y la distancia entre electrodos pudieran tener influencia en el tamaño de partícula. Al emplear un cátodo de un metal como cobre, que es un excelente conductor, se promueve una mayor transferencia de electrones en el sistema y por lo tanto se generarán tamaños de partícula menores. En cuanto al efecto de la distancia entre electrodos, esto puede deberse al hecho de que cuanto mayor sea la distancia entre los electrodos mayor será la contribución de la resistencia del medio y por lo tanto la corriente eléctrica que circula a través del sistema será menor y las partículas resultantes tendrán un tamaño mayor.

Todos los materiales analizados en DLS se sintetizaron a partir de un ánodo de grafito de 99.9995 % de pureza, que al ser una estructura más ordenada y con un menor porcentaje de impurezas se podrían obtener materiales de carbono más pequeños o con una morfología más definida. En cambio, el ánodo de grafito comercial está hecho de una mezcla de grafito, arcilla y agua, que podrían influir en que haya una mayor resistencia al paso de corriente y se obtengan tamaños más grandes o morfologías menos definidas.

Cabe señalar que el tamaño promedio obtenido mediante el análisis en DLS es un tamaño hidrodinámico en dispersión, que considera una esfera que posee el mismo coeficiente de difusión traslacional que el de la partícula que se mide, suponiendo una capa de hidratación que rodea la partícula, por lo que este tamaño pudiera ser superior al obtenido mediante SEM o TEM.

4.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En las Figuras 21-28 se muestran las imágenes SEM con diferentes aumentos para los materiales C, K, Q, P, R, S, N y O.

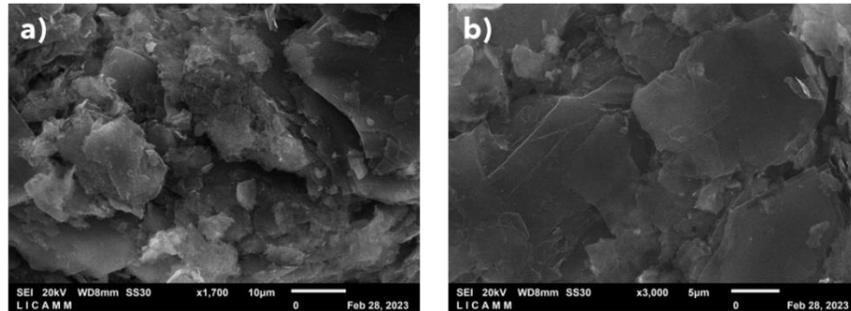


Figura 21. Imágenes SEM obtenidos para material C-PTBA-10V-2. a) Aumento x1700. b) Aumento x 3000.

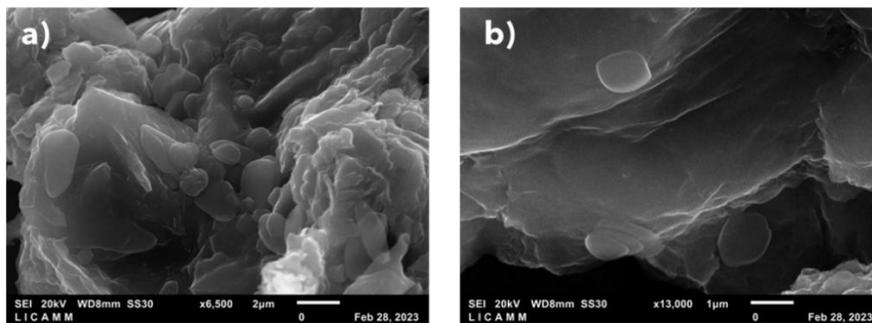


Figura 22. Imágenes SEM obtenidos para material K-PTBA-10V-2-Cu. a) Aumento x6500. b) Aumento x 13000.

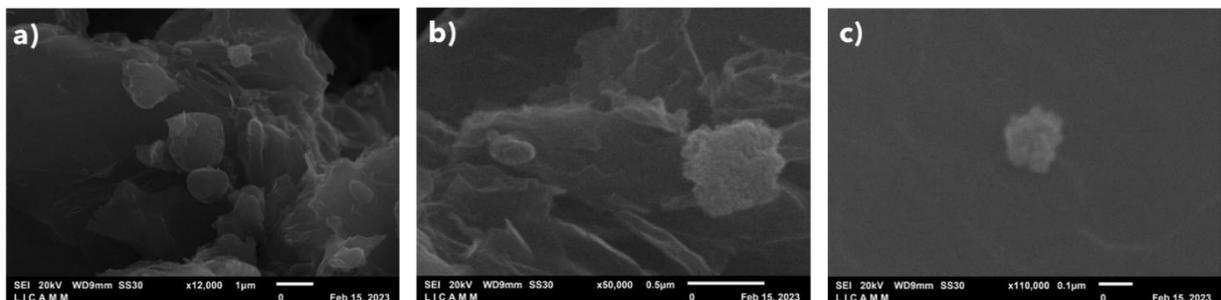


Figura 23. Imágenes SEM obtenidos para material Q-KNO₃-3M-5V-2-GP. A) Aumento x12 000. B) Aumento x 50 000. C) Aumento x110 000.

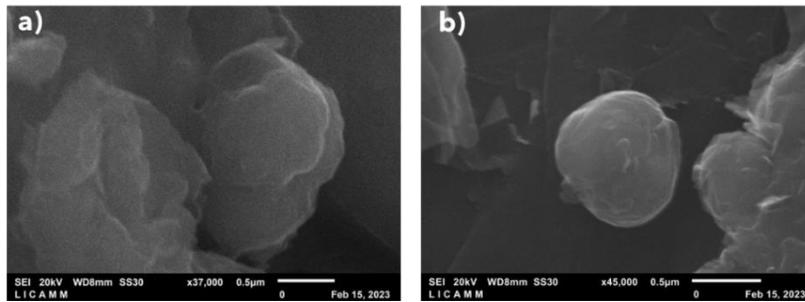


Figura 24. Imágenes SEM obtenidos para material P-KNO₃-3M-5V-2-Cu. a) Aumento x37000. b) Aumento x45000.

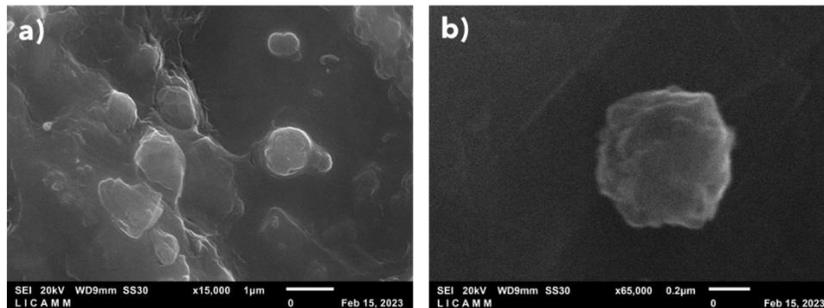


Figura 25. Imágenes SEM obtenidos para material R-KNO₃-3M-5V-4-Cu. a) Aumento x15000. b) Aumento x 65000.

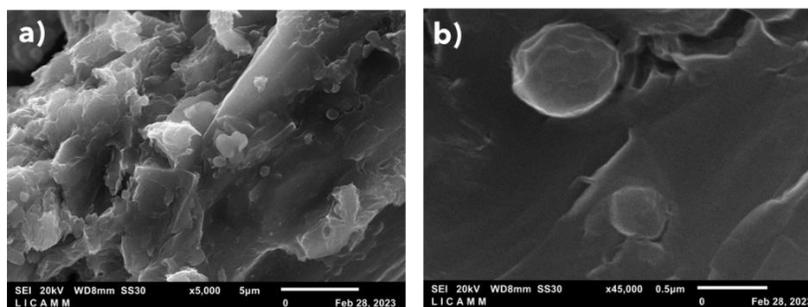


Figura 26. Imágenes SEM obtenidos para material S-KNO₃-3M-5V-4-GP. a) Aumento x5000. b) Aumento x 45000.

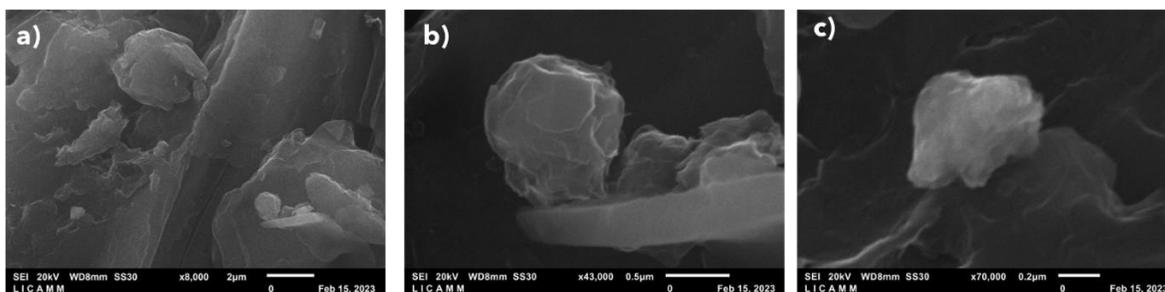


Figura 27. Imágenes SEM obtenidos para material N-KNO₃-5M-10V-2-80-Cu. a) Aumento x8000. b) Aumento x 43000. c) Aumento x70000.

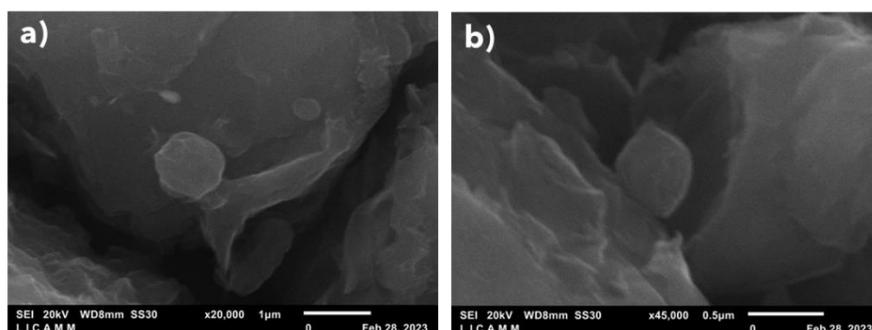


Figura 28. Imágenes SEM obtenidos para material O-KNO₃5M-10V-2-80-GP. a) Aumento x20000. b) Aumento x 45000.

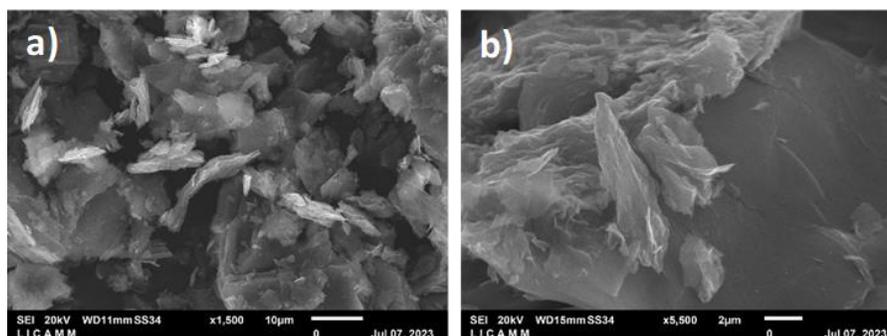


Figura 29. Imágenes SEM obtenidas para el grafito puro. a) Aumento x1500. b) Aumento x5500.

En las Figuras 21 y 22 se muestran las imágenes del material C-PTBA-10V-2 y K-PTBA-10V-2-Cu. Estos materiales se sintetizaron bajo las mismas condiciones de síntesis y sólo se varió entre ellos el material del ánodo. En C se empleó un grafito convencional y en K un grafito puro. Se puede observar que en ambos se obtuvieron materiales laminares, pero el C se aprecian formas más irregulares y

menos lisas y uniformes que el material K. Esto debido a que el grafito comercial está compuesto por otros aditivos además del grafito los cuales pudieran influir en que haya una mayor resistencia al paso de la corriente y se obtengan morfologías más irregulares. En la Figura 22 del material K no se logran observar formas definidas, por lo que pudiera ser que se requiera un potencial mayor para perturbar la estructura del grafito.

En las imágenes SEM (Figuras 23-28) se observan formas laminares 2D y algunos materiales con forma esférica. El material Q presentó un diámetro aproximado de 100 nm, este material también fue el de menor tamaño obtenido mediante DLS. Se obtuvo empleando una distancia entre electrodos de 2 cm. En comparación con los materiales P y R, los cuales se realizaron bajo las mismas condiciones de síntesis y sólo se varió la distancia entre electrodos, el menor tamaño se obtuvo a una menor distancia de 2 cm con un tamaño aproximado de 500 nm para el material P, y 600 nm para el material R.

En cuanto al efecto de la distancia entre electrodos, esto puede deberse al hecho de que cuanto mayor sea la distancia entre los electrodos mayor será la contribución de la resistencia del medio y por lo tanto la corriente eléctrica que circula a través del sistema será menor y las partículas resultantes tendrán un tamaño mayor.

En las imágenes los materiales N y O a una temperatura de 80°C, presentan láminas y formas menos esféricas. Estos resultados no presentaron una correlación entre la temperatura y el tamaño de las partículas. Esto no concuerda con estudios donde se reporta la disminución del tamaño de nanopartículas metálicas al incrementar la temperatura. Esto puede ser debido a la naturaleza de los materiales estudiados. Generalmente los metales tienen una conductividad eléctrica mayor que las formas alotrópicas de carbono, además que, debido a la naturaleza del enlace metálico, la energía necesaria para romperla, para formar nanopartículas es menor que la energía necesaria para romper los enlaces π - π entre las láminas de grafito.

En las imágenes SEM obtenidas para el grafito puro (marca *Alfa Aesar, AGKSP grade, Ultra "F" purity*) de la Figura 29 se observan formas laminares apiladas, las cuales son características de este material. Una vez que se empleó este grafito en la síntesis electroquímica se obtuvieron algunos materiales con formas más esféricas y laminares 2D.

Bajo estas condiciones de síntesis no se obtuvieron nanoestructuras completamente homogéneas, por lo que es probable que los materiales estén compuestos por varias fracciones y la fracción con partículas esféricas y tamaño nanométrico es escasa y no se alcanza a apreciar en las imágenes.

4.4 Dispersión de los materiales sintetizados en agua

Se ha reportado que las nanohojas de grafeno puro no pueden dispersarse en agua porque tienden a agregarse para formar grafito a través de un fuerte apilamiento π - π e interacciones de Van der Waals [72]. Por lo tanto, la dispersión de grafeno no puede permanecer durante mucho tiempo y las nanohojas de grafeno se precipitarán en varias horas.

Como se puede ver en la Figura 30, los materiales N, P, Q y S se pueden dispersar fácilmente en agua después someterlos a sonicación durante 2 h y dar como resultado una suspensión acuosa negra homogénea (1 mg/mL). Esta suspensión homogénea es bastante estable y no se aprecia alguna precipitación de la mezcla incluso después de 20 días de almacenamiento.

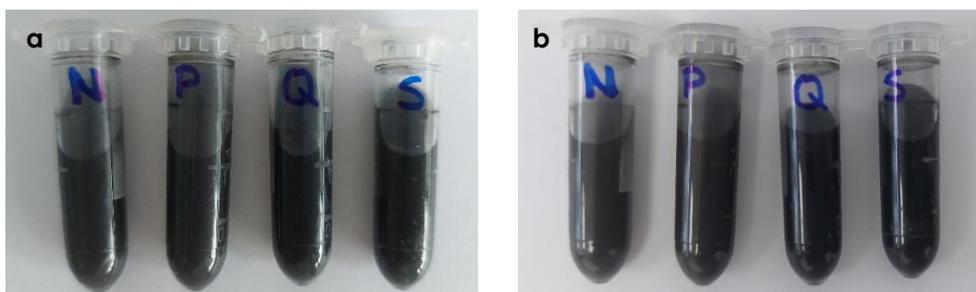


Figura 30. Dispersión de los materiales N, P, Q y S en agua. a) Después de 2 h de sonicación. b) Después de 20 días.

La dispersabilidad de estos materiales en agua puede ser debida a la presencia de grupos hidrofílicos hidroxilo y carboxilo. En el proceso de síntesis que consiste en una electrólisis, el agua se puede oxidar para formar oxidantes fuertes de hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) y radicales de oxígeno ($\bullet\text{O}$), que pueden atacar los planos del borde del grafito para generar hidroxilación o carboxilación del grafito [73].

Estos materiales N, P, Q y S se sintetizaron con KNO_3 3 M en solución acuosa. Durante la síntesis electroquímica el ion nitrato NO_3^- se puede reducir en el cátodo para formar el ion nitrito (NO_2^-) e hidroxilo (OH^-) [74]. Después de eso, el H^+ o el OH^- o el NO_2^- en solución pueden intercalar la interlaminación del ánodo de grafito para expandirlo. Finalmente, algo de grafito expandido pudiera precipitar como materiales de carbono con algo de hidroxilo y carbonilo.

4.5 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) se realizó con la finalidad de detectar los grupos funcionales que pudieran explicar la dispersabilidad de los materiales en agua.

La Figura 31 muestra los espectros FT-IR de los materiales C, P, Q, N y S.

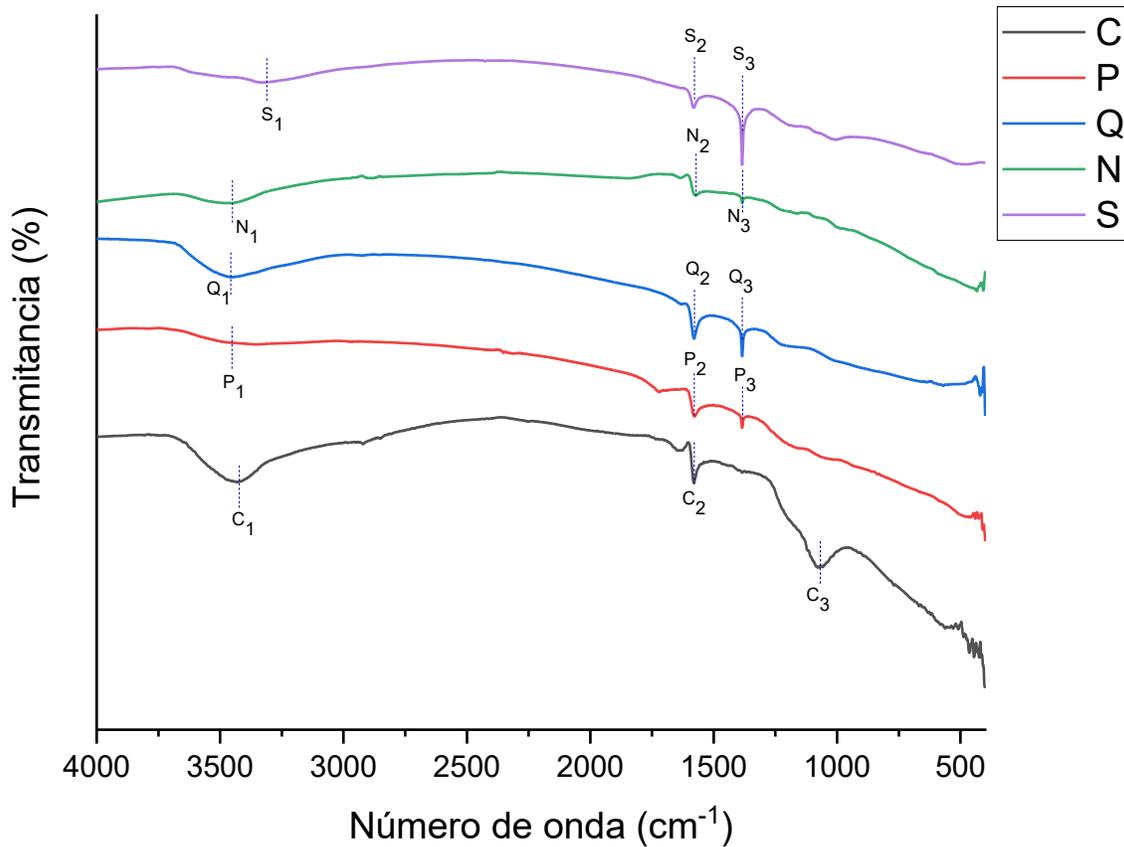


Figura 31. Espectros FT-IR de los materiales C, P, Q, N y S.

En la Tabla 11 se muestran las bandas localizadas en los espectros FT-IR.

Tabla 11. Bandas localizadas en los espectros FTIR.

S	N° de onda (cm ⁻¹)	N	N° de onda (cm ⁻¹)	Q	N° de onda (cm ⁻¹)	P	N° de onda (cm ⁻¹)	C	N° de onda (cm ⁻¹)
S1	3321	N1	3450	Q1	3457	P1	3394	C1	3429
S2	1580	N2	1574	Q2	1578	P2	1577	C2	1578
S3	1384	N3	1384	Q3	1384	P3	1384	C3	1068

En todos los materiales se aprecia una señal entre 3321-3450 cm^{-1} , la cual es debida a la vibración de estiramiento del enlace O-H, la señal entre 1580-1574 cm^{-1} es atribuida al estiramiento de enlaces C=O de carbonilos. También se observa una señal de 1384 cm^{-1} que es debida a vibraciones de flexión del enlace O-H.

La señal que difiere del resto es la del material C a 1068 cm^{-1} y puede ser ocasionada por estiramiento del C-O (grupo epoxi o alcoxi). Este material se sintetizó empleando PTBA 0.1 M en acetonitrilo como electrolito, por lo que puede que la presencia de este grupo funcional que difiere del resto sea el responsable de la menor dispersabilidad de este material en agua, en comparación con los otros materiales P, Q, R y S que se sintetizaron con KNO_3 3 M como electrolito soporte, un compuesto que es soluble en agua, que permite obtener materiales de carbono con grupos de hidroxilo y carbonilo, mismos que se encontraron en los espectros FTIR y permiten la dispersabilidad en agua.

4.6 Difracción de rayos X

El grado de cristalinidad de las muestras se determinó utilizando difracción de rayos X (DRX).

En la Figura 32 se presentan los patrones de difracción en polvo de los materiales C, F, G, P, Q, R y S sintetizados.

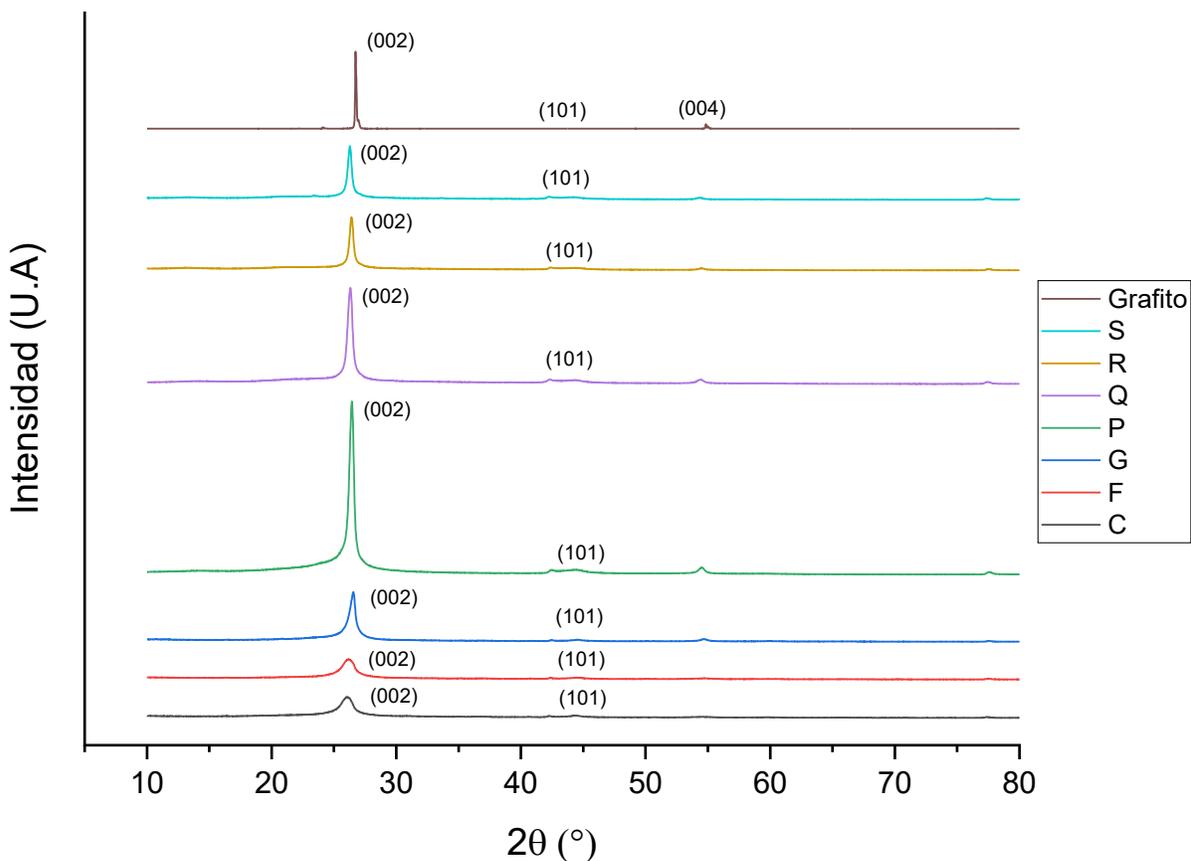


Figura 32. Difractogramas de rayos X de materiales C, F, G y R.

Los difractogramas presentan una señal estrecha $2\theta \sim 26^\circ$ que corresponde al plano (002), esta señal indica la presencia de una estructura hexagonal característica en los materiales de carbono. Por lo que estos materiales sintetizados presentan un buen grado de ordenamiento. Además, se ha reportado que la presencia de la señal en $2\theta \sim 44^\circ$ da una buena indicación de la presencia de una red de grafito hexagonal [75].

Los materiales Q-KNO₃3M-5V-2-GP, P-KNO₃3M-5V-2-Cu, R-KNO₃3M-5V-4-Cu y S-KNO₃3M-5V-4-GP se sintetizaron bajo las mismas condiciones y solo se varió entre ellos el material del cátodo y distancia entre electrodos. La señal que presentan a $2\theta = 26.40^\circ$ es aún más estrecha que en los otros materiales, indicando un mayor grado de cristalinidad debida a la pureza del ánodo de grafito utilizado.

Los materiales C, F y G se sintetizaron bajo las mismas condiciones de síntesis, se usó PTBA 0.1 M en acetonitrilo, 10 V, cátodos de cobre y ánodos de grafito convencional solo se varió entre ellos la distancia entre electrodos de 2 cm, 4 cm y 1 cm respectivamente.

Comparando con el difractograma del grafito hexagonal, de la ficha JCPDS 41-1487, que muestra una señal muy estrecha para el ángulo de $26.74^\circ 2\theta$. Los materiales presentan un desplazamiento hacia ángulos más bajos, que estaría indicando que se tienen mayores distancias interplanares y se ensanchan al aumentar el grado de desorden.

Se realizó también DRX de los materiales que se nombraron como Q_2 y Q_3 (Figura 33) los cuales se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que el material Q - $KNO_3M-5V-2-GP$.

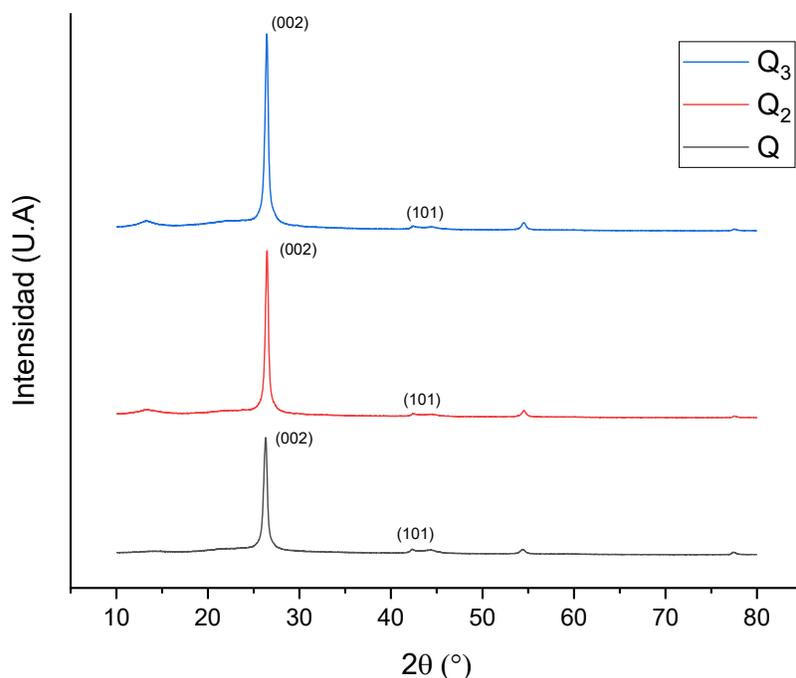


Figura 33. Difractogramas de rayos X de materiales Q , Q_2 y Q_3 .

En los difractogramas de los materiales Q_2 y Q_3 se observa una señal estrecha a $2\theta \sim 26.40^\circ$ correspondiente al plano (002), y una señal en $2\theta \sim 44^\circ$ lo cual indica que estos materiales presentan un buen grado de ordenamiento al igual que Q , por lo que la síntesis electroquímica de este material es reproducible.

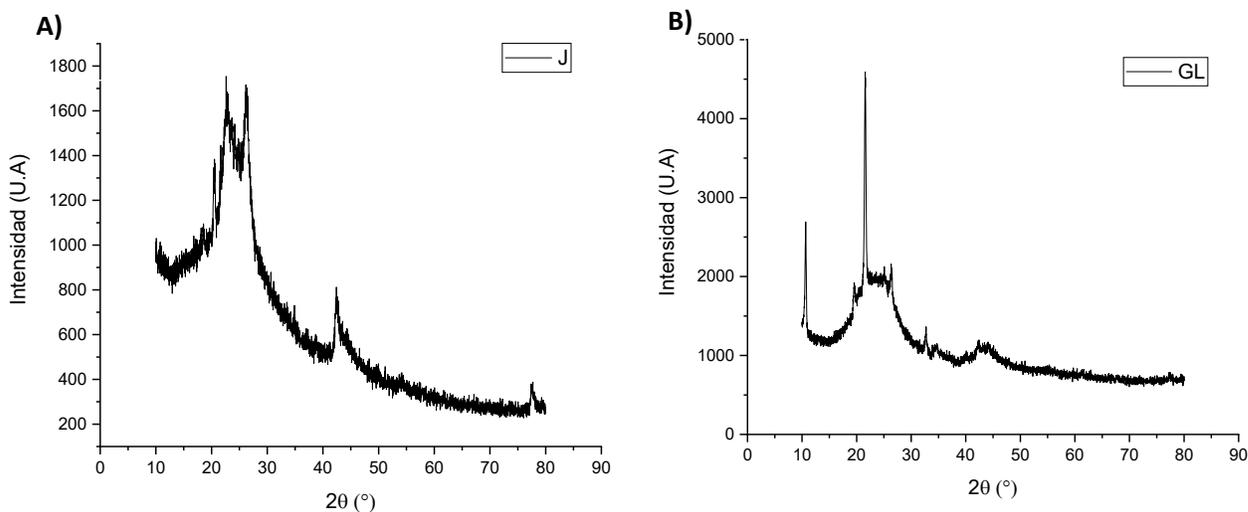


Figura 34. Difractograma de rayos X de A) Material J y B) Material GL.

Se realizó DRX de dos materiales que se nombraron J y GL (Figura 34). El material J se sintetizó con ánodo de grafito puro, PTBA 0.1 M, 2 cm, 10 V y cátodo de cobre oxidado. Probablemente debido al uso de este cátodo hay un mayor grado de oxidación, que hace que la señal de $26^\circ 2\theta$ se desplace hacia ángulos más bajos y se ensanche mostrando una tendencia hacia un material más amorfo. El material GL fue sintetizado a partir de un ánodo y cátodo de grafito de lápiz comercial, PTBA 0.1 M, 2 cm y 10 V. Se observa en el difractograma B) una señal con mucho ruido con tendencia a una estructura más amorfa. Esto debido a las impurezas presentes en el grafito del lápiz, mezcla de arcillas y otros aditivos. Con ello se demuestra la influencia del material de cátodo y pureza del ánodo en el grado de ordenamiento de los materiales sintetizados electroquímicamente.

4.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es otra técnica muy útil para clasificar a los materiales de carbono con arreglo a criterios estructurales y grado de ordenamiento.

Con la finalidad de evaluar la reproducibilidad de la síntesis electroquímica se realizó la síntesis de otros dos materiales que se nombraron como Q₂ y Q₃, los cuales se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones que el material Q-KNO₃3M-5V-2-GP.

La Figura 35 y 36 muestra los espectros Raman, y la Tabla 12 resume la información obtenida de éstos. En todos los espectros se distinguen dos picos principales: a $\sim 1331\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1593\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a las bandas D y G respectivamente.

La banda D se asocia al grado de desorden o distorsión estructural del sistema, son perturbaciones en la configuración sp^2 , relacionada con defectos estructurales y,

por lo tanto, esta influenciada por la presencia de impurezas. La banda G se relaciona con la presencia de estructuras gráficas, es decir, con abundancia de configuración sp^2 perfecta, asociado con el orden gráfico [76].

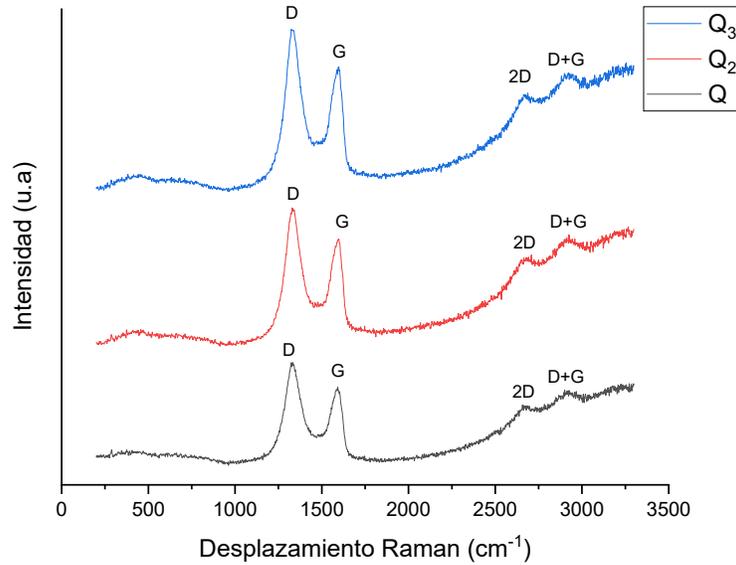


Figura 35. Espectros Raman obtenidos para los materiales Q, Q₂, y Q₃.

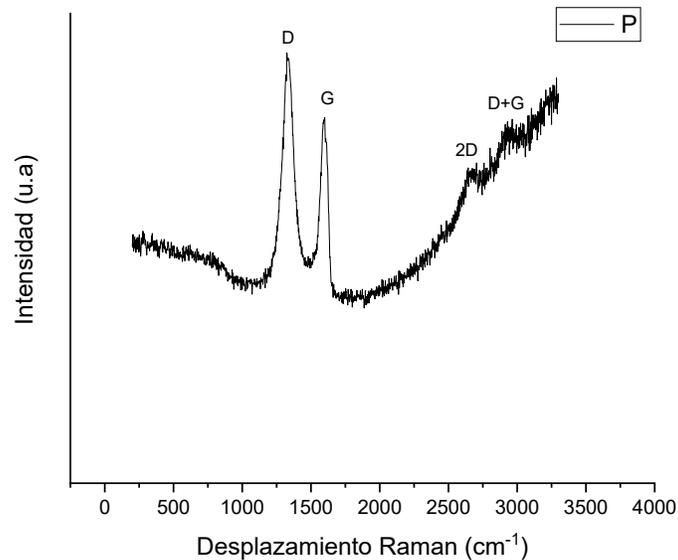


Figura 36. Espectro Raman para los materiales P.

Se aprecia también otra pequeña banda a $\sim 2670\text{ cm}^{-1}$, que se designa a la banda 2D, que concuerda con el sobretono de la banda D. La presencia de esta señal bien definida es otro indicador del grado de grafitización del material. El

ensanchamiento y pérdida de intensidad de esta banda se relacionan con un aumento del desorden estructural [77].

La otra pequeña banda que se observa a $\sim 2912 \text{ cm}^{-1}$, puede ser la banda D+G, que es un armónico de la banda D, al igual que el perfil D, se debe a defectos activos en la estructura del material de carbono [78].

Cuando no hay presencia de la banda D en los espectros Raman, se tiene la presencia de una estructura de carbono perfecta, como se esperaría en el caso del grafito puro empleado en la síntesis de los materiales analizados

En los espectros obtenidos se muestra una banda D con una mayor intensidad que la banda G, además del ensanchamiento y pérdida de intensidad de la banda 2D, lo cual nos estaría indicando un mayor grado de defectos estructurales. Estos defectos pudieran ser debidos a la presencia de los grupos funcionales de hidroxilo y carbonilo, cuya presencia se corroboró mediante FTIR, por lo que pudieran influir en que haya un menor grado de ordenamiento de los materiales sintetizados.

Tabla 12. Resultados del análisis de los espectros Raman.

Material	Desplazamiento Raman (cm^{-1})		Área del pico		Relación de área (G/D)
	D	G	D	G	
Q	1331	1590	12426.78	7147.88	0.5752
Q ₂	1332	1595	16086.76	9183.88	0.5708
Q ₃	1330	1595	18271.73	10481.50	0.5736
P	1331	1595	5788.68	3045.70	0.5261

Mediante el software *Origin Pro-2018* se obtuvo de los espectros Raman el área de los picos D y G, y se calculó la relación de áreas G/D (Tabla 12), que indica el grado de ordenamiento de los materiales. Para los materiales Q, Q₂ y Q₃, se obtuvo un valor muy similar de relación G/D de $\sim 57\%$, lo cual indica una buena reproducibilidad de la metodología de síntesis para el material Q-KNO₃3M-5V-2-GP. En el caso del material P-KNO₃3M-5V-2-Cu, se obtuvo una relación G/D de 52%. Lo cual indica que estos materiales presentan un buen grado de ordenamiento.

4.7 Caracterización electroquímica

4.7.1 Voltametría cíclica

Las pruebas de voltametría cíclica se llevaron a cabo para estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales N, O, P, Q, R y S en diferentes medios electrolíticos: ácido (HNO_3 0.1 M; $\text{pH}= 4$), básico (NaOH 0.1 M; $\text{pH}= 13$) y neutro (buffer de fosfatos, PBS; $\text{pH}=7$). Con el fin de obtener la primera información acerca del comportamiento electroquímico de los materiales estudiados, tal como su resistencia al paso de la corriente eléctrica y las reacciones de óxido-reducción en su superficie. Además de determinar las condiciones adecuadas para realizar las pruebas de detección de dopamina mediante el sensor electroquímico.

En todas las voltametrías se aplicó una ventana de potencial de -2 a 2 V y una velocidad de barrido de 100 mV/s.

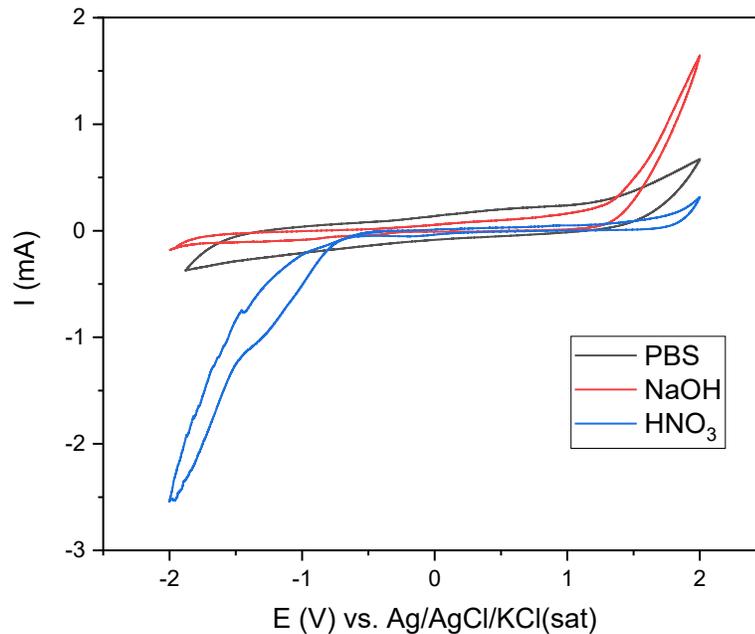


Figura 37. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material N en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; $\text{pH}=7$), básico (NaOH 0.1 M; $\text{pH}= 13$) y ácido (HNO_3 0.1 M; $\text{pH}= 4$).

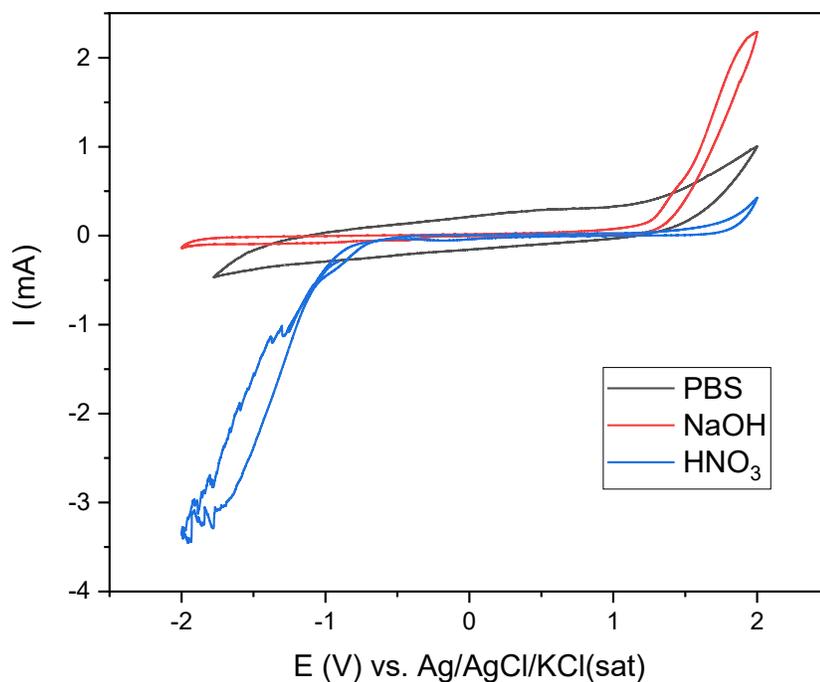


Figura 38. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material O en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

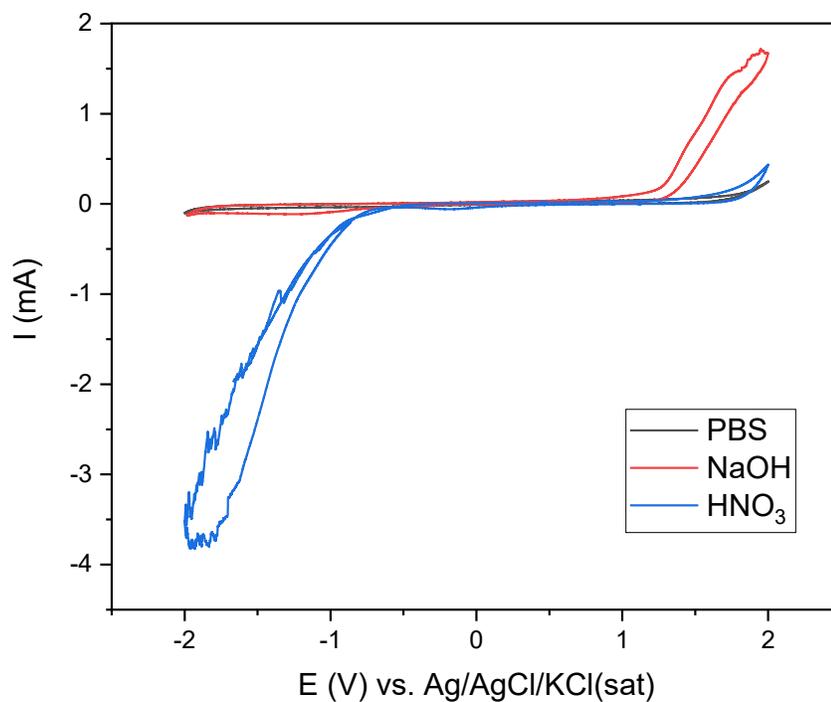


Figura 39. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material P en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

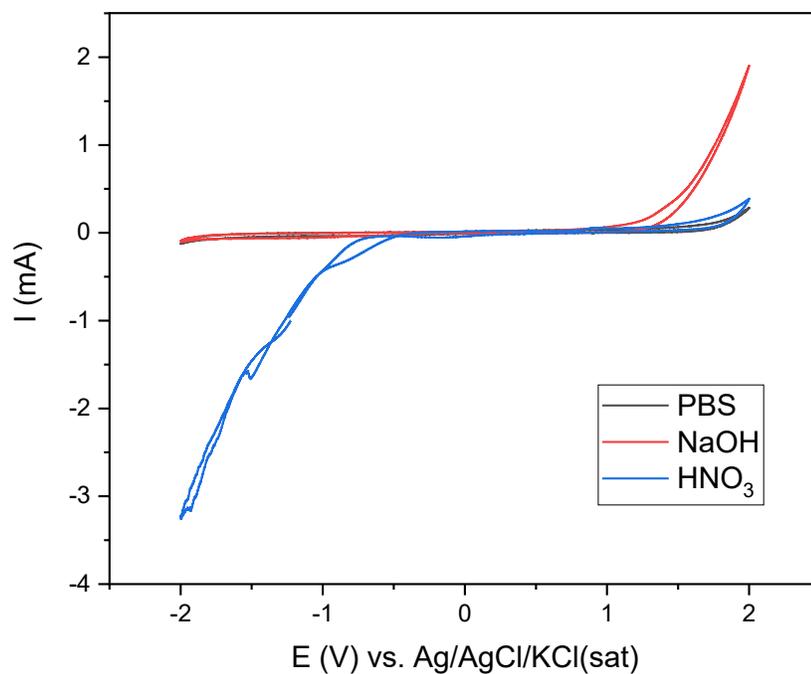


Figura 40. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material Q en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

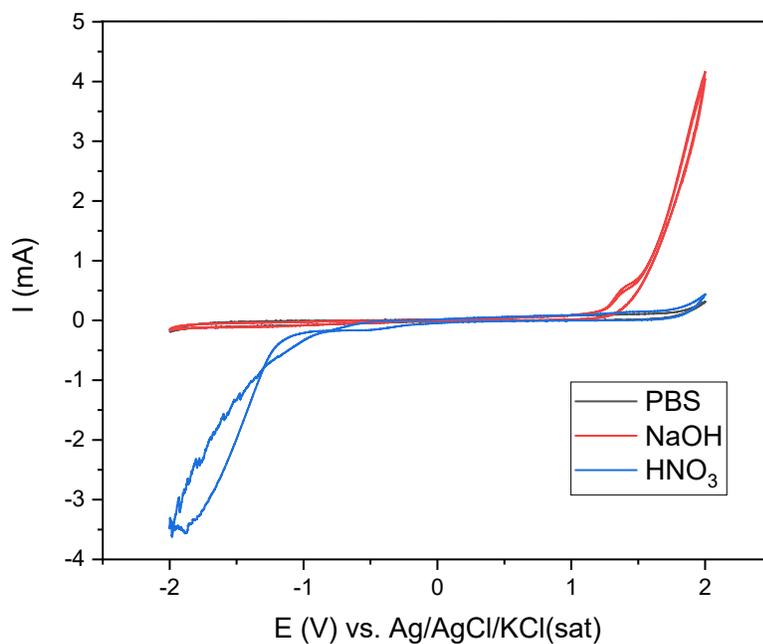


Figura 41. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material R en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

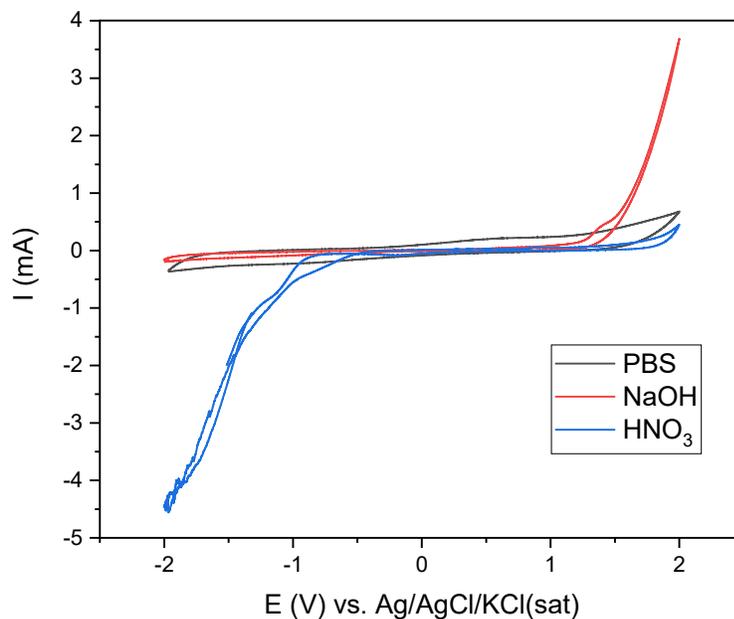


Figura 42. Representación gráfica comparativa de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del material S en los tres distintos medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

En todos los voltamperogramas cíclicos (Figura 37-42) en medio ácido (HNO₃ 0.1 M, pH= 4) se puede observar una evolución de hidrógeno (H₂), lo cual es consecuencia del medio ácido por la reducción de protones. En este medio se puede notar que hay una ligera inestabilidad.

En medio básico (NaOH 0.1 m, pH= 13) en todos los voltamperogramas se aprecia la evolución de O₂, debida a la producción de este sobre el electrodo de trabajo como resultado de la sobre oxidación del agua.

La producción de O₂ se relaciona con el aumento de intensidad de corriente a potenciales cercanos a 2 V y el aumento de intensidades cercanas a -2 V corresponde a la evolución de H₂.

Para el caso del medio neutro (buffer de fosfatos, PBS, pH= 7) se observan en todos los voltamperogramas ciclos delgados. Esto nos indica que los materiales en medio neutro presentan una buena conductividad. Cabe resaltar aquellos cuyo ciclo es más delgado como los materiales P, Q y R, y por lo tanto se puede suponer que son mejores conductores de acuerdo con la ley de Faraday.

Los ciclos mostrados en los tres medios son delgados y muestran un grosor casi similar, lo cual nos indica que el material es poco capacitivo, ya que un material con alta capacitancia nos mostraría un ciclo más ancho, similar a un rectángulo. Por lo tanto, estos materiales son buenos conductores.

En el medio neutro se puede emplear una ventana de potencial bastante amplia de -2 a 2 V, por lo que estos materiales pueden servir para censar analitos dado que su ventana de potencial es muy alta y no se aprecian en los voltamperogramas alguna señal de interferencia.

4.7.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Las siguientes Figuras 43-48 se muestran los diagramas de Nyquist para los materiales N, O, P, Q, R y S en los tres medios electrolíticos: neutro, básico y ácido.

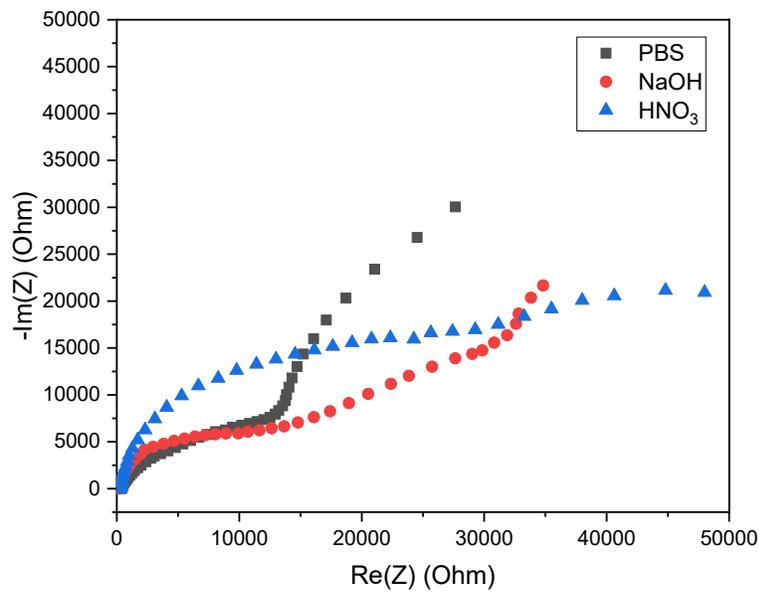


Figura 43. Diagrama de Nyquist (EIS) del material N en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

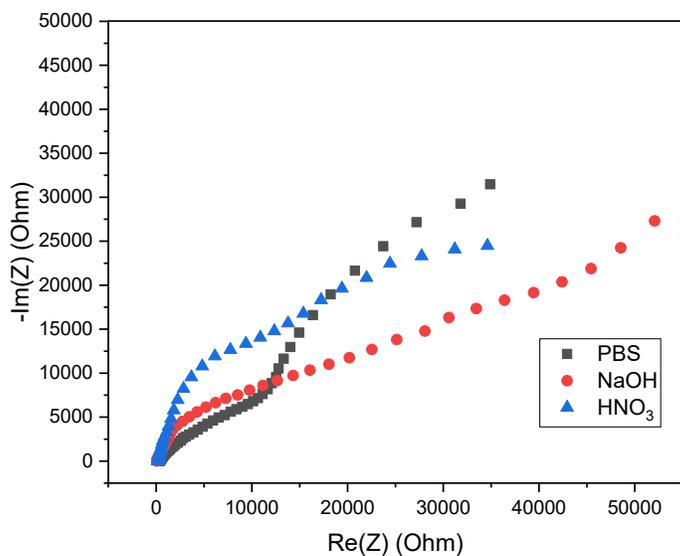


Figura 44. Diagrama de Nyquist (EIS) del material O en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

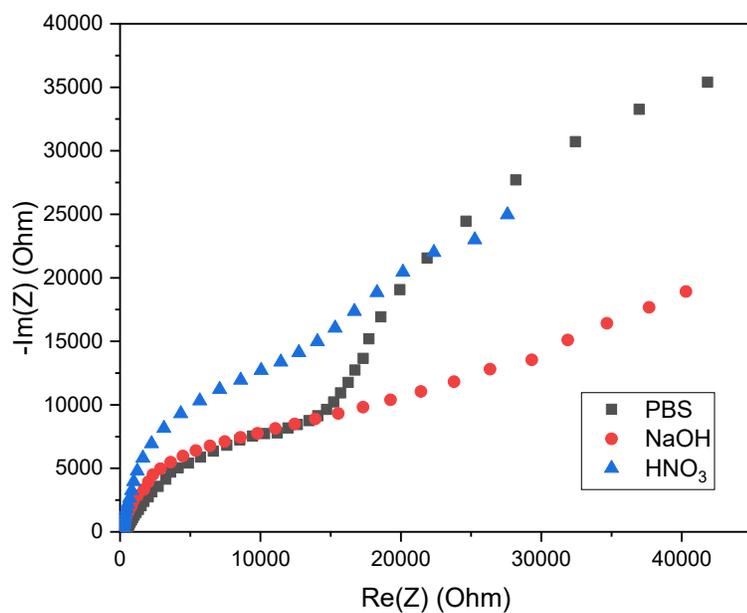


Figura 45. Diagrama de Nyquist (EIS) del material P en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

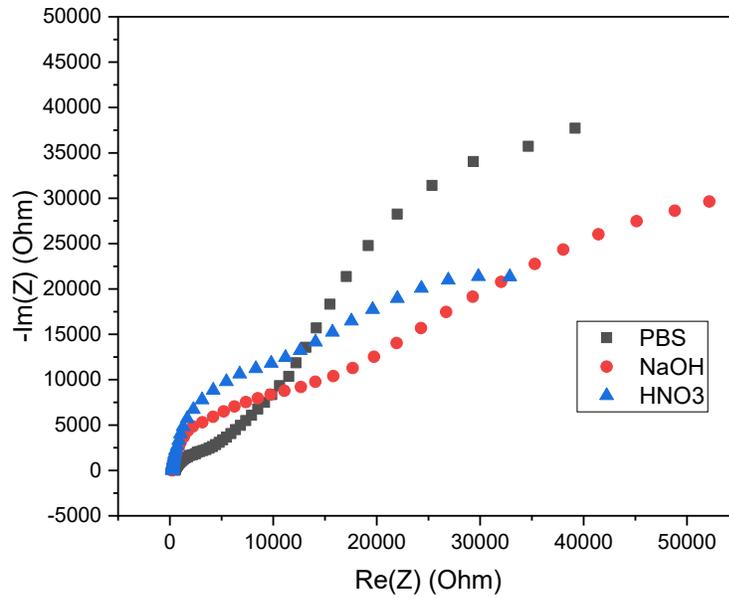


Figura 46. Diagrama de Nyquist (EIS) del material Q en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

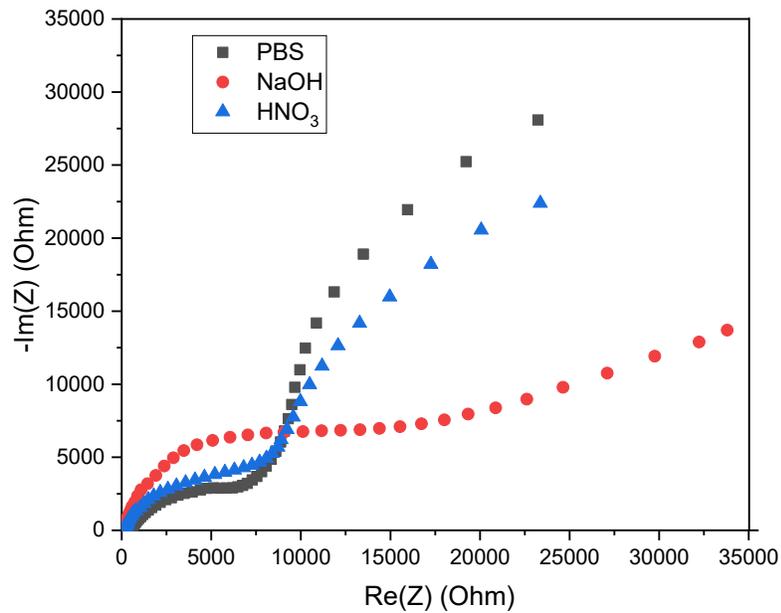


Figura 47. Diagrama de Nyquist (EIS) del material R en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

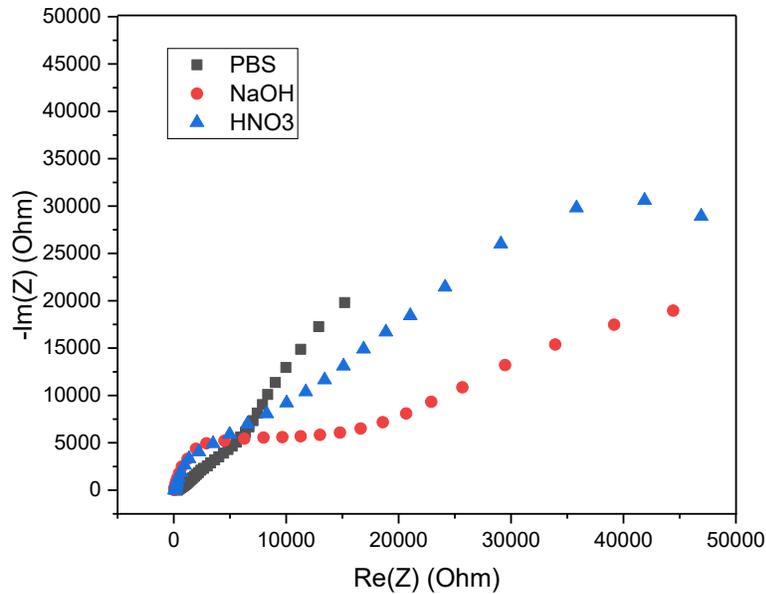


Figura 48. Diagrama de Nyquist (EIS) del material *S* en los tres medios electrolíticos: y neutro (buffer de fosfatos, PBS; pH=7), básico (NaOH 0.1 M; pH= 13) y ácido (HNO₃ 0.1 M; pH= 4).

En un espectro de impedancia electroquímica una parte se ve relacionada a la resistencia del material de estudio y otra a la resistencia del medio electrolítico, que es debida a la capa dieléctrica formada entre el material y el medio. La resistencia de transferencia de carga es una medida de la resistencia de los materiales y está relacionada con el tamaño del semicírculo que se forma en el espectro, así que mientras más grande sea el diámetro del semicírculo mayor será la resistencia de transferencia de carga. De acuerdo con los espectros de impedancia obtenidos (Figuras 43-48) todos los materiales mostraron ser estables en los tres medios.

Con respecto a la parte relacionada con la resistencia del medio electrolítico, en el medio neutro de buffer de fosfatos (pH= 7) tiende más hacia la formación de una línea con una pendiente mayor, por lo que en este medio el material pudiera presentar una menor interacción con este medio en comparación con los otros y por lo tanto habrá menos interferencia con el analito que se pretenda detectar.

4.7.3 Cálculo de resistencia de los materiales mediante ajuste Zfit

Para obtener un valor aproximado de la resistencia de los materiales se realizó el ajuste de los diagramas de Nyquist obtenidos en EIS. El ajuste se hizo empleando el software Zfit del programa EC-Lab V10.40 BioLogic.

Todos los diagramas se ajustaron al circuito equivalente que se muestra en la siguiente Figura 49. Este es un circuito sencillo que se ajusta a nuestro sistema electroquímico, en el que R_1 es la resistencia del medio, R_2 es la resistencia eléctrica del material y C_2 corresponde a un capacitor, que es debido a la formación de la capa dieléctrica formada entre el electrodo modificado con los materiales y el medio electrolítico.

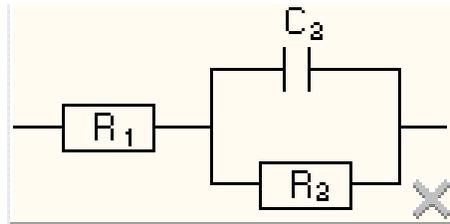


Figura 49. Circuito equivalente para el ajuste Zfit.

En las siguientes Figuras 50-55 se muestran los diagramas de Nyquist y el ajuste empleando la herramienta Zfit para los materiales en los tres medios electrolíticos: neutro, básico y ácido.

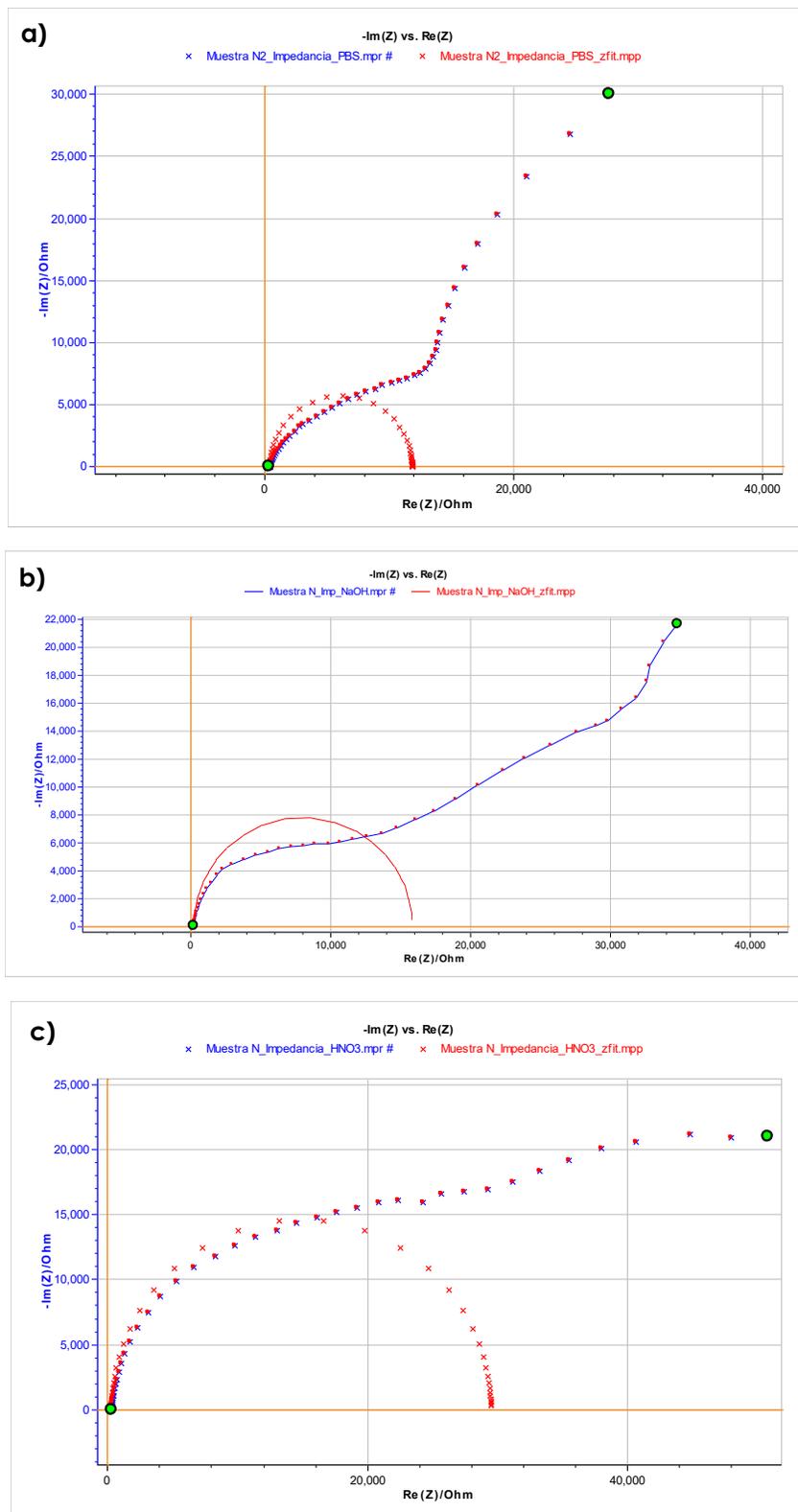


Figura 50. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material N-KNO₃M-10V-2-80-Cu en a) PBS, b) NaOH, c) HNO₃.

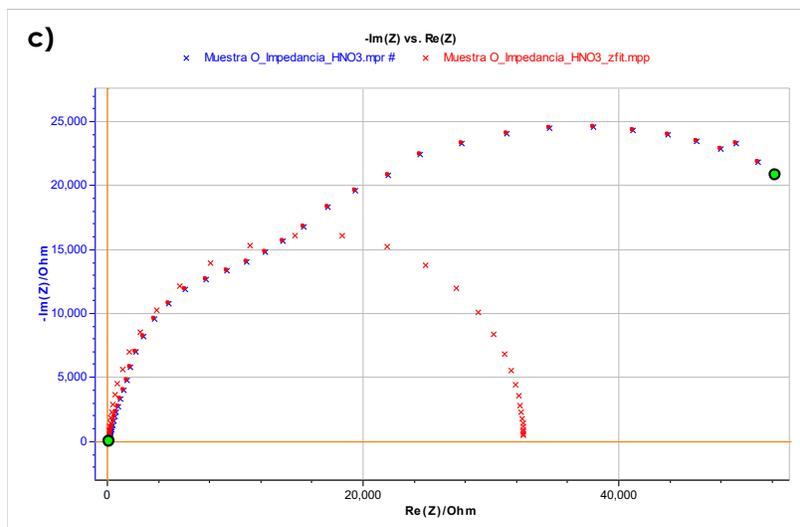
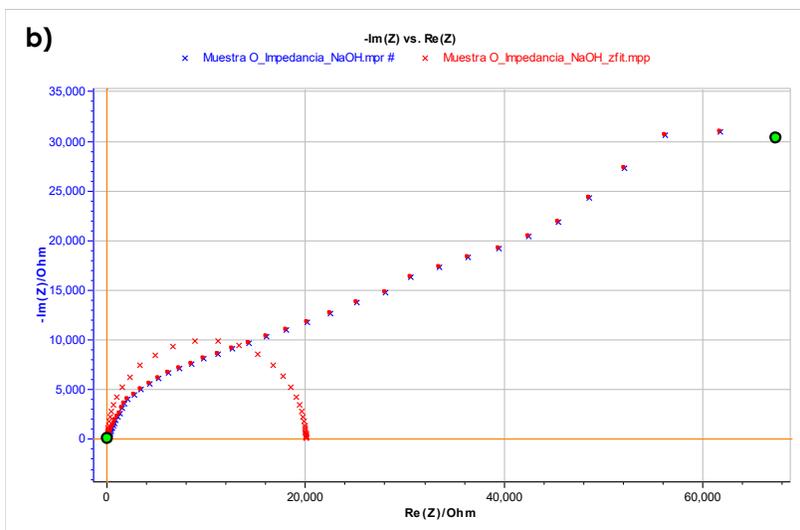
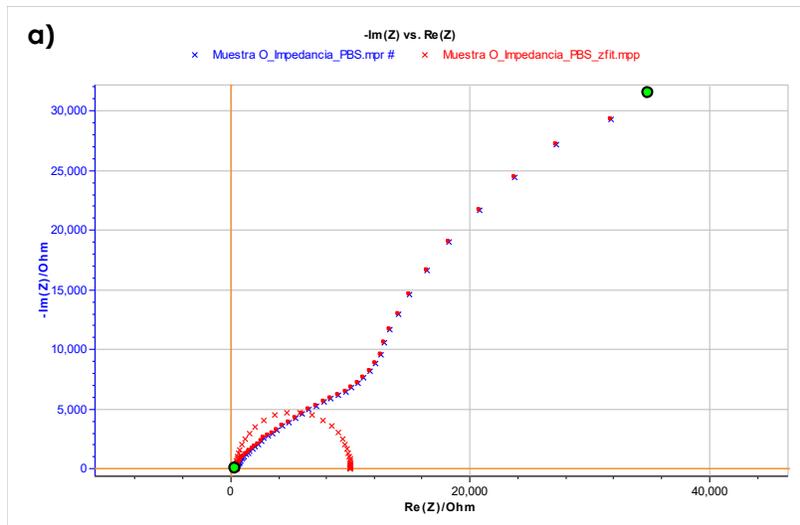


Figura 51. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material O-KNO₃5M-10V-2-80-GP en a) PBS, b) NaOH, c) HNO₃.

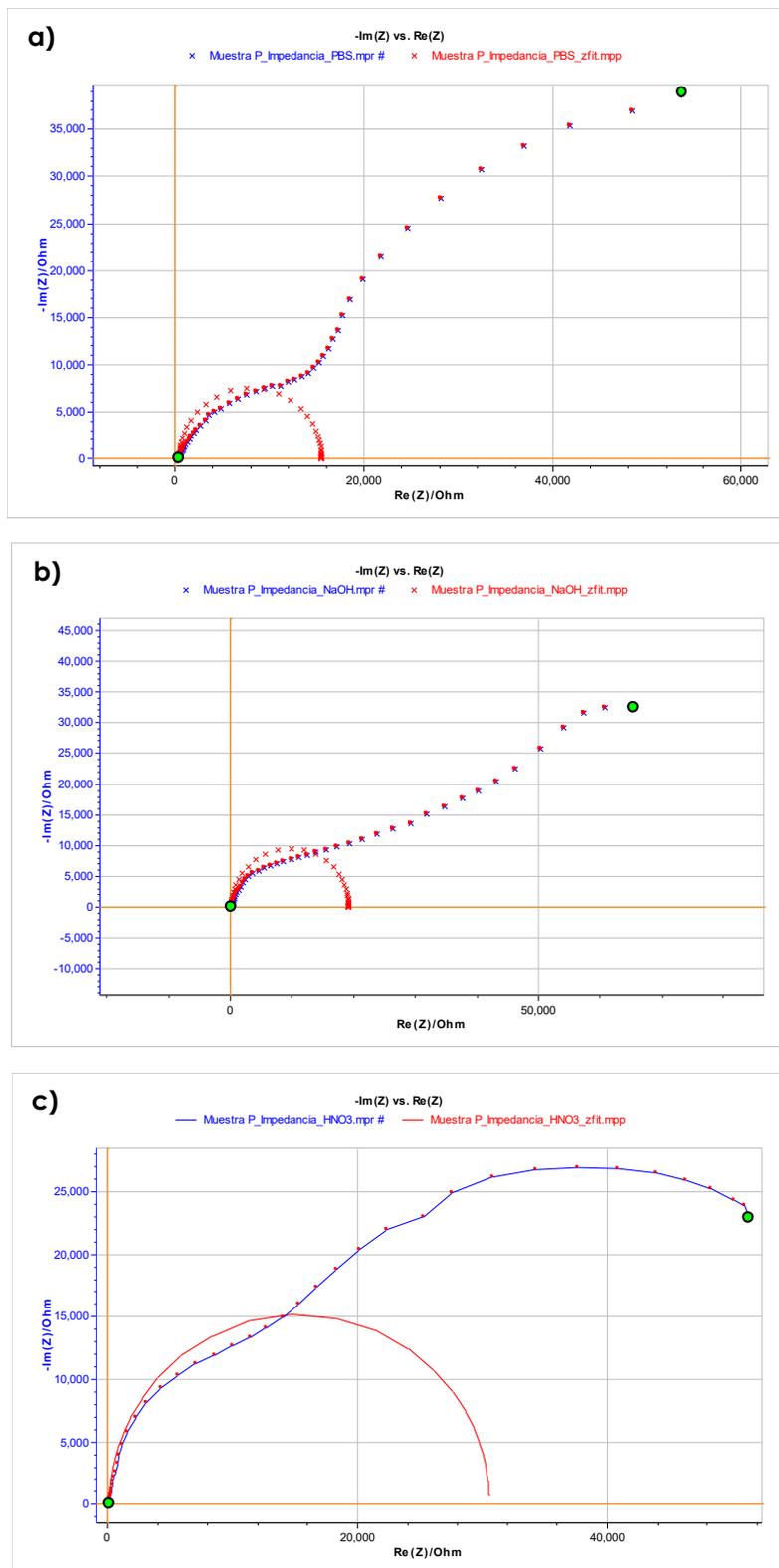


Figura 52. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material P-KNO₃M-5V-2-Cu en a) PBS, b) NaOH, c) HNO₃.

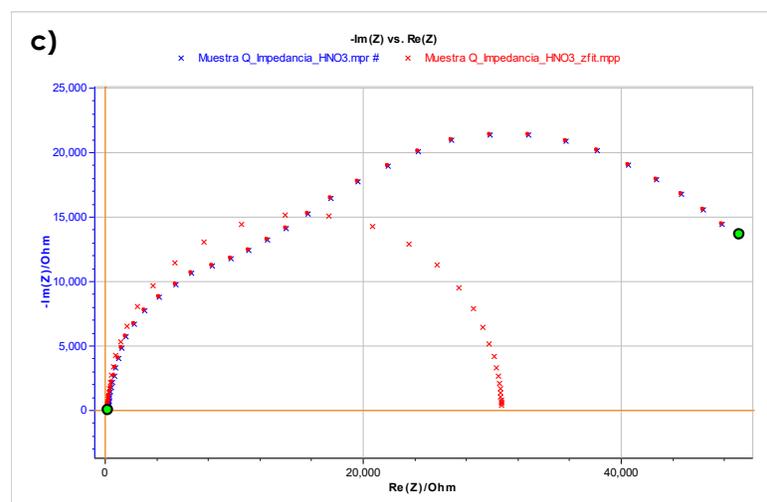
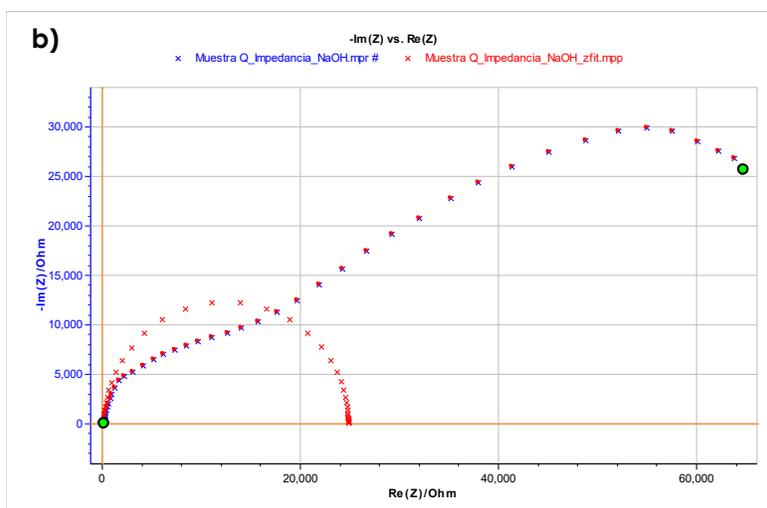
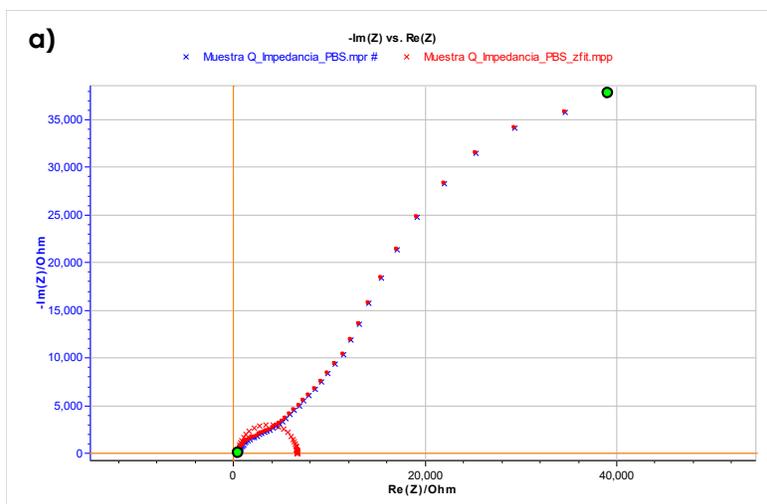


Figura 53. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material $Q-KNO_3M-5V-2-GP$ en a) PBS, b) NaOH, c) HNO_3 .

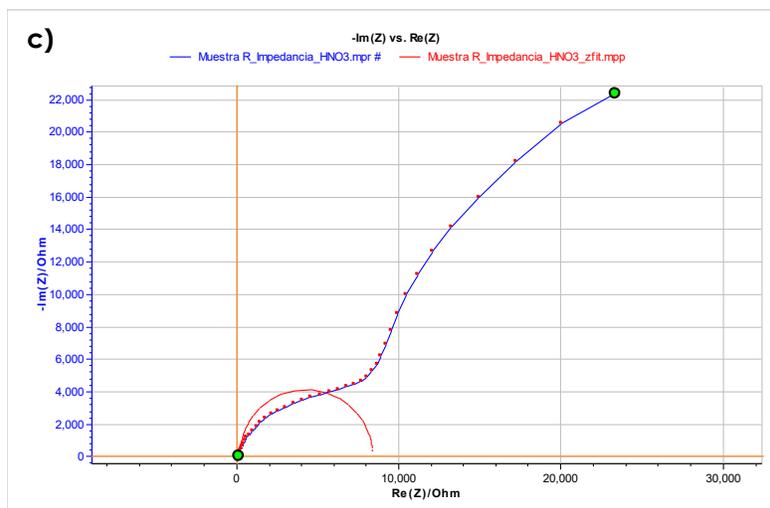
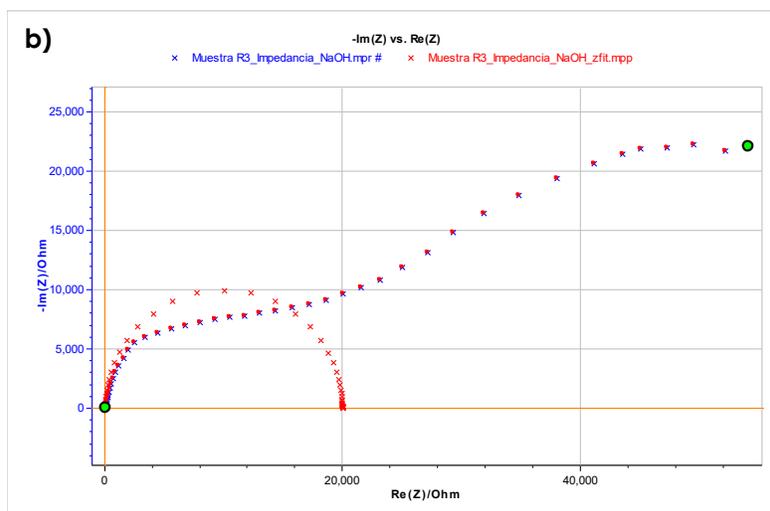
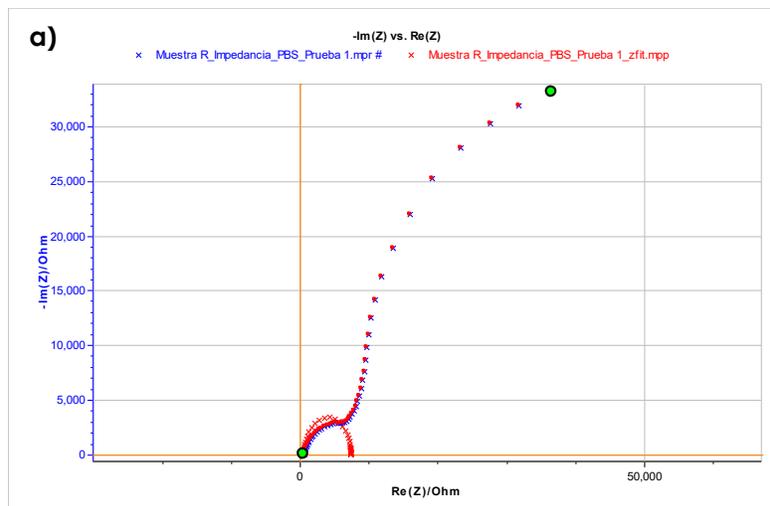


Figura 54. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material R-KNO₃M-5V-4-Cu en a) PBS, b) NaOH, c) HNO₃.

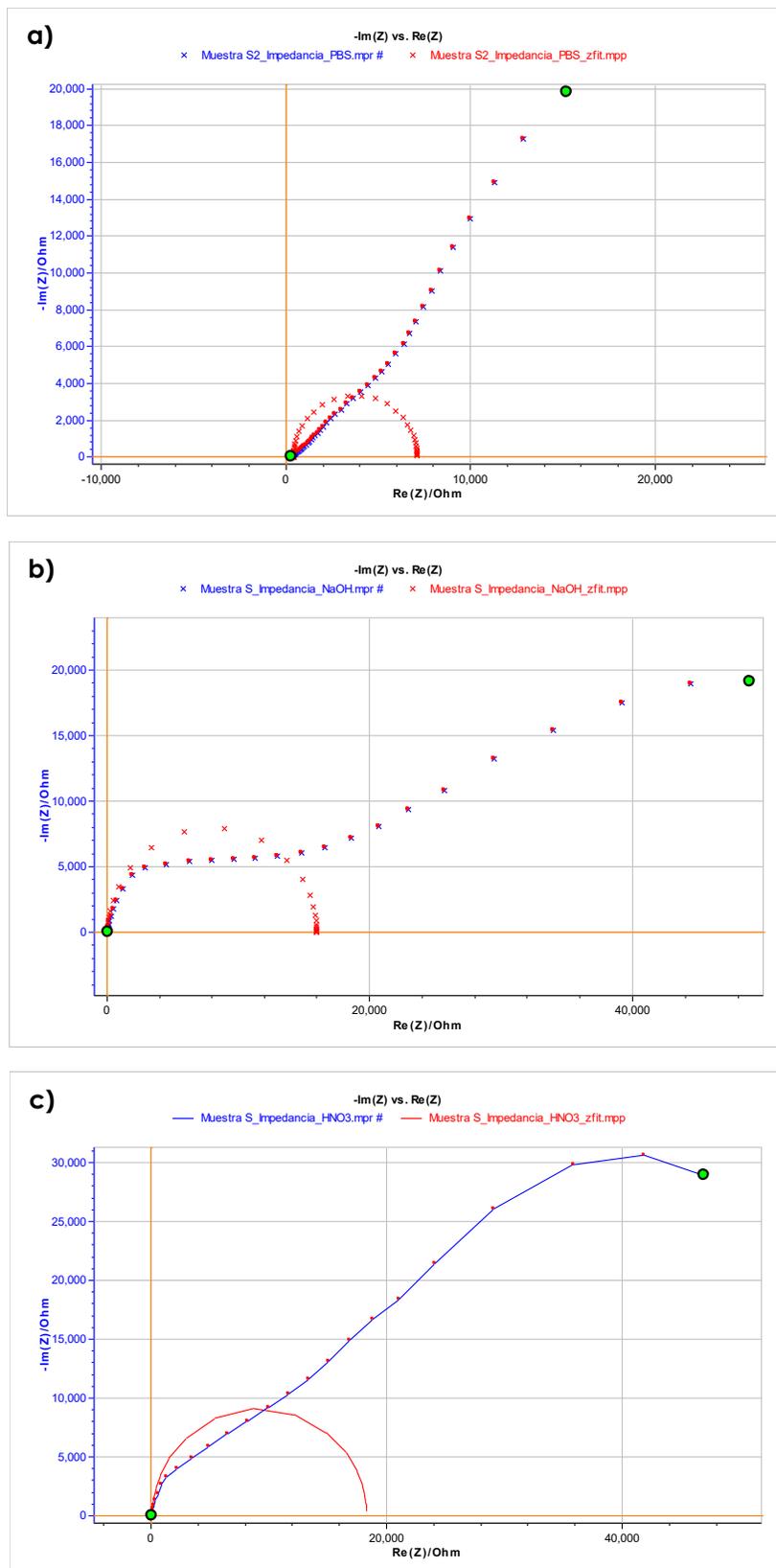


Figura 55. Diagrama de Nyquist y ajuste Zfit del material S-KNO₃M-5V-4-GP en a) PBS, b) NaOH, c) HNO₃.

A continuación, en las siguientes Tablas 13-15 se presentan los valores de resistencia del medio (R_1), resistencia eléctrica del material (R_2), el capacitor (C_2) y el valor de (χ^2) obtenidos mediante el ajuste Zfit.

El valor de (χ^2) es un parámetro que permite determinar si existe una diferencia significativa entre los resultados esperados (ajuste Zfit) y los observados experimentalmente, por lo que para tener un ajuste adecuado este valor debería tener un valor bajo. En este caso se obtuvieron valores promedio de χ^2 de 6.85 para el medio ácido, 8.96 en medio básico y 13.69 en medio neutro, por lo que pudiera considerarse un ajuste aceptable que nos permite obtener un valor aproximado de resistencia de los materiales.

Se calculó también el valor de la conductancia eléctrica de los materiales a partir de la siguiente Ecuación 2:

$$\text{Conductancia (G)[Siemens]} = \frac{1}{\text{Resistencia}} \quad (2)$$

La conductancia es la medida de la facilidad con la que la corriente eléctrica (es decir, el flujo de carga) puede atravesar un material.

Tabla 13. Valores de resistencia y conductancia de los materiales N, O, P, Q, R y S en medio electrolítico NaOH.

Medio: NaOH					
Material	R₂(Rmaterial) [Ohm]	R₁(Rmedio) [Ohm]	C₂ (Capa dieléctrica) [F]	Conductancia eléctrica (G) [S]	χ²
N-KNO₃5M-10V-2-80-Cu	15609	245.6	6.01E-06	6.40E-05	7.774
O- KNO₃5M-10V-2-80-GP	19941	95.64	9.01E-06	5.01E-05	12.48
P-KNO₃3M-5V-2-Cu	19104	88.28	6.52E-06	5.23E-05	11.06
Q-KNO₃3M-5V-2-GP	24651	231	5.77E-06	4.05E-05	9.172
R-KNO₃3M-5V-4-Cu	19963	44.58	5.03E-06	5.00E-05	8.752
S-KNO₃3M-5V-4-GP	15912	66.85	4.97E-06	6.28E-05	4.576

Tabla 14. Valores de resistencia y conductancia de los materiales N, O, P, Q, R y S en medio electrolítico HNO₃.

Medio: HNO ₃					
Material	R2(Rmaterial) [Ohm]	R1(Rmedio) [Ohm]	C2 (Capa dieléctrica) [F]	Conductancia eléctrica (G) [S]	χ ²
N-KNO ₃ 5M-10V-2-80-Cu	29190	289.2	1.22E-05	3.42E-05	5.125
O- KNO ₃ 5M-10V-2-80-GP	32355	185	1.37E-05	3.09E-05	7.711
P-KNO ₃ 3M-5V-2-Cu	30372	175.3	1.09E-05	3.29E-05	7.687
Q-KNO ₃ 3M-5V-2-GP	30485	256.3	1.46E-05	3.28E-05	5.498
R-KNO ₃ 3M-5V-4-Cu	8229	181.5	1.78E-05	1.21E-04	9.342
S-KNO ₃ 3M-5V-4-GP	18178	124.1	1.12E-05	5.50E-05	5.782

Tabla 15. Valores de resistencia y conductancia de los materiales N, O, P, Q, R y S en medio electrolítico PBS.

Medio: PBS					
Material	R2(Rmaterial) [Ohm]	R1(Rmedio) [Ohm]	C2 (Capa dieléctrica) [F]	Conductancia eléctrica (G) [S]	χ ²
N-KNO ₃ 5M-10V-2-80-Cu	11425	400.4	5.39E-06	8.75E-05	11.46
O- KNO ₃ 5M-10V-2-80-GP	9573	457.9	7.46E-06	1.04E-04	14.45
P-KNO ₃ 3M-5V-2-Cu	15085	450	4.44E-06	6.62E-05	12.61
Q-KNO ₃ 3M-5V-2-GP	6092	528.8	6.98E-06	1.64E-04	15.02
R-KNO ₃ 3M-5V-4-Cu	6815	565.4	2.69E-06	1.46E-04	14.14
S-KNO ₃ 3M-5V-4-GP	6698	410.7	6.82E-05	1.49E-04	14.47

En el medio básico el mayor valor de conductancia se obtuvo para el material N y el mayor valor en medio ácido se obtuvo para el material R.

De los tres medios electrolíticos, en los que se obtuvieron los mayores valores de conductancia fue en el medio neutro (PBS), siendo Q el material en el cual se

obtuvo el mayor valor de 1.64×10^{-4} Siemens. Esto resulta muy favorable dado que la detección electroquímica de dopamina se realiza en este medio.

La resistencia de transferencia de carga y la interacción con el medio puede ser mayor en medio ácido y básico debido a los H^+ y OH^- que estos medios aportan, puede haber un aumento de la capa dieléctrica que se forma entre el material y el medio electrolítico y como consecuencia hay un aumento en la capacitancia del material.

En el caso del medio neutro, debido a que éste contiene el grupo PO_4^{3-} el cual es relativamente grande, al igual que el Na^+ , estos pueden promover en menor medida la formación de la capa dieléctrica, generando una mejor transferencia de carga y por lo tanto presentar una mejor conductividad en este medio.

4.8 Detección electroquímica de dopamina

La dopamina lleva a cabo un mecanismo ECE que consiste en tres etapas (Figura 56). La primera etapa, es una etapa electroquímica de transferencia electrónica (E), le sigue una etapa química (C) y finalmente, debido a que el producto formado es electroactivo se produce una reacción electroquímica (E). En la primera etapa la dopamina (DA) es oxidada a dopamina-o-quinona (DAQ) a potenciales de barrido positivos. La DAQ sufre una reacción de ciclación química dando origen al dopaminocromo en la segunda etapa, y, por último, a potenciales menores de 0.4 V ocurren procesos redox correspondientes a la transición de dopaminocromo-leucodopaminocromo.

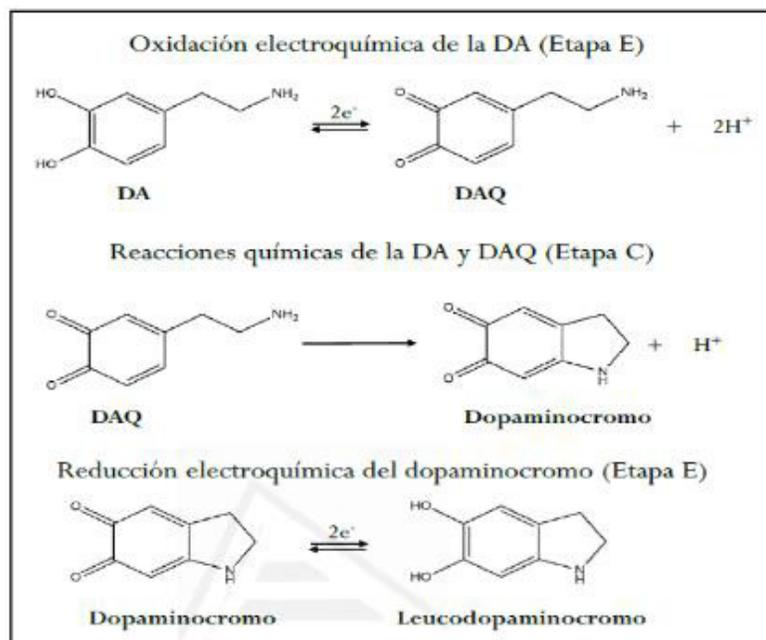


Figura 56. Mecanismo ECE de la dopamina [16].

Para la detección electroquímica de dopamina (DA) se empleó voltametría cíclica y se usaron los materiales Q y P para modificar el electrodo. Se partió de una solución madre de dopamina de 0.1 mM y se realizaron adiciones de esta solución de 10 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 100 μ L y 100 μ L en total 5 adiciones.

En los voltamperogramas (Figura 57-58) se observan el pico de oxidación de dopamina a dopamina-o-quinona (DAQ) a potenciales de 0.34-0.40 V vs. Ag/AgCl(sat). Se puede observar que conforme aumenta la concentración, aumentan también la intensidad de corriente del pico de oxidación de la DA.

El desplazamiento del potencial de oxidación de la DA se debe a que se está introduciendo en el sistema otra sustancia electroactiva, que es la solución de DA. Al adicionar la DA las propiedades conductivas del medio electrolítico pueden cambiar, debido a que la solución madre de DA utilizada se elaboró a base de PBS, el cual también fue el medio electrolítico empleado para las pruebas de detección, por lo que el medio tiende a diluirse ocasionando cambios en la conductividad del medio.

Con los valores de concentración (C) y corriente del pico de oxidación de la DA (I) se realizó un ajuste lineal cuya ecuación es ($I = 6.563C + 0.0181$) para el material Q y ($I = 6.8476C + 0.0184$) para el material P, en ambos casos se obtuvo un coeficiente de determinación de 0.96. A partir de este ajuste se obtuvo también el valor de la pendiente (α) y con el valor de la desviación estándar de la corriente (σ) se calcularon el límite de detección LD y el límite de cuantificación LC, mediante las siguientes Ecuaciones 2-3:

$$LD = \frac{3 \cdot \sigma}{\alpha} \quad (2)$$

$$LC = \frac{10 \cdot \sigma}{\alpha} \quad (3)$$

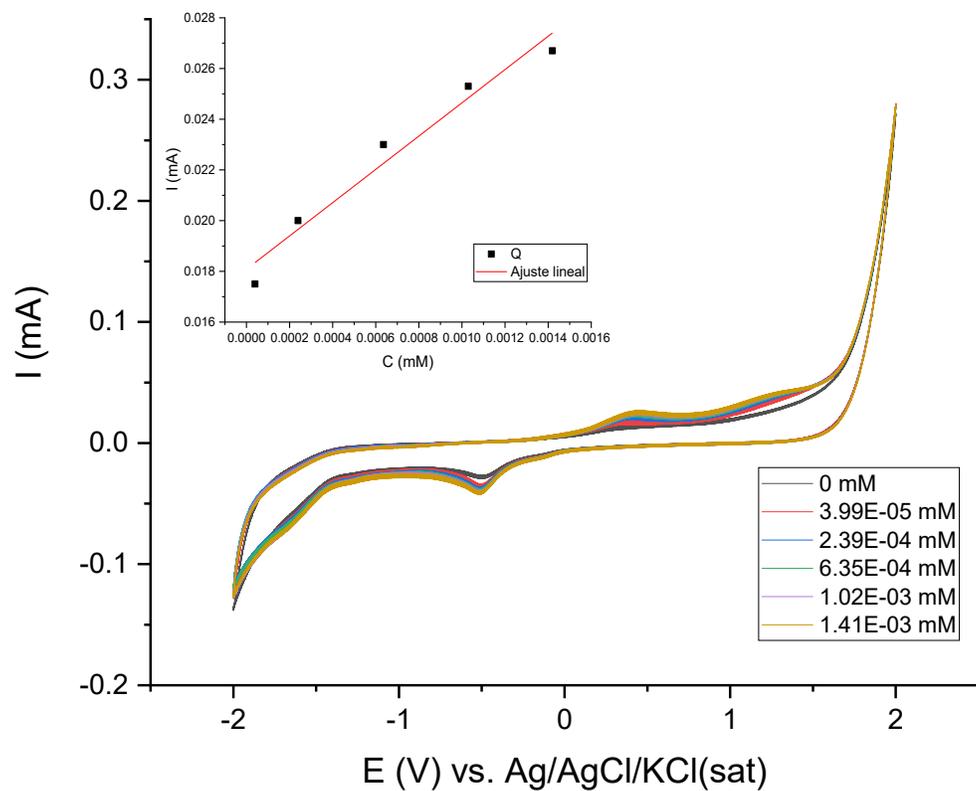


Figura 57. Voltamperogramas de la evaluación de la actividad electroquímica de dopamina a diferentes concentraciones en medio electrolítico neutro (buffer de fosfatos pH=7, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo modificado con material Q).

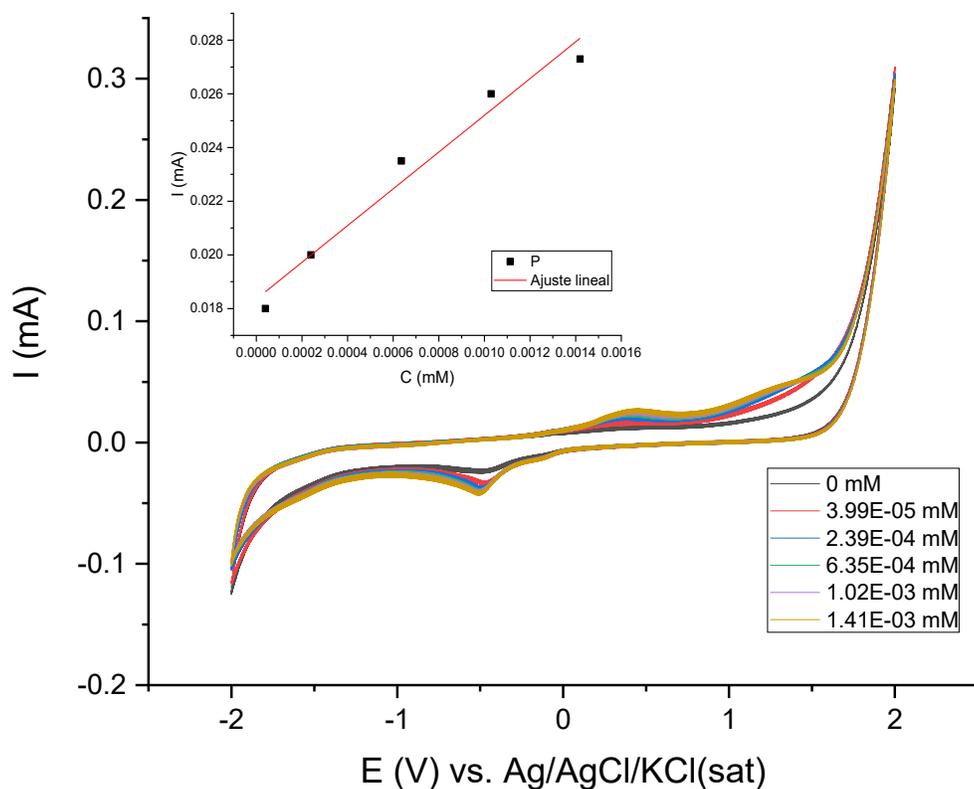


Figura 58. Voltamperogramas de la evaluación de la actividad electroquímica de dopamina a diferentes concentraciones en medio electrolítico neutro (buffer de fosfatos pH=7, a una velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo modificado con material P.

Empleando ambos materiales se obtuvo un valor igual de LD de 1.72 μM , y valores similares de LC de 5.75 μM para el material Q y 5.73 μM para el material P.

Los valores obtenidos de LD son menores que el límite de detección que se ha reportado empleando grafeno [79] como material modificador del electrodo (2.56 μM) o nanotubos de carbono [80] con un LD de 15.7 μM .

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5.1 Conclusiones

Con base a los resultados, se demuestra que la alta pureza del ánodo y una menor distancia entre electrodos influye en la disminución del tamaño de partícula y la aparición de materiales con forma esférica. La conductividad eléctrica del KNO_3 al no causar una caída de potencial drástica, permite una mayor concentración de electrones en la superficie del grafito lo cual favorece que la síntesis electroquímica se lleve a cabo a un valor de potencial más bajo, ya que al usar el PTBA probablemente sea necesario un mayor potencial para provocar cambios en la estructura del grafito. Se corroboró que el material del cátodo únicamente influye en la velocidad de la reacción y en el grado de ordenamiento de los materiales.

Mediante FTIR se obtuvieron señales que demuestran la presencia de grupos funcionales de hidroxilo y carbonilo provenientes de la síntesis, los cuales les permiten a los materiales dispersarse fácilmente en agua. Esto permitió obtener una tinta más estable y con mejores propiedades conductivas que permitieron realizar la detección electroquímica de dopamina.

El material Q presentó el menor tamaño de todos los obtenidos, con un promedio de 100 nm. Presenta un patrón de difracción con señales estrechas que corresponden al plano (002), lo cual indica la presencia de una estructura con un buen grado de ordenamiento, en la que los materiales sintetizados siguen conservando la estructura hexagonal típica de los materiales carbonosos, y este puede ser un factor que favorezca la conductividad del material. Mediante la técnica Raman arroja un valor de relación de área de pico (G/D) de 57% para el material Q. La presencia de la banda D con mayor intensidad que la banda G, además del ensanchamiento y pérdida de intensidad de la banda 2D, indican un mayor grado de defectos estructurales, cuya presencia pueda ser debido a los grupos funcionales de hidroxilo y carbonilo confirmada mediante FTIR. Estos factores pueden favorecer el aumento de sitios electroactivos necesarios para la actividad electroquímica con la dopamina.

En cuanto a las caracterizaciones electroquímicas, mediante voltametría cíclica e impedancia electroquímica se corrobora que los materiales son conductores con alta estabilidad en medio ácido, básico y neutro, útiles para trabajar en una amplia ventana de potencial. Mediante el ajuste Zfit se obtuvo un valor aproximado de resistencia de los materiales en los tres medios electrolíticos, siendo menor en el medio neutro (PBS), por lo que en este medio se obtuvieron las mayores conductancias eléctricas y pueden aplicarse en el sensor electroquímico.

A partir de las técnicas de caracterización aplicadas el mejor material es el Q- KNO_3 3M-5V-2-GP, presentó el menor tamaño de partícula en SEM y DLS, tiene un

buen grado de ordenamiento y presenta la mayor conductancia eléctrica en medio neutro y se dispersa fácilmente en medio acuoso.

Se realizó la detección electroquímica de dopamina mediante voltametría cíclica, se obtuvo la curva de calibración de corriente vs. concentración con un ajuste lineal con un coeficiente de determinación de 0.96 para los materiales Q y P. Para ambos materiales se obtuvieron valores similares de límite de detección y cuantificación, el valor obtenido de límite de detección ($LD=1.72 \mu M$) es menor que el reportado empleando grafeno o nanotubos de carbono como materiales para modificar electrodos, cuyos procesos de síntesis son más complejos, costosos y por consiguiente limitan en gran medida su aplicación práctica. Por otro lado, mediante la síntesis electroquímica es posible obtener nanoestructuras de carbono de una manera más sencilla, rápida y de un menor costo.

5.2 Trabajo a futuro

En la síntesis electroquímica, con las condiciones en las que se encontró el menor tamaño de partícula, se puede plantear un diseño de experimentos (diseño factorial o fraccionado), en el cual se tengan dos niveles, el más alto y bajo, y se den valores al centro para así encontrar las óptimas condiciones para obtener el menor tamaño de partícula.

En cuanto al desarrollo del sensor electroquímico, es necesario que futuras investigaciones se enfoquen en la estabilidad del electrodo, discusión en profundidad sobre el mecanismo de detección de dopamina, influencia del pH del medio electrolítico en el comportamiento electroquímico de la dopamina. Para estudiar la selectividad del sensor es posible realizar un análisis del sensor en una solución buffer de fosfatos en presencia de ácido ascórbico y serotonina, que son dos de los principales agentes interferentes. Se podrían realizar análisis también con un suero que sea muy similar al suero humano, como suero bovino fetal o suero de rata.

Cabe resaltar que la técnica de voltametría cíclica es menos sensible que otras técnicas electroquímicas, por lo que se pudiera emplear voltamperometría de onda cuadrada (SWV) o de pulso diferencial (DPV), para analizar si es posible obtener mejores valores de límite de detección y cuantificación.

Este es un primer paso en cuanto al estudio de la detección electroquímica de dopamina empleando materiales de carbono sin alguna modificación, se espera que en el futuro estos materiales puedan emplearse en la investigación clínica práctica y en la detección "in situ".

5.3 Productos generados



August 2023

TO WHOM IT MAY CONCERN
Present

This is to certify that *Juanita del Carmen Sánchez González, María del Rosario Galindo González, Svetlana Kashina, Rosalba Fuentes Ramírez* presented the contribution: **ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CARBON NANOSTRUCTURES FROM GRAPHITE** as **Poster** modality, in the *D2. Fabrication of Nanostructures by Physical and Chemical Eco-Friendly Techniques for Biomedical Applications* Symposium at the **31st International Materials Research Congress** held in Cancun, Mexico from August 13th to 18th, 2023.

Sincerely,



Jesús González Hernández
President



The Organizing Committee
Acknowledges the Participation of

Juanita del Carmen Sanchez Gonzalez

in the
31st International Materials Research Congress
held in Cancun, Mexico
from August 13th to 18th, 2023



Dr. Jesús González Hernández
SMMater President

ANEXOS

A.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*SEM*, *Scanning Electron Microscope* por sus siglas en inglés) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el análisis de la morfología de la microestructura y las caracterizaciones de la composición química, este instrumento emplea electrones en lugar de luz para formar una imagen.

Su funcionamiento se basa en un sistema óptico de reflexión en el cual se emplea un haz de electrones que es acelerado hasta una longitud de onda aproximadamente de 500 nm y es tratada por lentes condensadores electromagnéticos. El haz de electrones hace un barrido empleando unas bobinas deflectoras a través de la muestra que se desea analizar, por consiguiente, se genera la emisión de diferentes tipos de electrones [81]:

Electrones secundarios: Son electrones de energía muy baja, por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Por lo tanto, proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.

Electrones retrodispersados: Son producidos cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo rechazado en sentido opuesto fuera de la muestra. La intensidad de este efecto varía proporcionalmente en base número atómico de la muestra. Por lo que, dependiendo de la composición superficial, generan imágenes con distinta brillantez.

Rayos X: Para balancear el exceso de energía también se produce la emisión de rayos X; éstos son propios de cada elemento de la muestra, de manera que permiten obtener información semicuantitativa sobre la composición de la muestra [82].

El microscopio electrónico de barrido está compuesto por una fuente de energía de hasta 40 kV, portamuestras y el sistema de ampliación que recoge las señales y procesa la información proveniente de la muestra.

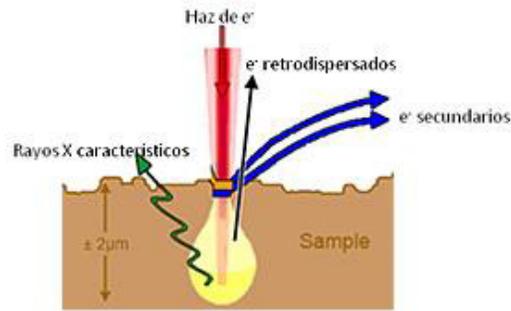


Figura 59. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra. Tomado de [82].

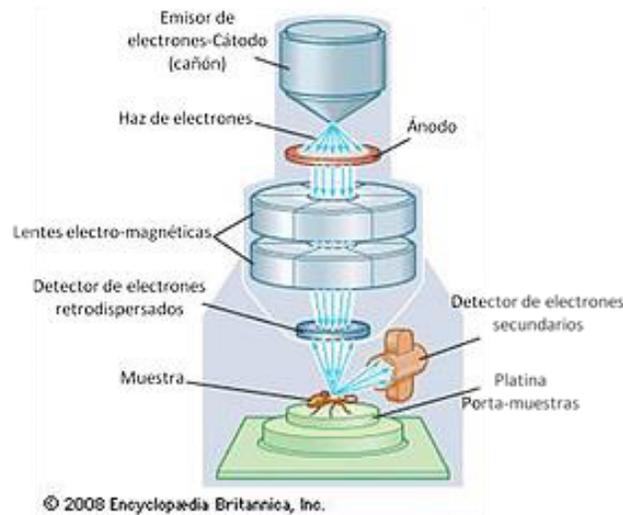


Figura 60. Representación gráfica de las partes que componen un microscopio electrónico de barrido. Tomado de [82].

Mediante esta técnica se pueden caracterizar diversos materiales como: aleaciones metálicas, minerales, polímeros, materiales nanoestructurados, películas delgadas, fibras y biomateriales. Los materiales que no se pueden analizar son los que presentan propiedades magnéticas, a menos que se sometan a un tratamiento apropiado.

A.2 Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La dispersión de luz dinámica (DLS), o dispersión de luz cuasi elástica (QELS), es una técnica no invasiva y utilizada para medir el tamaño y la distribución de tamaño de moléculas y partículas, generalmente en la región submicrométrica, y en algunos casos con tamaños menores a 1 nm.

Esta técnica se emplea para la caracterización de partículas, emulsiones o moléculas que se encuentran dispersas o disueltas en un líquido. La luz láser que se incide a la muestra se dispersa en diferentes intensidades debido al movimiento Browniano de las partículas o moléculas que se encuentran en suspensión. A partir del análisis de esas oscilaciones de intensidad se obtiene la velocidad del movimiento Browniano y mediante la relación de Stokes-Einstein se calcula el tamaño de partícula [83].

Tamaño promedio z: Es un parámetro que se conoce también como media cumulante. Es el parámetro principal y más estable producido por esta técnica.

Índice de polidispersidad: El índice de polidispersidad es un valor adimensional, y se escala de tal modo que los valores menores a 0.05 se observan solo en sistemas muy monodispersos. Los valores mayores a 0.7 indican que la muestra presenta una distribución muy amplia, y posiblemente no sea apta para analizar mediante esta técnica.

Diámetro hidrodinámico: Es el diámetro calculado a partir de las propiedades difusionales de la partícula, que indica el tamaño real de la partícula hidratada y solvatada. Es decir, es el diámetro de una esfera que presenta el mismo coeficiente de difusión traslacional que el de la partícula que se mide, suponiendo una capa de hidratación que rodea la partícula o molécula [84]. La Figura 61 muestra una representación esquemática del experimento de dispersión de luz [85].

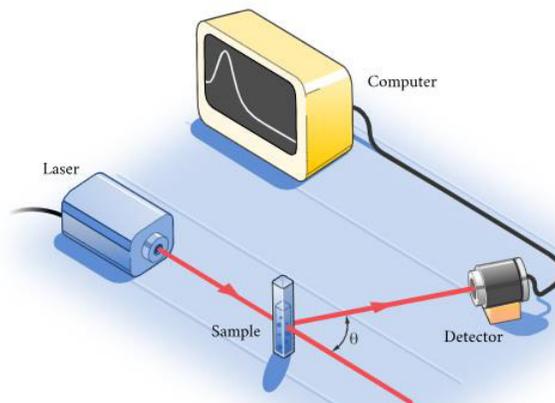


Figura 61. Representación esquemática del experimento de DLS [85].

A.3 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía es el estudio de la interacción de la luz y la materia. Cuando la materia es expuesta a la radiación electromagnética, ésta puede absorberse, transmitirse, reflejarse, dispersarse o producir fotoluminiscencia.

En base a la energía de la radiación incidente, cuando la luz que incide sobre la materia es absorbida, se produce la espectroscopía de absorción, ya sea ultravioleta, visible o infrarroja. De dicha absorción se generan vibraciones intramoleculares que presentan una frecuencia igual a la frecuencia de radiación absorbida, originando señales con frecuencias que concuerdan con la vibración de un enlace específico. Estas vibraciones pueden ser de tensión o flexión que, dependiendo de la simetría de las moléculas, dan origen a diferentes tipos de movimientos (Figura 62) [86].

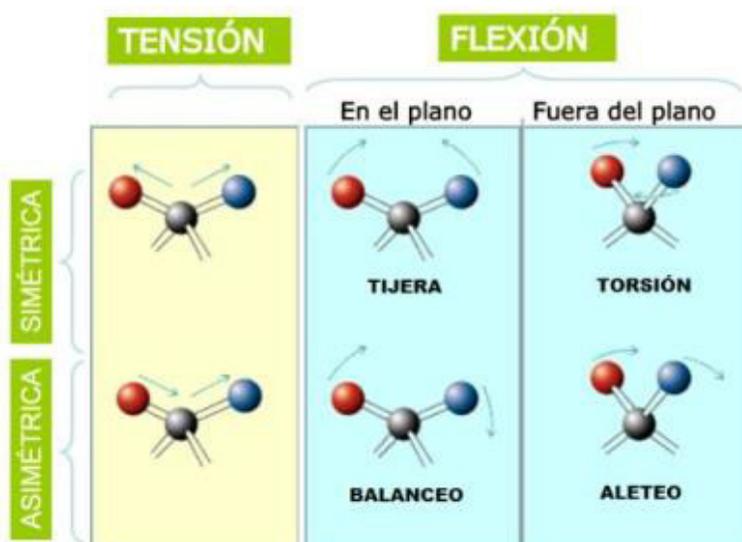


Figura 62. Tipos de vibraciones entre átomos que forman parte de un enlace químico polar [86].

Para que ocurra la absorción en el infrarrojo, la molécula tiene que presentar un cambio en su momento dipolar. Por lo que se observarán bandas de absorción en diferentes zonas del rango IR en base al tipo de enlace, si es simple, doble o triple y del tipo de átomos.

Esta absorción es medida como una función de longitud de onda (número de onda generalmente de $4000-600\text{ cm}^{-1}$). Dando como resultado un espectro IR que funciona como una huella digital molecular, que puede emplearse para la identificación de muestras orgánicas e inorgánicas.

La espectroscopía infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR) reúne los datos espectrales de todas las longitudes de onda en un paso. En este tipo de espectroscopía una fuente continua produce luz IR en una amplia gama de longitudes de onda. Esta luz infrarroja pasa por medio de un interferómetro y

posteriormente es dirigida a la muestra. Primero se obtiene un interferograma que necesita ser convertido en un espectro IR. Este interferograma o señal bruta, representa la intensidad en función de la posición de un espejo móvil en el interferómetro y no en función de la longitud de onda. Por lo que la señal debe primero ser transformada por Fourier (FT) para generar la representación IR más común, de intensidad en función del número de onda. De ahí el nombre de FTIR.

La obtención de espectros FTIR es más rápida que la de los instrumentos dispersivos convencionales y muestran además una relación señal-ruido mejor, y poseen una precisión de longitud de onda mayor debido a que la escala de longitud de onda está calibrada con un láser muy preciso [87].

Los equipos FTIR emplean un interferómetro de Michelson que tiene una fuente de luz, un divisor de haz (Beam Splitter), un espejo fijo, un espejo móvil y un detector (Figura 63). La radiación infrarroja pasa a través de un divisor de haz, posteriormente parte de la radiación se dirige al espejo fijo y la otra es reflejada hacia un espejo móvil. La interferencia de la radiación IR producida por dos haces produce un interferograma [88].

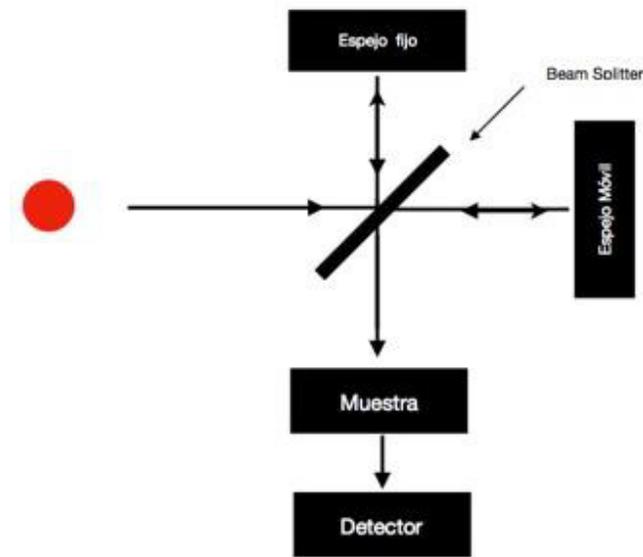


Figura 63. Diagrama interior de un espectrofotómetro FTIR con interferómetro de Michelson [88].

A.4 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica de difracción de rayos x (DRX) sirve para proporcionar las propiedades estructurales como tamaños de grano, orientación preferencial, tensiones y defectos en la estructura, y permite identificar las fases cristalinas presentes en los materiales. En los materiales de carbono permite determinar el grado de grafitización.

Para determinar la estructura de una muestra cristalina se hace incidir un haz de rayos x, con una longitud de onda comparable a las distancias interatómicas. En base al resultado de esta interacción, los rayos x se dispersan por los átomos generando interferencias que pueden ser constructivas o destructivas. En ciertas direcciones del espacio, los rayos dispersados se encuentran en fase y producen interferencia constructiva (Figura 64), dando origen a los diferentes picos de intensidad que son observados en los patrones de difracción del material [86].

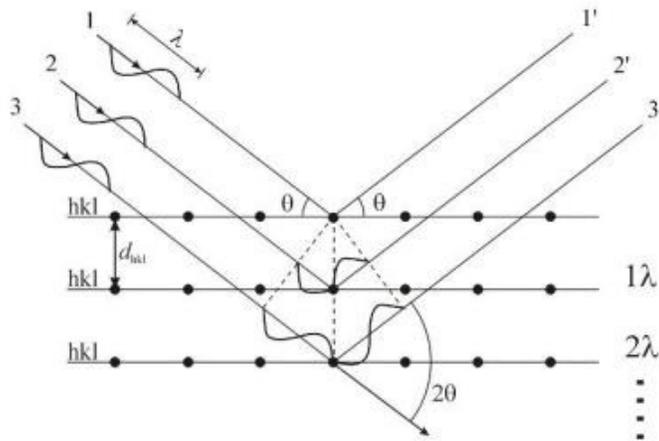


Figura 64. Esquema de la difracción de rayos X [86].

Para que se registre interferencia constructiva de rayos x, la Ley de Bragg (Ecuación 3) debe cumplirse:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (3)$$

Donde la diferencia de caminos ópticos entre dos de esos rayos está dado por: $2d\text{sen}\theta$, donde n es un número entero que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de los rayos x, θ es el ángulo formado entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, d_{hkl} es la distancia interplanar.

Existen distintas direcciones de difracción debido a las diferentes familias de planos con distintas distancias interplanares presentes en un cristal. Esta técnica de DRX permite obtener una huella dactilar de los materiales, debido a que el conjunto de distancias entre planos es característico para cada especie cristalina.

De los difractogramas se pueden obtener ciertos parámetros como:

- Posición de los picos de difracción: Proporciona información del sistema cristalino al que pertenece el material y sus parámetros de red.
- Intensidad del pico: Es un parámetro que se relaciona con la naturaleza de los átomos y las posiciones que éstos tienen en la red cristalina.
- Perfil de los picos de difracción: La anchura y la forma de los picos proporcionan información de la microestructura de la muestra.

Los resultados de DRX se representan en un difractograma, representado por la intensidad del haz difractado contra el ángulo de barrido barrido (2θ) del haz de rayos X con la muestra.

Esta técnica es un método no destructivo que permite el análisis de una gran variedad de materiales como: metales, minerales, polímeros, plásticos, catalizadores, recubrimientos, cerámicos y semiconductores. Su principal aplicación consiste en la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

En la Figura 65 se presenta el diagrama de los componentes de un equipo de DRX [89].

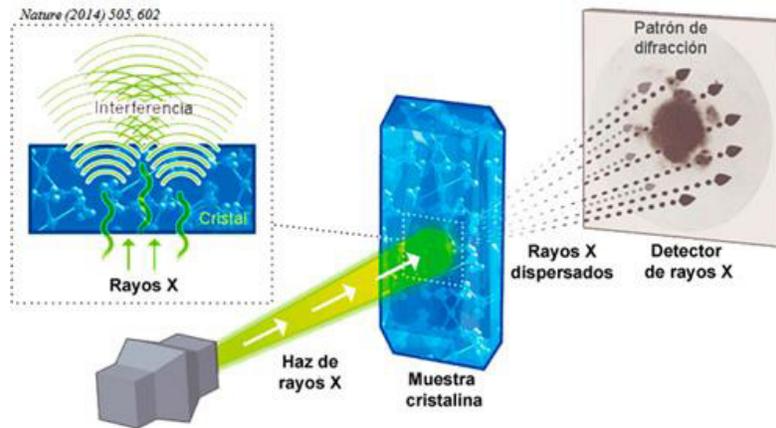


Figura 65. Diagrama de las partes de un equipo de difracción de rayos x [89].

A.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que está basada en la dispersión inelástica de la luz por parte de un material y proporciona información química y estructural.

Al incidir un haz de luz monocromática con una frecuencia ν_0 sobre un material, la mayoría de los fotones son dispersados elásticamente con la misma frecuencia ($\nu_1 = \nu_0$) que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh) y únicamente una pequeña fracción de estos se dispersan inelásticamente (Figura 66). A partir de la dispersión inelástica o dispersión Raman los fotones se dispersan a diferentes frecuencias en relación a los fotones incidentes. Por lo que es posible que se den estos dos escenarios:

- Dispersión Raman Stokes: El fotón incidente excita al sistema desde el estado electrónico fundamental a un estado electrónico virtual y después se relaja a un estado vibracional de mayor energía que el inicial, con una frecuencia $\nu_0 - \nu_i$ donde ν_i es la frecuencia de alguno de los modos vibracionales o rotacionales del material con el que interacciona el fotón. Esto supone una transferencia de energía de los fotones a la muestra.
- Dispersión Raman anti-Stokes: El sistema está en un estado vibracional excitado y se relaja a un estado de menor energía, estado fundamental, con una frecuencia ($\nu_0 + \nu_i$).

Los cambios de frecuencias son específicos de cada material e independientes de la frecuencia del haz de luz incidente.

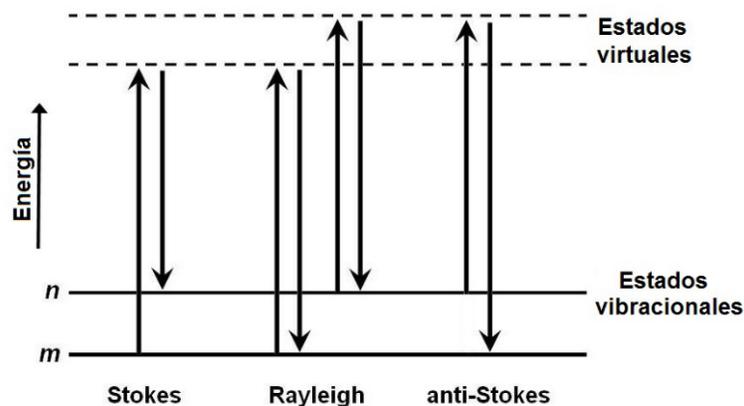


Figura 66. Diagrama de niveles de energía de la dispersión Raman; (a) Dispersión Stokes (b) Dispersión anti-Stokes [86].

En un espectro Raman la intensidad de los fotones dispersados por la muestra en unidades arbitrarias (u.a) es representada en función del cambio en la frecuencia que han experimentado (desplazamiento Raman, cm^{-1}).

7. REFERENCIAS

- [1] F. Arcudi, L. Dordevic, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* 52 (2019) 2070–2079.
- [2] C. Lin, Y. Wang, F. Zhong, H. Yua, Y. Yan, S. Wu, *Chem. Engineer. J.* 401 (2021), 126991.
- [3] N. Wongkaew, M. Simsek, C. Griesche, A.J. Baeumner, *Chem. Rev* 119 (2019) 120-194.
- [4] Geim A.K., Novoselov K.S. (2007). The raise of graphene. *Nature materials.* 6, 186-191.
- [5] Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today* 10(1-2): pp. 20-27.
- [6] Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. (2002). Carbon nanostructures. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 27(3), 227 – 356.
- [7] Hu Y., Shenderova O.A., Hu Z., Padgett C.W., Brenner D.W. (2006). Carbon nanostructures for advanced composites. *Rep. Prog. Phys.* 69, 1847 – 1895.
- [8] Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. (1997). Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon* 35(10–11), 1654 – 1658.
- [9] Galeano C, Meier JC, Soorholtz M, Bongard H, Baldizzone C, Mayrhofer KJ, et al. (2014). Nitrogen-doped hollow carbon spheres as a support for platinum-based electrocatalysts. *Acs Catalysis*;4(11):3856-68.
- [10] Yang F, Zhang Z, Han Y, Du K, Lai Y, Li J. (2015). TiO₂/carbon hollow spheres as anode materials for advanced sodium ion batteries. *Electrochimica Acta*; 178:871-6.
- [11] Zheng G, Lee SW, Liang Z, Lee H-W, Yan K, Yao H, et al. (2014). Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nature nanotechnology*;9(8):618-23.
- [12] Zhang, P., Qiao, Z.-A., & Dai, S. (2015). Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications. *Chemical Communications*, 51(45), 9246–9256. doi:10.1039/c5cc01759a
- [13] Govindaraj A, Sen R, Nagaraju BV, Rao CNR. (1997). Carbon nanospheres and tubules obtained by the pyrolysis of hydrocarbons. *Philosophical Magazine Letters.* 76(5):363-7.
- [14] Miao JY, Hwang DW, Narasimhulu KV, Lin PI, Chen YT, Lin SH, et al. (2004). Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts. *Carbon.* 42(4):813-22.

- [15] Titirici M-M, Antonietti M. (2010). Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*. 39(1):103-16.
- [16] Li HL, Zhang YW, Wu TS, Liu S, Wang L, Sun XP. (2011). Carbon nanospheres for fluorescent biomolecular detection. *Journal of Materials Chemistry*;21(12):4663-8.
- [17] Stöber W, Fink A, Bohn E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*;26(1):62-9.
- [18] Liu J, Qiao SZ, Liu H, Chen J, Orpe A, Zhao DY, et al. (2011). Extension of The Stober Method to the Preparation of Monodisperse Resorcinol-Formaldehyde Resin Polymer and Carbon Spheres. *Angewandte Chemie-International Edition*; 50(26):5947-51.
- [19] Wang XF, Zhu XJ, Wang S, Pan YF, Tian Y. (2016). Direct synthesis of carbon microspheres under acidic conditions and fenofibrate release. *Materials Letters*; 164:156-9.
- [20] Fang Y, Zheng G, Yang J, Tang H, Zhang Y, Kong B, et al. (2014). Dual-Pore Mesoporous Carbon@ Silica Composite Core-Shell Nanospheres for Multidrug Delivery. *Angewandte Chemie*;126(21):5470-4.
- [21] Pol VG, Shrestha LK, Ariga K. (2014). Tunable, functional carbon spheres derived from rapid synthesis of resorcinol-formaldehyde resins. *ACS applied materials & interfaces* ;6(13):10649-55.
- [22] Mazario E, Morales M, Galindo R, Herrasti P, Menendez N. (2012). Influence of the temperature in the electrochemical synthesis of cobalt ferrites nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*; 536:S222-S5.
- [23] Yin H, Zhou Y, Meng X, Shang K, Ai S. (2011). One-step "green" preparation of graphene nanosheets and carbon nanospheres mixture by electrolyzing graphite rod and its application for glucose biosensing. *Biosensors and Bioelectronics* ;30(1):112-7.
- [24] Kashina, S. (2020). Síntesis y caracterización de nanoesferas de carbono para aplicaciones de interés medioambiental. Tesis para obtener el grado de Dra. en Química. Departamento de Química. Universidad de Guanajuato.
- [25] Báez, M. (2017). Integración de sensores electroquímicos basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes en aguas. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencia e Ingeniería de los materiales. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [26] Bravo, I. (2017). Interacción de nanoestructuras de carbono o metálicas con (bio)moléculas y su aplicación al desarrollo de sensores. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

- [27] [14] P. A. Rojas. (2011). Desarrollo de Sensores Electroquímicos y sus aplicaciones. Universidad Nacional de Ingeniería. Facultad de Ciencias. Escuela Profesional de Química. Lima, Perú.
- [28] N. R. Stradiotto, H. Yamanaka, and M. V. B. Zanoni. (2003). Electrochemical sensors: A powerful tool in analytical chemistry. *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, no. 2, pp. 159-173.
- [29] G. Sánchez. (2012). Electroodos de PVC/TTF-TCNQ modificados. Aplicación como sensores y biosensores electroquímicos. Universidad de Córdoba.
- [30] BOUMYA, W., TAOUIK, N., ACHAK, M., & BARKA, N. (2020). Chemically modified carbon-based electrodes for the determination of paracetamol in drugs and biological samples. *Journal of Pharmaceutical Analysis*. doi:10.1016/j.jpha.2020.11.003
- [31] Baptista, F. R., Belhout, S. A., Giordani, S., & Quinn, S. J. (2015). Recent developments in carbon nanomaterial sensors. *Chemical Society Reviews*, 44(13), 4433–4453. doi:10.1039/c4cs00379a
- [32] Tiwari, J. N., Vij, V., Kemp, K. C., & Kim, K. S. (2015). Engineered Carbon-Nanomaterial-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules. *ACS Nano*, 10(1), 46–80. doi:10.1021/acsnano.5b05690
- [33] Smajdor, J., Piech, R., Ławrywianiec, M., & Paczosa-Bator, B. (2018). Glassy carbon electrode modified with carbon black for sensitive estradiol determination by means of voltammetry and flow injection analysis with amperometric detection. *Analytical Biochemistry*, 544, 7–12. doi:10.1016/j.ab.2017.12.025
- [34] Porcel, M. (2017). Desarrollo de sensores electroquímicos de afinidad preparados por electrodeposición para la detección de neurotransmisores. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante.
- [35] J.A. Lieberman, J.M. Kane, J. Alvir. (1897). Provocative tests with phycostimulant drugs in schizophrenia. *Psychopharmacil*. 91. 415-433.
- [36] L. Wu, L.Y. Feng, J.S. Ren, X.G. Qu. (2012). Electrochemical detection of dopamine using porphyrin-functionalized graphene, *Biosens. Bioelectron.* 34. 57–62, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.01.007>
- [37] J. Jana, P. Acharyya, Y.C. Negishi, T. Pal. (2018). Evolution of silver-mediated, enhanced fluorescent Au-Ag nanoclusters under UV activation: a platform for sensing, *ACS Omega* 3. 3463–3470.
- [38] Z. Wu, W.J. Guo, Y.Y. Bai, L. Zhang, J. Hu, D.W. Pang, Z.L. Zhang. (2018). Digital single virus electrochemical enzyme-linked immunoassay for ultrasensitive H₇N₉ avian influenza virus counting, *Anal. Chem.* 90. 1683–1690.

- [39] S.E. Prebihalo, K.L. Berrier, C.E. Freye, H.D. Bahaghighat, N.R. Moore, D.K. Pinkerton, R.E. Synovec (2018). Multidimensional gas chromatography: advances in instrumentation, chemometrics, and applications, *Anal. Chem.* 90. 505–532.
- [40] R. Gupta, P.K. Rastogi, V. Ganesan, D.K. Yadav, P.K. Sonkar. (2017). Gold nanoparticles decorated mesoporous silica microspheres: a proficient electrochemical sensing scaffold for hydrazine and nitrobenzene, *Sens. Actuators B Chem.* 239. 970–978.
- [41] M. Baghayeri, H. Veisi, S. Farhadi, H. Beitollahi, B. Maleki. (2018). Ag nanoparticles decorated Fe₃O₄/chitosan nanocomposite: synthesis, characterization and application toward electrochemical sensing of hydrogen peroxide, *J. Iran Chem. Soc.* 15. 1015–1022.
- [42] D. Sharma, M.I. Sabela, S. Kanchi, K. Bisetty, A.A. Skelton, B. Honarparvar. (2018). Green synthesis, characterization and electrochemical sensing of silymarin by ZnO nanoparticles: experimental and DFT studies, *J. Electroanal. Chem.* 808. 160–172.
- [43] L. Wang, Y. Zheng, X. Lu, Z. Li, L. Sun, Y. Song. (2014). Dendritic copper-cobalt nanostructures/reduced graphene oxide-chitosan modified glassy carbon electrode for glucose sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 195. 1–7.
- [44] S.J. Li, J.M. Du, J. Chen, N.N. Mao, M.J. Zhang, H. Pang, (2014). Electrodeposition of cobalt oxide nanoparticles on reduced graphene oxide: a two-dimensional hybrid for enzyme-free glucose sensing, *J. Solid State Electrochem.* 18. 1049–1056.
- [45] H.X. Dai, Y.L. Chen, X.Y. Niu, C.J. Pan, H.L. Chen, X.G. Chen. (2018). High-performance electrochemical biosensor for nonenzymatic H₂O₂ sensing based on Au@C-Co₃O₄ heterostructures, *Biosens. Bioelectron.* 118. 36–43.
- [46] L. Wang, J. Yu, X.T. Dong, X. Li, Y.Z. Xie, S.H. Chen, P. Li, H.Q. Hou, Y.H. Song. (2016). Three-dimensional macroporous carbon/Fe₃O₄-doped porous carbon nanorods for high-performance supercapacitor, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 4. 1531–1537.
- [47] Y. Zhang, L. Wang, J. Yu, H. Yang, G. Pan, L.F. Miao, Y.H. Song. (2017). Three-dimensional macroporous carbon supported hierarchical ZnO-NiO nanosheets for electrochemical glucose sensing, *J. Alloys. Compd.* 698. 800–806.
- [48] N. Baig, M. Sajid, T.A. Saleh. Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 111 (2019) 47–61, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044>.
- [49] X.J. Sun, L. Zhang, X.H. Zhang, X.X. Liu, J. Jian, D.C. Kong, D.C. Zeng, H.M. Yuan, S.H. Feng. (2020). Electrochemical dopamine sensor based on superionic conducting potassium ferrite, *Biosens. Bioelectron.* 153. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2020.112045>

- [50] T. Gan, Z.K. Wang, J.Y. Gao, J.Y. Sun, K.B. Wu, H.B. Wang, Y.M. Liu. (2019). Morphology dependent electrochemical activity of Cu₂O polyhedrons and construction of sensor for simultaneous determination of phenolic compounds with graphene oxide as reinforcement, *Sens. Actuators, B* 282. 549–558, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.102>.
- [51] L.Y. Jiang, G.W. Nelson, J. Abda, J.S. Foord. (2016). Novel Modifications to Carbon-Based Electrodes to Improve the Electrochemical Detection of Dopamine, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8. 28338–28348, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03879>.
- [52] J. Li, H.F. Shen, S.H. Yu, G.S. Zhang, C.L. Ren, X.Y. Hu, Z.J. Yang. (2020). Synthesis of a manganese dioxide nanorod-anchored graphene oxide composite for highly sensitive electrochemical sensing of dopamine, *Analyst* 145. 3283–3288, <https://doi.org/10.1039/d0an00348d>.
- [53] Y. Wang, L.Y. Wang, Q.F. Zhuang. (2019). A ratiometric electrochemical sensor for dopamine detection based on hierarchical manganese dioxide nanoflower/multiwalled carbon nanotube nanocomposite modified glassy carbon electrode, *J. Alloys Compd.* 802. 326–334, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.124>.
- [54] Y. Wei, Z. Xu, S. Wang, Y. Liu, D.i. Zhang, Y. Fang. (2020). One-step preparation of carbon quantum dots-reduced graphene oxide nanocomposite-modified glass carbon electrode for the simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, and uric acid, *Ionics* 26 (11). 5817–5828, <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03703-5>.
- [55] M.K. Dey, A.K. Satpati. (2017). Functionalised carbon nanospheres modified electrode for simultaneous determination of dopamine and uric acid, *J. Electroanal. Chem.* 787. 95–102, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.01.035>.
- [56] M. Wei, G.Y. Zeng, Q.Y. Lu. (2014). Determination of organophosphate pesticides using an acetylcholinesterase-based biosensor based on a boron-doped diamond electrode modified with gold nanoparticles and carbon spheres, *Microchim. Acta* 181. 121–127, <https://doi.org/10.1007/s00604-013-1078-4>.
- [57] Zhou, J., Sheng, M., Jiang, X., Wu, G., & Gao, F. (2013). Simultaneous Determination of Dopamine, Serotonin and Ascorbic Acid at a Glassy Carbon Electrode Modified with Carbon-Spheres. *Sensors*, 13(10), 14029–14040. doi:10.3390/s131014029
- [58] Z. Guo, M.L. Seol, M.S. Kim, J.H. Ahn, Y.K. Choi, J.H. Liu, X.J. Huang. (2013). Sensitive and selective electrochemical detection of dopamine using an electrode modified with carboxylated carbonaceous spheres, *Analyst* 138. 2683, <https://doi.org/10.1039/c3an36669c>.
- [59] X.J. Zhang, J.B. Zheng. (2019). Hollow carbon sphere supported Ag nanoparticles for promoting electrocatalytic performance of dopamine sensing, *Sens. Actuators, B* 290. 648–655, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.040>.

- [60] H.F. Zhou, S.X. Li, Y.J. Wu, D.J. Chen, Y.H. Li, F.Y. Zheng, H.W. Yu. (2016). Nitrogen-doped carbon spheres surface modified with in situ synthesized Au nanoparticles as electrochemical selective sensor for simultaneous detection of trace nitrophenol and dihydroxybenzene isomers, *Sens. Actuators, B* 237. 487–494, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.122>.
- [61] M. Baghayeri, A. Amiri, M. Fayazi, M. Nodehi, A. Esmaeelnia. (2021). Electrochemical detection of bisphenol on a MWCNTs/CuFe₂O₄ nanocomposite modified glassy carbon electrode, *Mater. Chem. Phys.* 261. 124247, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124247>.
- [62] M. Ghanei-Motlagh, M.A. Taher, M. Fayazi, M. Baghayeri, A. Hosseinifar. (2019). Non-Enzymatic Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide Based on Vanadium Pentoxide Nanostructures, *J. Electrochem. Soc.* 166 (6). B367–B372, <https://doi.org/10.1149/2.0521906jes>.
- [63] M. Baghayeri, H. Alinezhad, M. Tarahomi, M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, B. Maleki. (2019). A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on dendrimer functionalized magnetic graphene oxide decorated with palladium nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 478. 87–93, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.201>.
- [64] S.Pruneanu, AR.Biris, F. Pogacean, C. Socaci, M. Coros, M.C. Rosu. (2015). "The influence of uric and ascorbic acid on the electrochemical detection of dopamine using graphene-modified electrodes", *Electrochim.*
- [65] R. Manjunatha, G.S Suresh, J.S. Melo, S.F.D'Souza, T.V. Venkatesha. (2010). "Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique" *Sensors Actuators B Chem.*
- [66] J, Ogando-Trujillo. (2018). "Detección de neurotransmisores por métodos electroquímicos". Universidad de La Laguna.
- [67] A.J.B. and L.R. Faulkner. (1993). *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 1993. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [68] J. Wang. (2006). *Analytical electrochemistry - 3rd Edition*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [69] Tettamanti, C. (2019). *Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados aplicados al diseño de sensores y biosensores electroquímicos*. Tesis doctoral. Departamento de Fisicoquímica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba. Argentina.
- [70] Macdonald, J.R.; Johnson, W.B. (2005). *Fundamentals of impedance spectroscopy*. Barsoukov, E.; Macdonald, J.R. (editores). *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications*, 2ª Edición. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. pp. 1-26.

- [71] Wang J, Yin HS, Meng XM, Zhu JY, Ai SY. (2011). Preparation of the mixture of graphene nanosheets and carbon nanospheres with high adsorptivity by electrolyzing graphite rod and its application in hydroquinone detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 662(2):317-21.
- [72] Deng, X., Lü, L., Li, H., & Luo, F. (2010). The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. *Journal of Hazardous Materials*, 183(1-3), 923–930. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.07.117
- [73] Lu, J., Yang, J., Wang, J., Lim, A., Wang, S., & Loh, K. P. (2009). One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*, 3(8), 2367–2375. doi:10.1021/nn900546b
- [74] Bergmann, M. E. H., & Rollin, J. (2007). Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes. *Catalysis Today*, 124(3-4), 198–203. doi:10.1016/j.cattod.2007.03.038
- [75] Mohammad A. H., Shahidul I., (2013). Synthesis of carbon nanoparticles from kerosene and their characterization by SEM/EDX, XRD and FTIR. *American Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 1(2). 52-56.
- [76] Ferrari AC, Basko D. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*. (4):235-46.
- [77] Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003
- [78] Lespade, P., Marchand, A., Couzi, M., & Cruège, F. (1984). Caracterisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. *Carbon*, 22(4-5), 375–385. doi:10.1016/0008-6223(84)90009-5
- [79] S.Pruneanu, AR.Biris, F. Pogacean, C. Socaci, M. Coros, M.C. Rosu. (2015). "The influence of uric and ascorbic acid on the electrochemical detection of dopamine using graphene-modified electrodes", *Electrochim.*
- [80] R. Manjunatha, G.S Suresh, J.S. Melo,S.F.D´Souza, T.V. Venkatesha. (2010). "Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid using polystyrene sulfonate wrapped multiwalled carbon nanotubes bound to graphite electrode through layer-by-layer technique" *Sensors Actuators B Chem.*
- [81] Frank, L. (2002). *Advances in Scanning Electron Microscopy. Advances in imaging and electron physics.* 123. 327-270.
- [82] Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM). (2023). Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT. Recuperado de: http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html

[83] Malvern Panalytical (2023). Dispersión de luz dinámica (DLS). Recuperado de: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>

[84] Guía Lab. (2023). Dispersión de luz dinámica: definición de términos comunes. Recuperado de: <https://www.guialab.com.ar/notas-tecnicas/dls/>

[85] Pavan M. V. Raja. Andrew R. Barron. (2023). Dispersión dinámica de la luz. Rice University. Recuperado de:

[https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos_F%C3%ADsicos_en_Qu%C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_\(Barron\)/02%3A_An%C3%A1lisis_f%C3%ADsico_y_t%C3%A9rmico/2.04%3A_Dispersi%C3%B3n_din%C3%A1mica_de_la_luz](https://espanol.libretexts.org/Quimica/Qu%C3%ADmica_Anal%C3%ADtica/M%C3%A9todos_F%C3%ADsicos_en_Qu%C3%ADmica_y_Nano_Ciencia_(Barron)/02%3A_An%C3%A1lisis_f%C3%ADsico_y_t%C3%A9rmico/2.04%3A_Dispersi%C3%B3n_din%C3%A1mica_de_la_luz)

[86] Fernández, I. (2017). Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Comparación con otros materiales carbonosos. Trabajo de fin de grado en Física. Departamento de Química-Física. Universidad de La Laguna.

[87] Bruker. (2023). Conceptos básicos de espectroscopía infrarroja. Guía de espectroscopía infrarroja. Recuperado de: <https://www.bruker.com/es/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>

[88] Antares Instrumentación (2023). Espectroscopía de Infrarrojo FTIR. Espectros FTIR, teoría, instrumentación, aplicaciones y limitaciones. Recuperado de: <https://www.antaresinstrumentacion.com/espectroscopia-ftir/>

[89] Willard, H.H.; Merritt, L.L. jr.; Dean, J.A. y Settle, F.A. (1991). "Métodos Instrumentales de Análisis", Grupo Editorial Iberoamerica. México.