

“COMPARACIÓN DE SUPERFICIES NANOESTRUCTURADAS DE CARBONO PARA SU EMPLEO EN ELECTROANÁLISIS”

TESIS DE GRADO

ALDANA GRIMALDI

28/11/2014

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción.....	3
1.1. Metales pesados como contaminantes	3
1.2. La descentralización analítica.....	4
1.3. Las técnicas electroanalíticas	5
1.3.1. Voltamperometría de onda cuadrada (SWV).....	6
1.3.2. Sustitución del mercurio por el bismuto.....	11
1.3.3. Análisis de Plomo y Cadmio por SWASV	11
1.4. El carbono y sus formas nanoestructuradas	13
1.4.1. Grafito	13
1.4.2. Grafeno.....	17
1.4.3. Fullerenos	19
1.4.4. Nanotubos de carbono.....	20
1.5. Electrodo serigrafado	23
2. Objetivos.....	26
2.1. Objetivo general.....	26
2.2. Objetivos específicos.....	26
3. Materiales y métodos.....	27
3.1. Reactivos y soluciones.....	27
3.2. Limpieza del material de vidrio	28
3.3. Sistema electroquímico.....	28
3.4. Pretratamiento de los electrodos de trabajo.....	29
3.5. Potencial de referencia en los electrodos serigrafados.....	29
3.6. Caracterización topográfica de los electrodos.....	30
3.6.1. Microscopía electrónica de barrido	30
3.6.2. Determinación de la dimensión superficial (fractal).....	31
3.7. Caracterización electrónica de los electrodos	33

3.7.1. Determinación del coeficiente de difusión	33
3.7.2. Determinación del coeficiente de transferencia de carga.....	33
3.8. Plateado de los electrodos con Bismuto.....	34
3.9. Análisis de Pb y Cd sobre electrodos de película de Bi	34
4. Resultados y discusión.....	36
4.1. Caracterización superficial mediante SEM.....	36
4.2. Selección de las cuplas redox.....	37
4.3. Evaluación de la superficie con la cupla $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	39
4.4. Superficies modificadas con grafeno	40
4.5. Superficies modificadas con nanotubos de carbono	41
4.6. Propiedades de transferencia electrónica	42
4.7. Análisis de plomo (II) y cadmio (II) sobre electrodos serigrafiados plateados con bismuto.....	45
Conclusiones.....	48
Agradecimientos.....	49
Referencias	50

1. INTRODUCCIÓN

1.1. METALES PESADOS COMO CONTAMINANTES

La contaminación por metales pesados es un problema de Salud Pública a nivel mundial [1, 2] y en consecuencia, la cuantificación de metales pesados como el plomo y el cadmio es de especial importancia tanto en diagnóstico clínico como a nivel ambiental [3]. Si bien una fuente de contaminación se produce por procesos biogeoquímicos, la mayor parte proviene de actividades antropogénicas: emisiones aéreas de plantas de combustión, incineración de residuos, desechos de la industria minera y residuos urbanos [4-6]. Una vez liberados al ambiente, los metales pueden permanecer por décadas o siglos, ya que no son biodegradables. Dependiendo de la ruta de contaminación, los metales pesados pueden aparecer en fuentes de alimentos vegetales (verduras, granos, frutas) o animales (ganado, pescado) a través de los procesos de bioacumulación. En ambos casos, los seres humanos, ubicados en el tope de la cadena trófica, resultan ser los más afectados [1, 2]. Otras fuentes de contaminación provienen del propio ambiente doméstico, por ejemplo, a través de las cañerías antiguas y de las pinturas, todas hechas a base de plomo.

Una vez que ingresan al organismo vía ingesta, inhalación o por contacto con la piel, los metales pesados pueden causar náuseas, vómitos, diarrea o reacciones alérgicas en caso de una exposición de corta duración o a bajos niveles [7]. En el caso de exposiciones de larga duración, crónicas o a altos niveles, estos metales pueden causar severas enfermedades, pueden reducir el crecimiento y el desarrollo, pueden causar cáncer, daño en los órganos o en el sistema nervioso, o incluso la muerte [2].

Existen varios métodos para la detección de metales pesados, como por ejemplo la espectroscopia de absorción atómica [8, 9], la espectroscopia UV-visible, cromatografía iónica y espectrometría de absorción atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. No hay duda de que estos métodos son efectivos y alcanzan los niveles de detección requeridos por las normativas de control. Sin embargo, los procedimientos analíticos suelen insumir mucho tiempo, requieren técnicos altamente calificados y equipos muy sofisticados. Otra de sus desventajas es que estos métodos no son aptos para el análisis en campo ni para realizar muestreos múltiples. Por estos motivos, es necesario contar con una metodología que permita la determinación de metales pesados de manera más simple y barata, que sea portátil para poder realizar medidas en campo y para facilitar la toma de decisiones a nivel preventivo y paliativo [10].

1.2. LA DESCENTRALIZACIÓN ANALÍTICA

La necesidad de contar con procedimientos analíticos que permitan la realización de medidas in situ y no en los laboratorios centralizados, nos introduce al tema de la “descentralización analítica”.

Distintos episodios de contaminación, como por ejemplo el de contaminación por plomo, temática conocida por alertar al Uruguay desde que estudios científicos publicados en el año 1999 revelaron la incidencia de plumbemia infantil en algunos barrios de Montevideo, llevaron a la toma de una serie de medidas legislativas.

Cumplir con los estándares y regulaciones necesarias para evitar nuevos episodios de contaminación, viene acompañado de un aumento significativo del número de análisis que deben realizarse, aumentando la demanda analítica para la determinación del contaminante. Para poder cumplir con dicha demanda el CDC de EE.UU propuso como solución, en los años 70, promover la investigación en el desarrollo de nuevas técnicas que pudieran ser empleadas en campo, de manera de poder llevar a cabo los análisis correspondientes de forma masiva. Estas nuevas técnicas pueden agruparse bajo el término de “técnicas descentralizables”, es decir, aquellas propuestas metodológicas que pueden llevarse a cabo sin la necesidad de montajes aparatosos en los laboratorios.

La posibilidad de desarrollar metodologías descentralizables está directamente relacionada con los avances en la electrónica que conllevan a una disminución del tamaño de los equipos. Los últimos años han estado marcados por una nueva revolución tecnológica: el desarrollo de la nanotecnología. El hombre ha sido capaz no sólo de reconocer las propiedades de la materia a escala nano (10^{-9} m), sino que también ha podido manipular la materia en esta escala. Los desarrollos en nanotecnología dominan los nuevos desarrollos en electrónica, haciendo que los dispositivos y equipos sean más pequeños aún. A esto se suma la existencia de nanomateriales, como las nanopartículas y los nanotubos, que poseen propiedades ópticas y eléctricas que resultan interesantes a la hora de desarrollar sensores analíticos. Estos desarrollos han dado un nuevo impulso a la descentralización analítica, y en consecuencia, al desarrollo de nuevas metodologías analíticas capaces de disminuir el impacto del creciente número de muestras que deben ser analizadas, es decir, que conducen a mejorar la atención de la demanda analítica existente.

Entre los nuevos dispositivos creados con los avances en electrónica y nanotecnología están los potenciostatos de bolsillo, sistemas electródicos desechables, digestores

portátiles, y nuevas técnicas de base nanotecnológica para ensayos tipo positivo/negativo. De esta manera se puede detectar de focos de contaminación en campo. Es de igual manera indispensable validar el uso de estas técnicas, para lo que es necesario contar con laboratorios de referencia, que den cuenta de la calidad de los nuevos procedimientos, de manera de asegurar la confianza de los usuarios.

De esta forma, el empleo de técnicas descentralizables cumple un papel preponderante para los diferentes laboratorios en el soporte de las tareas de detección de fuentes de contaminación, control de las líneas de producción, rutinas de muestreo, y rediseño estadístico de muestreos.

1.3. LAS TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS

Las técnicas electroanalíticas ofrecen ventajas en este sentido, como la simplicidad, posibilidad de análisis simultáneos de diferentes analitos, bajos costos, precisión, sensibilidad y alta estabilidad, las cuales son requeridas para la detección de metales pesados. Entre las técnicas electroquímicas, la voltamperometría ha sido ampliamente reconocida como una técnica poderosa para la determinación de metales traza debido a su habilidad única de pre-concentrar los iones metálicos durante la etapa de concentración [10]. Adicionalmente, los desarrollos en electrónica han permitido diseñar potenciostatos de pequeño tamaño capaces de operar con baterías, lo que facilita la descentralización de la medida analítica. A esto se suma la incorporación de electrodos serigrafiados (*screen-printed*) que son de bajo costo, alta reproducibilidad, y desechables, lo que eliminaría los procedimientos de preparación y activación de los electrodos de carbono vítreo.

Los electrodos basados en mercurio han sido utilizados por largo tiempo en el análisis de metales pesados, ya que su elevado sobrepotencial para el desprendimiento de hidrógeno permite que se alcancen valores más negativos de potencial. Sin embargo, su alta toxicidad y las nuevas regulaciones ambientales han exigido el desarrollo de electrodos sin mercurio [3, 10]. Es por ello que se evalúa como un posible reemplazo del mercurio al electrodo de bismuto, que posee características analíticas tan buenas como las del mercurio, pero con la ventaja de no presentar un peligro para el operador ni para el ambiente ya que es considerado uno de los metales menos tóxicos [3].

1.3.1. VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA (SWV)

Las técnicas voltamperométricas de redisolución se basan en la pre-concentración de un analito (que se encuentra inicialmente presente en disolución) sobre la superficie de un electrodo, y su posterior redisolución desde ese electrodo; ambas etapas se basan en reacciones redox que involucran al analito. (Figura 1). La respuesta voltamperométrica medida puede utilizarse para determinar la concentración en la disolución de la especie pre-concentrada si las condiciones experimentales se mantienen constantes durante la etapa de pre-concentración. La pre-concentración de la especie a analizar hace a la mayor ventaja de este tipo de técnicas al compararlas con las de análisis voltamperométricos directos, ya que el analito puede concentrarse en factores que oscilan entre 100 y más de 1000, por lo que la voltamperometría de redisolución resulta especialmente adecuada para el análisis de trazas, consiguiéndose límites de detección de hasta 10^{-10} - 10^{-11} M [11].

Existen diversas modalidades de las técnicas de voltamperometría de redisolución. Para la determinación de metales pesados se suele usar la voltamperometría de redisolución anódica (*Anodic Stripping Voltammetry*). En esta técnica la pre-concentración se lleva a cabo mediante una electrodeposición catódica aplicando un potencial negativo al electrodo de trabajo, donde los iones metálicos se reducen y concentran. Los metales así electrodepositados son posteriormente redisueltos aplicando un barrido anódico de potencial hacia valores más positivos que el de deposición [11].

La etapa de electrodeposición donde se pre-concentran los metales se lleva a cabo bajo agitación constante y a un potencial igualmente constante, E_d , que debe ser mantenido por un determinado tiempo, t_d . El potencial E_d debe ser tal que permita la reducción de los iones metálicos de interés y que así se forme la correspondiente amalgama sobre la superficie electródica. El período de tiempo, t_d , durante el cual se debe mantener el potencial de deposición varía en función del límite de detección deseado para los analitos. Como el área del electrodo es pequeña y t_d es mucho menor que el tiempo que se necesita para una electrólisis exhaustiva, la corriente (i_d) permanece prácticamente constante durante este proceso, siendo el número de moles de metal depositado $i_d t_d / nF$, donde n representa el número de electrones intercambiados y F la constante de Faraday.

La técnica continúa con un corto período de reposo, t_r , donde si bien se continúa aplicando el potencial E_d , la agitación cesa para permitir que la disolución quede en reposo y que la concentración del metal en la amalgama llegue a ser uniforme. Se

prosigue con la etapa de redisolución barriendo el potencial hacia valores más positivos. La intensidad de la respuesta voltamperométrica, i_p , suele ser el parámetro experimental que se relaciona con la concentración del analito [11].

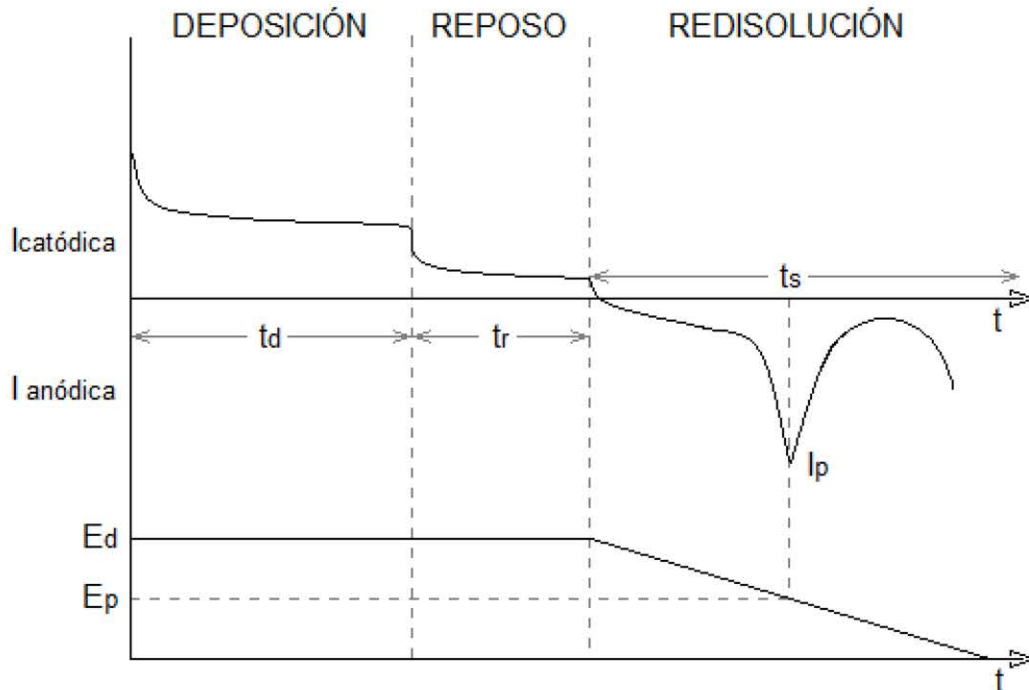


FIGURA 1. ESQUEMA DE LAS DISTINTAS ETAPAS DE LA TÉCNICA VOLTAMPEROMÉTRICA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICAS.

Los parámetros instrumentales que se pueden controlar en la etapa de electrodeposición son el potencial de deposición, el tiempo de deposición, la velocidad de agitación y el área del electrodo, siendo los dos primeros los más importantes. Dependiendo del potencial aplicado, se depositan uno o más de los iones presentes en la disolución, requiriéndose un potencial de electrodeposición más negativo a medida que disminuye el potencial redox del metal que se desea depositar. En consecuencia, cuando se obtienen picos parcialmente solapados, la elección adecuada del potencial de deposición puede determinar la selectividad de la determinación. En cuanto al tiempo de deposición, en general, cuanto más grande es, mayor es la cantidad de analito en el electrodo para la etapa de redisolución. Sin embargo, una excesiva concentración del analito puede tener efectos perjudiciales sobre la calidad de la señal analítica (pico de redisolución). La etapa de deposición se ve facilitada por un transporte convectivo que puede lograrse mediante rotación o agitación. La efectividad del sistema hidrodinámico influye directamente sobre la intensidad de analito que fluye, y por lo tanto, sobre la cantidad de analito que se depositara en el electrodo [11].

Una variante dentro de las técnicas voltamperométricas de redisolución es la voltamperometría de onda cuadrada (SWV, *square-wave voltammetry*). Esta es una

técnica electroquímica que puede ser aplicada para medidas electrocinéticas y analíticas. La técnica surge del conmutador de Kalousek y de la polarografía de onda cuadrada de Barker. Kalousek construyó un instrumento con un conmutador giratorio, el cual cambiaba el potencial del electrodo entre dos niveles de voltajes con una frecuencia de cinco ciclos por segundo. A partir de este dispositivo, se diseñaron tres métodos para programar los voltajes, denominados tipo I, tipo II y tipo III. Los polarogramas del tipo I se registraron mediante la superposición de una onda cuadrada de baja amplitud a la rampa de voltaje convencional. El registro de la corriente se realiza solo durante el potencial más alto del medio ciclo, así la respuesta obtenida se caracteriza por una corriente de oxidación máxima y un potencial medio $E_{1/2}$ (definido como la mitad del potencial del polarograma dc de la reacción del electrodo) caracterizado por la reducción del reactivo durante el potencial más bajo del medio ciclo. La corriente en este punto no es registrada, en cambio, sí es registrada la corriente en el potencial más alto de ese medio ciclo donde el reactivo se oxida. El método fue mejorado por Ishibashi y Fujinaga, quienes introdujeron la polarografía diferencial en la que se medía la diferencia entre las corrientes entre los medios ciclos sucesivos de una señal de onda cuadrada [12].

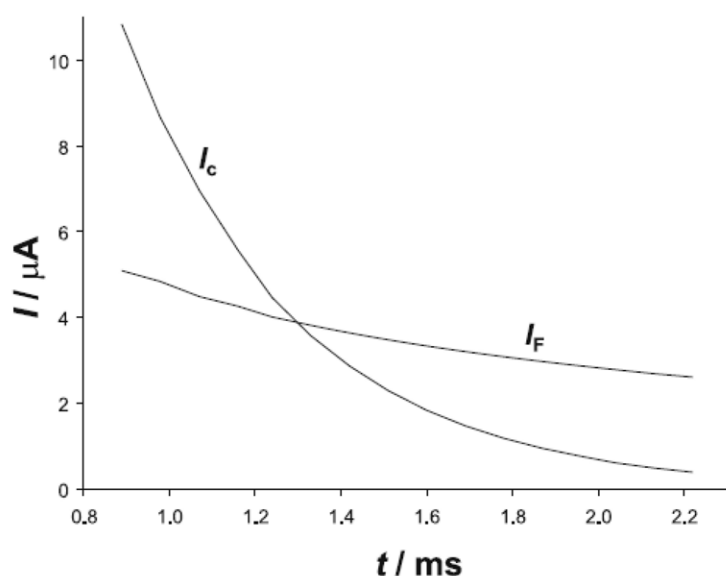


FIGURA 2. ESQUEMA DE LA CORRIENTE DE CARGA (I_c) Y DE LA CORRIENTE FARADAICA (I_F) DE UNA DOBLE CAPA DURANTE LA SEGUNDA MITAD DEL ÚLTIMO MEDIO CICLO DE LA SEÑAL DE ONDA CUADRADA.

El objetivo de las innovaciones de Barker era minimizar la influencia de la corriente capacitiva, es decir, ser capaz de discriminar esa corriente de la corriente faradaica que surge de la reacción electroquímica en estudio. Durante cada medio ciclo la corriente de carga de la doble capa decrece exponencialmente con el tiempo, mientras que la corriente faradaica es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo (Figura

2). Bajo ciertas condiciones, la corriente de carga al final de cada ciclo puede ser menor que la corriente faradaica. Generalmente, la corriente capacitiva es eliminada en parte por la sustracción de la corriente medida al final de dos ciclos sucesivos. Esto se debe a que la corriente capacitiva depende de la diferencia entre el potencial del electrodo y su potencial de carga cero. Si la amplitud de la onda cuadrada es pequeña, la diferencia entre la corriente capacitiva de la mitad anódica y la mitad catódica del ciclo es también pequeña, y por esta razón, la voltamperometría de onda cuadrada, la polarografía de pulso diferencial, y la voltamperometría de pulso diferencial son capaces de discriminar a la corriente capacitiva [12].

El método de la voltamperometría de onda cuadrada fue desarrollado mediante la superposición de una señal de onda cuadrada a una señal escalonada. Algunas de las posibles formas de onda se muestran en la Figura 2, donde se ve cómo varía el potencial de barrido anódico en función del tiempo. Por lo general, cada ciclo de onda cuadrada tiene lugar durante el período de un escalón, pero en voltamperometrías de onda cuadradas múltiples (Figura 2c) se aplican varios ciclos en un solo tramo. La señal asimétrica que se muestra en la Figura 2b es la forma general de la voltamperometría de pulso diferencial [12].

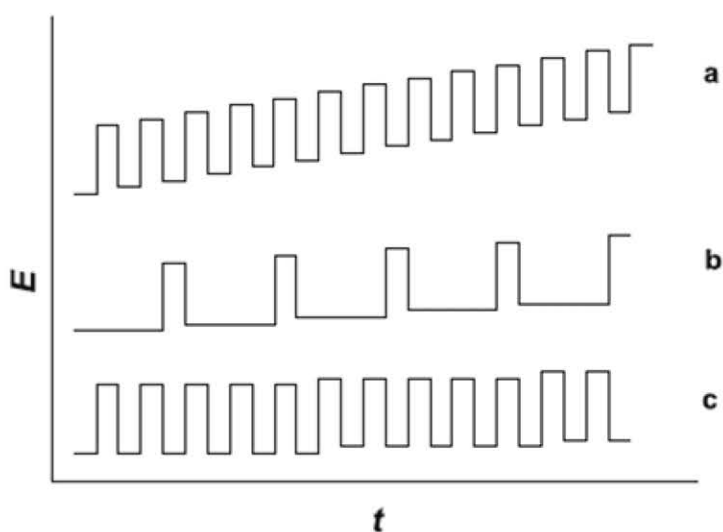


FIGURA 3 FORMAS DE LAS ONDAS OBTENIDAS MEDIANTE LA SUPERPOSICIÓN DE UNA SEÑAL DE ONDA CUADRADA A UNA SEÑAL DE ESCALERA: (A) VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA, (B) VOLTAMPEROMETRÍA DIFERENCIAL DE PULSO Y, (C) VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA MÚLTIPLE.

El método de la voltamperometría de onda cuadrada fue desarrollado mediante la superposición de una señal de onda cuadrada a una señal escalonada. Algunas de las posibles formas de onda se muestran en la Figura 3., donde se ve cómo varía el

potencial de barrido anódico en función del tiempo. Por lo general, cada ciclo de onda cuadrada tiene lugar durante el período de un escalón, pero en voltamperometrías de onda cuadradas múltiples (Figura 3c) se aplican varios ciclos en un solo tramo. La señal asimétrica que se muestra en la Figura b es la forma general de la voltamperometría de pulso diferencial [12].

En el caso de la forma de la onda que se muestra en la Figura 2 a, en cada escalón de la señal se le superpone un ciclo de onda cuadrada simple, de esta manera se puede considerar a la forma de la onda como un tren de pulsos dirigidos hacia potenciales más altos y más bajos sumados al potencial correspondiente a la altura del escalón. La magnitud de cada pulso, E_{sw} , es igual a la mitad de la amplitud de la separación entre picos de una señal de onda cuadrada. Por razones históricas la altura del pulso E_{sw} es llamada la amplitud de la onda cuadrada (square-wave amplitud). La duración de cada pulso es la mitad del periodo de un escalón: $t_p = \tau/2$. La frecuencia de la señal es el recíproco del periodo $f = 1/\tau$. El incremento del potencial ΔE es la altura de un escalón. En función de la dirección del barrido se pueden diferenciar un pulso “hacia adelante” de uno hacia atrás”. Las corrientes se miden durante los últimos microsegundos de cada pulso, la diferencia entre las corrientes medidas en dos pulsos sucesivos del mismo escalón se registra como la respuesta neta ($\Delta I = I_f - I_b$) (FIGURA 3).

Las corrientes se grafican como función de los potenciales correspondientes a la forma escalonada de la onda. El periodo t_0 (en el caso de la Figura 4 sería el correspondiente al tiempo “1”) que puede ser previo a la primera señal, es utilizado para la acumulación del reactivo en la superficie del electrodo de trabajo (t_d) [12].

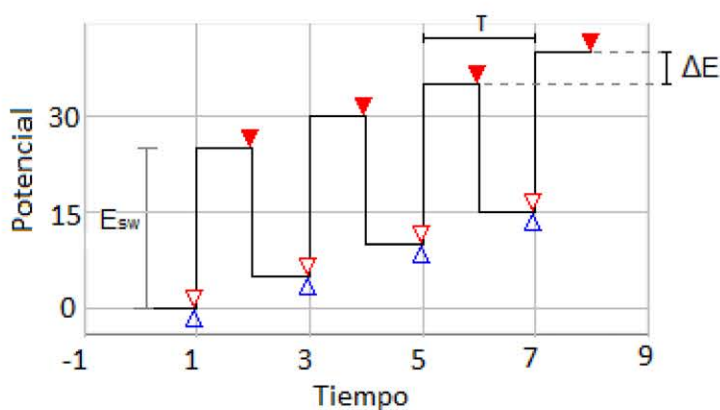


FIGURA 4. FORMA DE LA ONDA DE LA VOLTAMPEROMETRÍA DE ONDA CUADRADA.

La respuesta de los experimentos de SWV consiste en puntos discretos, con una componente de corriente y otra de potencial, separados entre ellos por el incremento de potencial entre un escalón y otro. Así, ΔE determina la velocidad de barrido del

potencial y la densidad de información en la respuesta. La velocidad de barrido está definida como $\Delta E/\tau$, y la densidad de información es el número de puntos de corriente-potencial en un cierto rango de potencial. Como en toda voltamperometría, la corriente aumenta proporcionalmente con la velocidad de barrido. Para una mejor apreciación gráfica se suelen unificar los puntos, sin embargo esta línea no tiene ningún significado físico ya que no hay razón teórica para interpolar ninguna función matemática entre los puntos experimentalmente determinados. Las corrientes medidas con ΔE más chicas son más chicas que los valores predichos por la interpolación entre dos puntos medidos con ΔE más grandes [12].

Esta técnica, debido a su capacidad de discriminar la corriente capacitiva, tiene la ventaja de no requerir la remoción del oxígeno de la disolución y tiene como característica la capacidad de utilizar una ventana de potencial muy negativa.

1.3.2. SUSTITUCIÓN DEL MERCURIO POR EL BISMUTO

Los electrodos de película de bismuto han sido propuestos como alternativa a los electrodos de película de mercurio para el análisis por SWASV. El bismuto es considerado inocuo desde el punto de vista toxicológico y no carcinogénico. La principal ventaja del bismuto es su capacidad de formar aleaciones binarias o multi componentes con varios metales pesados [13], además de ser el metal más diamagnético, por lo que no presenta problemas de conductancia. Otro aspecto a destacar del bismuto frente al mercurio es su insensibilidad al oxígeno disuelto, eliminando toda etapa de protección atmosférica durante el análisis.

A la hora de diseñar un electrodo de bismuto se deben considerar dos aspectos centrales: el sustrato sobre el que se formara la película de bismuto, y el método utilizado para formar dicha película. El bismuto puede ser plateado sobre diferentes soportes, siendo los sustratos de carbono en sus diferentes formas (pasta de carbono, carbono vítreo, mina de lápiz, tinta de carbono, fibra de carbono) los soportes más importantes.

1.3.3. ANÁLISIS DE PLOMO Y CADMIO POR SWASV

En el caso de la cuantificación de plomo/cadmio en electrodos con película de bismuto, la técnica de análisis requiere dos pasos que son electroquímicamente opuestos: la

formación de la aleación entre el plomo/cadmio presente en disolución y el bismuto, y la redisolución del plomo en la disolución nuevamente [3].

La formación de la película de bismuto sobre el electrodo puede llevarse a cabo de dos maneras: *ex situ* o *in situ*. La deposición *ex situ* implica que la modificación se realiza en una disolución diferente a la que se utilizará posteriormente para el análisis [14]. En cambio, la modificación *in situ* es aquella donde el bismuto que se depositará sobre el electrodo es añadido en la misma disolución que contiene al analito [15].

La concentración de bismuto en la disolución es de suma importancia ya que ésta determinará, junto con el tiempo de deposición, el espesor de la capa de bismuto que se va a formar, lo que impactará sobre diferentes aspectos relacionados con el procedimiento analítico. Una capa de bismuto muy gruesa no influirá en la posición de los picos, pero sí afectará la altura del pico y su ancho de base, por lo que va a incidir en la resolución analítica. Esto se debe a que una capa muy gruesa tendrá más bismuto para formar aleaciones con el plomo, pero esto inhibe la capacidad de conducir la corriente, por lo que disminuye la sensibilidad de la técnica. Por otro lado, una capa muy fina puede no alcanzar para cubrir la superficie del electrodo y/o no brindar la suficiente cantidad de bismuto para detectar el plomo con una resolución aceptable [3].

Frecuentemente, la respuesta de la SWV es distorsionada por el ruido electrónico, por lo que es necesario un procedimiento de suavizado para lograr una correcta interpretación. Mediante el suavizado de la señal, el juego de puntos discretos se transforma en una curva continua de corriente-potencial, por lo que es mejor que el ΔE sea lo más pequeño posible. Es importante no hacer abuso de esta herramienta para evitar que el suavizado oculte información relevante.

Si la reacción en estudio se encuentra bajo control cinético, entonces la concentración del reactivo y del producto sobre la superficie del electrodo se relaciona mediante la ecuación de Butler-Volmer:

$$(Ec.1) \quad \frac{i}{nFA} = -k_s \exp(-\alpha\varphi) [(c_O)_{x=0} - (c_R)_{x=0} \exp(\varphi)]$$

$$(Ec.2) \quad \varphi = \left(\frac{nF}{RT}\right) (E - E^\circ)$$

donde i es la corriente, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday, A es la superficie del electrodo, k_s es la constante cinética estándar de transferencia de carga, α es el coeficiente de transferencia catódica, C_O y C_R son las concentraciones del

reactivo y del producto respectivamente, E es el potencial del electrodo y E° es el potencial estándar, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta[2].

Otros parámetros a considerar al cuantificar plomo sobre películas de bismuto es que por lo general se utilizan medios ácidos para evitar la aparición de iones como el OH^- , generalmente soluciones que tengan su pH entre 4 y 5 como el *buffer* acetato. El potencial de deposición suele ser entre 0.3 y 0.5 V más negativo que el E° del metal a analizar [3].

1.4. EL CARBONO Y SUS FORMAS NANOESTRUCTURADAS

1.4.1. GRAFITO

El grafito, que podría considerarse como formado por varias capas paralelas de grafeno, está compuesto por láminas planas formadas por átomos de carbono unidos a través de una hibridación sp^2 generando una red hexagonal (Figura 5). La geometría de este enlace hace que el grafito sea suave, resbaloso, opaco y conductor. Cada átomo de carbono en la hoja de grafito está unido solo a otros tres, los electrones pueden moverse libremente desde un orbital p no hibridizado a otro formando una infinita red de orbitales π deslocalizados que originan su conocida conductividad eléctrica [16].

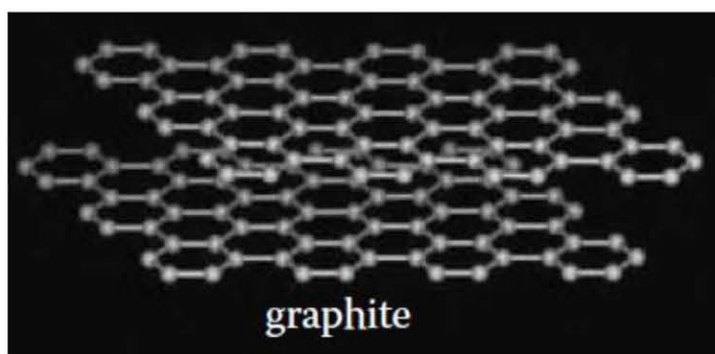


FIGURA 5. ESTRUCTURA DEL GRAFITO

En la estructura en capas del grafito se pueden identificar dos tipos de planos: el plano basal, que contiene a todos los átomos de una capa particular de grafito; y el borde, el cual es perpendicular al plano basal (Figura 6).

Debido a la naturaleza del enlace entre los átomos de carbono en el grafito, los dos planos poseen propiedades electroquímicas diferentes. Por ejemplo, para la mayoría de las cuplas redox, la cinética para la transferencia electrónica en los bordes es considerablemente mayor que en el plano basal. Por lo tanto, un electrodo de carbono que tenga tanto zonas de borde como basales será electroquímicamente heterogéneo,

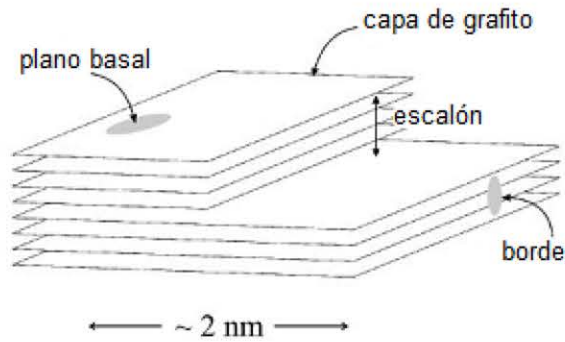
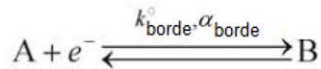


FIGURA 6. ESQUEMA DE LA DISPOSICIÓN DE LAS CAPAS DE GRAFITO, DONDE SE OBSERVAN DOS ZONAS, LA ZONA DEL PLANO BASAL, DONDE TODOS LOS ÁTOMOS DE CARBONO ESTÁN CONTENIDOS EN UNA CAPA PARTICULAR; Y LA ZONA DE BORDE, LA CUAL ES PERPENDICULAR AL PLANO BASAL.

y la reacción redox que tendrá lugar será descrita por dos juegos de reacciones, cada una con una constante de velocidad diferente [17]:



para la zona de los bordes y



para la zona del plano basal, y donde k_i° y α_i son las constantes estándar de transferencia electrónica y el coeficiente de simetría para el material i del electrodo (siendo i el plano basal o la zona de bordes), respectivamente[17].

La superficie basal en los electrodos formados por una superficie de grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG, *highly ordered pyrolytic graphite*) consiste en capas de grafito que yacen paralelas a la superficie, separadas entre ellas por 3.35 Å. Se le llama "defectos de superficie" a la exposición de los bordes, de cada capa de grafito, en forma de escalones (Figura 6). Se ha demostrado que este tipo de estructura puede tener una cobertura de defectos de borde tan baja como el 0.2%. Estos defectos de borde afectan notoriamente las características voltamperométricas de los HOPGs, sin embargo, al ajustar los datos experimentales a un modelo teórico, se considera que la superficie HOPG es homogénea, y se asume una difusión lineal a toda la superficie del electrodo. Teniendo en cuenta la heterogeneidad de la superficie del electrodo debido a la separación entre los defectos de borde, la difusión no lineal será relevante. Al decrecer en el tamaño de los electrodos con respecto al tamaño de la capas de

difusión, la contribución de la difusión convergente a la voltamperometría aumenta, de forma tal que se obtiene un transporte de masa mayor por unidad de área del electrodo, resultando así en una mayor densidad de corriente y en voltamperogramas altamente distorsionados en comparación a los voltamperogramas obtenidos con los macroelectrodos (Figura 7).

Si se tuvieran microelectrodos separados por un cierto espacio de material inerte, en la voltamperometría se observaría que al principio del barrido de potencial los electrodos individuales son independientes, contando cada uno con su capa de difusión sin perturbaciones. De esta manera, la respuesta voltamperométrica muestra las características de los microelectrodos independientes. En cierto punto, las capas de difusión de los microelectrodos adyacentes se comienzan a solapar resultando en una situación donde la disolución en la región de solapamiento es compartida por más de un electrodo (Figura 8). En este punto, la respuesta voltamperométrica ya no corresponderá a la respuesta de los microelectrodos individuales, sino que mostrará características similares a la voltamperometría cíclica de un macroelectrodos, con voltamperogramas de pico bien definidos en oposición al *plateau* observado para los microelectrodos.

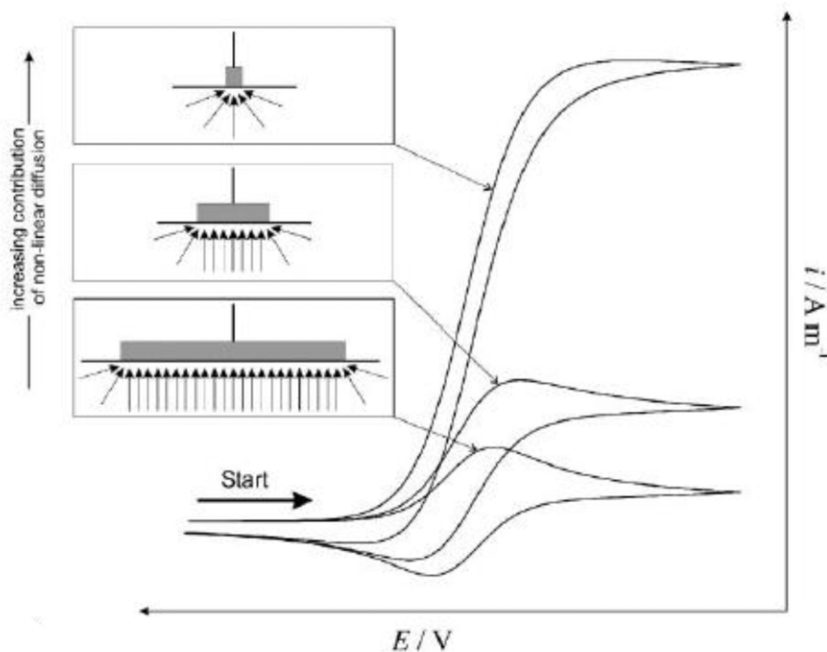


FIGURA 7. DIAGRAMA DE LA RELACIÓN ENTRE EL TAMAÑO DEL ELECTRODO (CON RESPECTO AL GROSOR DE LAS CAPAS DE DIFUSIÓN) Y LA CONTRIBUCIÓN DE LA DIFUSIÓN CONVERGENTE EN LA VOLTAMETRÍA.

El extremo de este solapamiento de capas resulta en una difusión completa sobre toda la superficie del electrodo, de forma que la concentración en una altura z sobre el material inerte es igual a la concentración en un punto z sobre el microelectrodo. Todo esto resulta en un perfil de concentración lineal y por lo tanto atribuible a la difusión plana. Llegar al punto en que la difusión sea plana depende de ciertos parámetros como la velocidad de barrido, el coeficiente de difusión D , y el tamaño de las superficies heterogéneas.

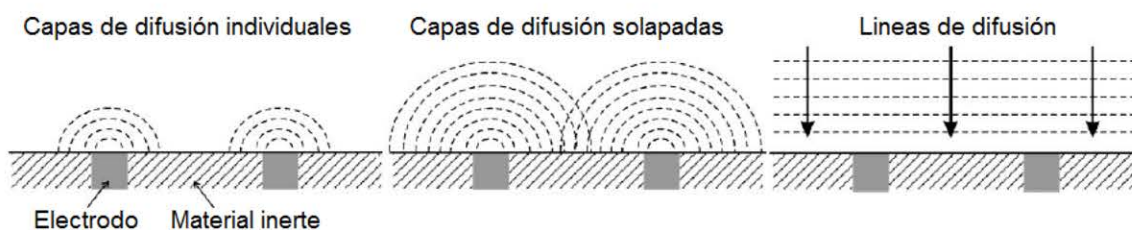


FIGURA 8. ILUSTRACIÓN DE LA INTERACCIÓN DE LAS CAPAS DE DIFUSIÓN VECINAS.

Los voltogramas de HOPG tienen dos características sobresalientes: i) una gran separación de picos, lo que sugiere una cinética de transferencia electrónica lenta; y ii) un ajuste pobre al modelo de difusión lineal simple, especialmente en la segunda parte del ciclo. Es por esto último que McCreery y colaboradores incorporaron un parámetro dependiente del potencial denominado α con el que obtuvieron un mejor ajuste sin dejar de tratar a las superficies como homogéneas [18].

Una constante de transferencia electrónica efectiva no debería ser asignada a un plano basal, ya que la superficie contiene defectos de bordes. La separación entre los picos observados en los voltamperogramas de HOPG son dependientes de la densidad de defectos superficiales, a menor cantidad de defectos de borde se observa una mayor separación entre picos y, por lo tanto, un menor valor de constante de transferencia electrónica efectiva.

Es fácil apreciar que la separación entre picos correspondientes a la banda de señal del nano borde, depende fuertemente de la cobertura de bordes, es decir, la densidad de defectos de borde. El plano basal con $kE_{\text{basal}} = 10^{-9} \text{ cms}^{-1}$ tiene poca o ninguna influencia en la respuesta voltamperométrica de los otros tres dominios más pequeños. Esto se debe al efecto de depleción de la difusión no lineal, el cual se vuelve menos relevante a medida que el tamaño aumenta. La cobertura de bordes es tal que se puede considerar al plano basal como inerte.

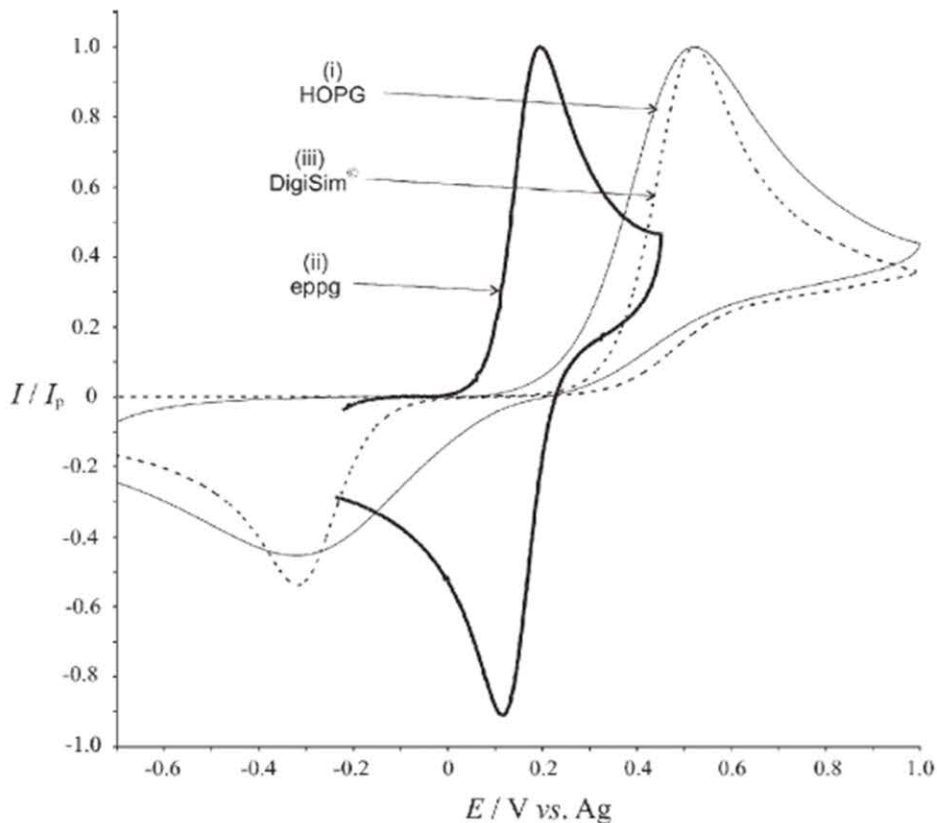


FIGURA 9. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA A 1 Vs^{-1} PARA LA OXIDACIÓN DE IONES FERRICIANURO 1 mM EN KCL 1M EN: (I) UN ELECTRODO DE PLANO BASAL DE HOPG, (II) UN ELECTRODO DE GRAFITO PIRÓLITICO DE BORDE. EL VOLTAGRAMA PUNTEADO (III) ES EL AJUSTE REALIZADO POR EL PROGRAMA DIGISIM DE SIMULACIÓN DE VOLTAMPEROGRAMAS.

Cuanto menor sea la cobertura de los bordes en la superficie, mayor será la separación de los picos. El plano basal de HOPG puede ser considerado como un material de carbono especial por su pequeña cantidad de defectos de borde en su superficie separados por distancias relativamente grandes. Si el espaciado entre estos defectos es muy pequeño, el voltamperograma resultante podría ajustarse a un modelo de difusión lineal. En otras palabras, no es posible asociar un modelo de difusión lineal a una superficie homogénea [17].

1.4.2. GRAFENO

El grafeno es un alótropo del carbono que posee sus átomos dispuestos en un patrón hexagonal regular. Estos átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes, los cuales se generan a partir de la superposición de los orbitales híbridos sp^2 de los

carbonos enlazados, formando así una hoja bidimensional, la cual puede ser vista como una molécula aromática policíclica extra larga [19, 20].

Los nanomateriales de grafeno son fácilmente oxidados ya sea por acción química o electroquímica. Las propiedades de este material dependen de su estructura y de la cantidad y posición de los grupos oxígeno que contenga. El grafeno oxidado suele ser el intermediario principal de la síntesis de nanomateriales de grafeno. En ocasiones el grafeno oxidado suele usarse como el producto final, ya que los grupos que contienen oxígeno en este material se utilizan como puntos de funcionalización. Sin embargo, cuando se trata de usar este material como electrodo, hay que tener en cuenta que el grafeno oxidado es un conductor pobre, por lo que debe convertirse en grafeno para la mayoría de las aplicaciones electroquímicas [19].

Se han propuesto varios modelos estructurales para el grafeno oxidado; con la técnica de NMR se puede observar la presencia de distintos grupos funcionales, que indican que la hoja de grafeno no sería plana sino que consistiría en una un esqueleto de carbono con pliegues a lo largo de su estructura, ya que la presencia de enlaces dobles carbono-carbono sería muy reducida (Figura 10). Por ello es preciso reducir el óxido de grafeno para que la estructura retorne a la forma plana con anillos aromáticos [19]. Otro punto de interés en la presencia de oxígeno en la superficie del grafeno es la influencia que éste tiene en la adsorción y desorción de los productos de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo [19].

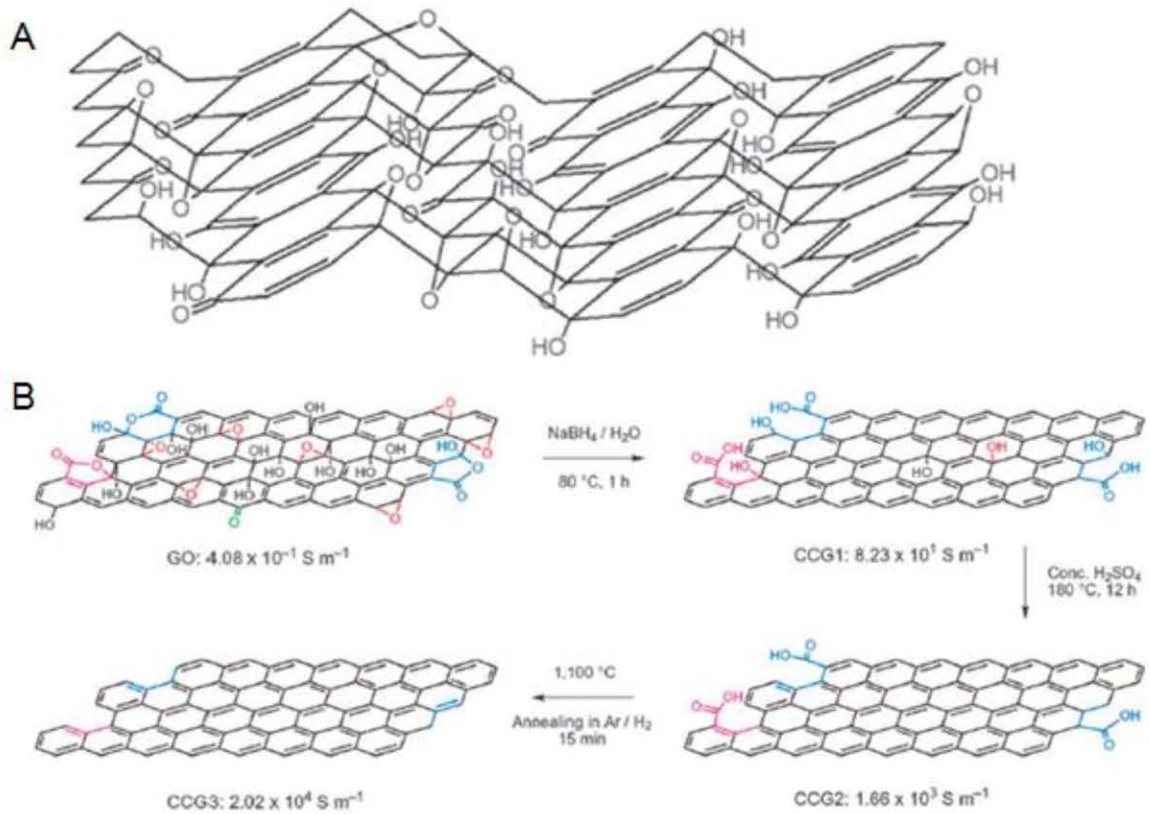


FIGURA 10. (A) MODELO ESTRUCTURAL PARA EL GRAFENO OXIDADO. (B) PROCESO DE REDUCCIÓN DEL GRAFENO PARA CONVERTIR HOJAS DE ÓXIDO DE GRAFENO EN MATERIALES A BASE DE GRAFENO[21].

1.4.3. FULLERENO

El fullereno es la tercera forma molecular más estable del carbono, tras el grafito y el diamante. La molécula de fullereno más característica y conocida es la C_{60} , es decir, la que está formada por 60 átomos de carbono. Su forma poliédrica forma una esfera

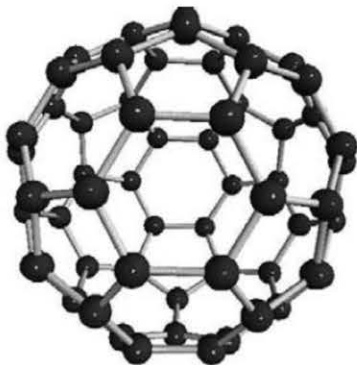


FIGURA 11. MOLÉCULA DE FULLERENO, C_{60} , ESTÁ FORMADA POR 60 ÁTOMOS DE CARBONO.

cuyo interior está hueco. Se trata de una estructura de elevada regularidad que presenta 32 caras, 20 de ellas con forma hexagonal y 12 con forma pentagonal, distribuidos de forma tal que ninguno de los pentágonos comparte un lado con otro pentágono, lo cual desestabilizaría la estructura. Su naturaleza y forma se han hecho ampliamente conocidas en la ciencia y en la cultura en general, por sus características físicas, químicas, matemáticas y estéticas. Se destaca tanto por su versatilidad para la síntesis de nuevos compuestos como por la armonía de la configuración paradigmática de las moléculas con hexágonos y pentágonos [16].

1.4.4. NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono, desde su descubrimiento por lijima, generaron una considerable atracción tanto por su fascinante y única estructura, como por sus propiedades mecánicas, eléctricas y electroquímicas. Han sido ampliamente utilizados para el desarrollo de electrodos modificados químicamente de forma que tuvieran propiedades electroquímicas especiales, como por ejemplo buena conductividad y mejor capacidad como sensor y biosensor [22].

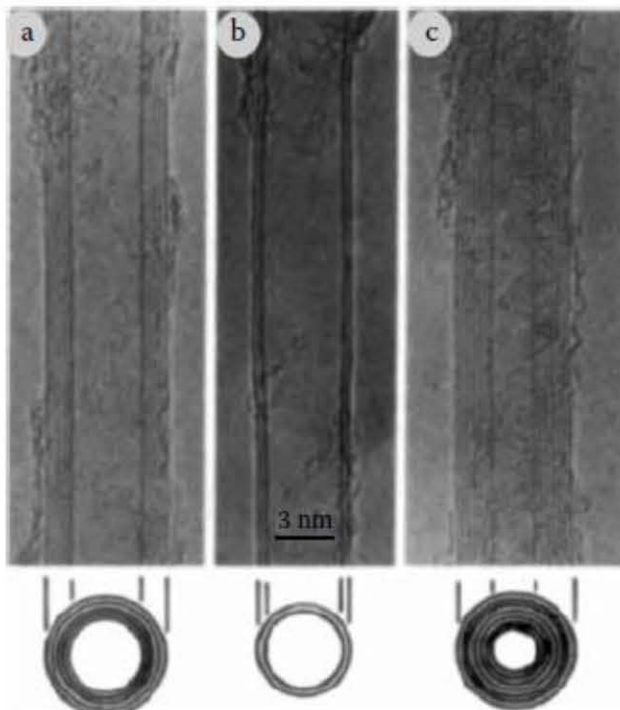


FIGURA 12. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.

La primera evidencia experimental de la existencia de los nanotubos de carbono surgió en 1991 cuando lijima fue capaz de fotografiar nanotubos de carbono

multipared (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNT) utilizando un microscopio electrónico de transmisión (Figura 12). Fue recién dos años después que logró observar nanotubos de carbono simple pared (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNT)[16].

Iijima fue el primero en reconocer que los nanotubos eran rollos concéntricos de hojas de grafeno con un gran número de posibles hélices y quiralidades en vez de una simple hoja enrollada como propuso Bacon. Combinando diferentes diámetros y quiralidades se pueden obtener varios cientos de nanotubos diferentes, cada uno con sus propias propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, entre otras [16].

A partir del descubrimiento de los nanotubos de carbono, éstos han surgido como una nueva clase de nanomaterial que ha recibido un considerable interés. Hay entonces dos clases diferentes de nanotubos: los nanotubos de simple pared (SWNTs) y los nanotubos de multipared (MWNTs). Los SWNTs están compuestos por una sola hoja de grafito enrollada formando un tubo perfecto de 1-2 nm de diámetro, en cambio los

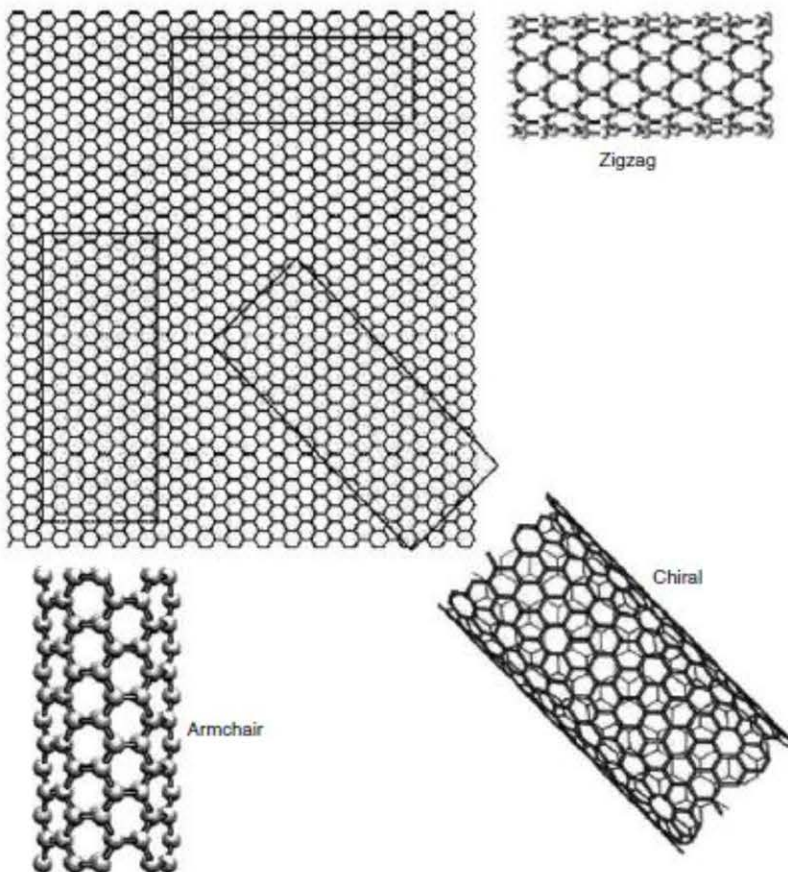


FIGURA 13. DIFERENTES MANERAS EN LAS QUE UNA HOJA DE GRAFITO SE PUEDE ENROLLAR PARA FORMAR UN TUBO PERFECTO DE 1-2 NM DE DIÁMETRO.

MWNTs están compuestos por túbulos de grafito cerrados y concéntricos con diámetros que varían entre 2 y 50 nm, y con una distancia entre cada capa de aproximadamente 0.34 nm [23].

La conformación de los nanotubos de carbono donde las hojas de grafito se enrollan generando planos paralelos al eje de los tubos no es la única conformación posible. En otro tipo de conformación los planos de grafito se ubican formando un ángulo con respecto al eje del tubo, incluso es posible que estas hojas de grafito se cierren cada cierta distancia dando la apariencia de un vaso dentro de otro. En cualquiera de los últimos dos casos los planos de grafito están a un cierto ángulo con respecto al eje del tubo dejando la superficie del tubo repleta de bordes.

La razón por la que los nanotubos han adquirido una atención considerable en electroquímica es debido a que se han reportado propiedades electro-catalíticas de los electrodos modificados con nanotubos de carbono. También se ha sugerido que los nanotubos representan un sistema químico más definido con acceso a escalas moleculares y beneficios en aplicaciones que requieran ensamblado [23].

Los electrodos modificados con nanotubos son de gran interés tanto por su electroquímica favorable como por su pequeño tamaño. Su favorable electroquímica puede ser ejemplificada por su habilidad de detectar moléculas biológicas electroactivas de interés a potenciales redox mucho menores que otros electrodos como por ejemplo los electrodo de peróxido de hidrogeno, NADH y ADN. Su pequeño tamaño puede ser demostrado en ensayos en los que se unen nanotubos de carbono a enzimas individuales, permitiendo de esta manera que la electroquímica se dé en ambientes confinados [24].

Los nanotubos de carbono de simple pared tienen extremos que son mucho más electroactivos que las paredes en si, además la transferencia electrónica es inversamente proporcional al largo del tubo, esta transferencia decrece linealmente con el incremento del largo del tubo, la transferencia electrónica es más rápida a lo largo del tubo que a través del mismo, y la diálisis para remover los ácidos residuales aumenta la tasa del transporte del electrón a lo largo de los nanotubos [24].

Este tipo de electrodos han resultado útiles en distintas áreas de trabajo como por ejemplo en el área biomédica [25-29], como sensor de moléculas biológicas [27, 30-34] así como también de moléculas inorgánicas [35] cuantificación de moléculas [36] industrial, medioambiental, agroalimentario y farmacéutico.

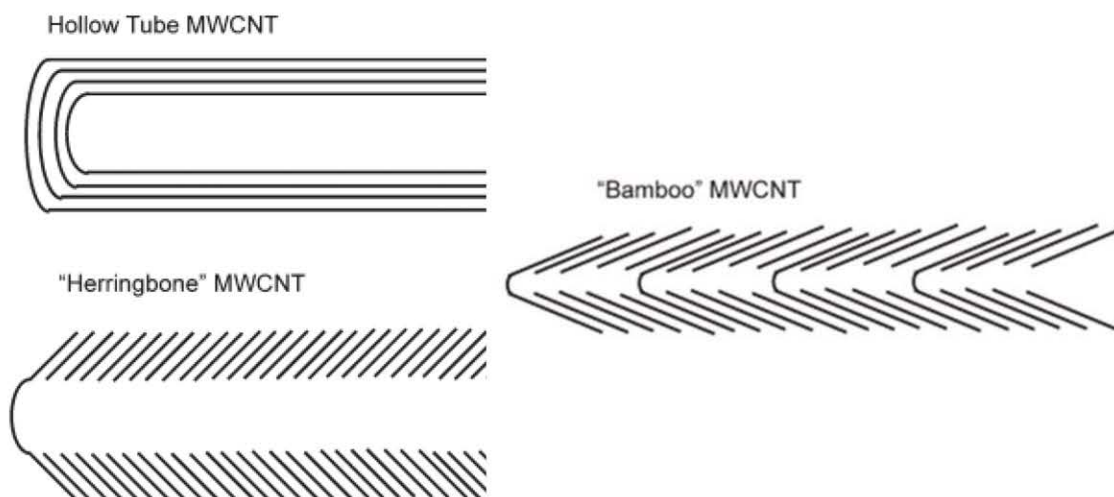


FIGURA 14. POSIBLES CONFORMACIONES DE LOS NANOTUBOS MULTIPARED, DONDE LOS PLANOS DE GRAFITO SE UBICAN FORMANDO UN ÁNGULO CON RESPECTO AL EJE DEL TUBO.

Otra razón por la que los nanotubos han adquirido una atención considerable en electroquímica es debido a que se han reportado propiedades electrocatalíticas de los electrodos modificados con nanotubos de carbono. También se ha sugerido que los nanotubos representan un sistema químico más definido con acceso a escalas moleculares y beneficios en aplicaciones que requieran ensamblado [23].

Se ha visto que hay dos principales estrategias para modificar a los electrodos con nanotubos, una es hacer crecer a los nanotubos en forma vertical sobre el electrodo, la otra estrategia consiste en hacer que los nanotubos se ensamblen de forma vertical [24, 37].

1.5. ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

El carbono tiene varias ventajas para su empleo como electrodo de trabajo en electroanálisis, tales como su rango útil de potencial, su baja corriente residual, bajo costo, el ser químicamente inerte, a su vez, es fácilmente modificable debido a su capacidad de adsorción, lo que le aporta una enorme versatilidad. Varias formas de carbono y sus materiales compuestos han sido utilizados como materiales electródicos para el análisis de metales pesados, como por ejemplo el carbono vítreo, la mina de grafito (empleada en los lápices), el grafito pirólítico, el grafeno, los nanotubos de carbono, los electrodos serigrafados (*screen-printed*) y los resistores de películas de

carbono. Estos electrodos a base de carbono pueden ser modificados por fisiorción inespecífica o quimisorción específica, entre otros [38].

La tecnología de microfabricación de *screen-printing* está bien establecida hoy en día para la producción en masa de electrodos. Este proceso implica la disposición secuencial de capas de diferentes tintas conductoras y no conductoras sobre un sustrato inerte. A pesar de que la fórmula de las tintas es conservada por el fabricante, hoy se sabe que estas tintas poseen un grado de grafito sintético, vinilo, polímeros de unión hechos de epoxi y solventes. Las partículas electroactivas del grafito son el material electródico, el *binder* de epoxi se agrega para aumentar la adhesión de la tinta al sustrato y para aumentar también la fuerza mecánica, los solventes son utilizados para mejorar la viscosidad de la tinta para el proceso de impresión. Los sustratos más utilizados en la tecnología de impresión son las cerámicas y materiales a base de plástico, siendo los primeros los más utilizados ya que permiten alcanzar una mayor temperatura de curado de las tintas [39].

Como ya se ha explicado en secciones anteriores, hay una relación entre la morfología de la superficie y la actividad electroquímica del electrodo, por lo tanto, la elección del electrodo de trabajo dependería de las aplicaciones electroquímicas que se precisen y de la técnica que se va a utilizar [39]. Las propiedades de transferencia de carga de cada electrodo comercial se pueden aumentar mediante pre-tratamientos de activación electroquímica o la modificación química [37, 40]. Generalmente los tratamientos de pre-anodización son los elegidos para aumentar la actividad electroquímica en este tipo de electrodos y así poder lograr para un amplio rango de procesos redox a través del incremento de la superficie funcional y la rugosidad o removiendo contaminantes [41].

La gran ventaja que presentan los electrodos serigrafiados en el análisis de metales pesados es la posibilidad de su empleo en el análisis descentralizado. Sumado a eso, su bajo costo hace que su empleo sea económicamente sustentable. Sin embargo, el uso de estos electrodos debe ir de la mano con un correcto funcionamiento en relación a la técnica electroanalítica que se va a emplear. En el caso de las voltamperometrías en general, la velocidad de transferencia de carga es uno de los aspectos clave a tener en cuenta, ya que de ésta depende la calidad de la respuesta analítica tanto cuali (forma de la señal analítica) como cuantitativamente (magnitud de la señal analítica). Idealmente, aquellos electrodos capaces de transferir electrones a una velocidad del mismo orden que los electrodos de carbono vítreo son adecuados para su uso en electroanálisis. Por otra parte, el comportamiento difusional de los analitos dependerá

en gran medida de la topografía de la superficie electródica. En el caso de los electrodos serigrafiados, la evaluación del área real electroactiva es fácil de hacer, pero su topografía es un aspecto que aún no se encuentra resuelto en la literatura. La topografía determinará la validez de las ecuaciones teóricas que definen la difusión hacia los electrodos, y por lo tanto es uno de los aspectos a considerar a la hora de evaluar los nuevos materiales.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Caracterizar electroquímica y topológicamente los electrodos serigrafiados de carbono nanoestructurados y de grafito comerciales (DropSens®) para su empleo en el análisis de plomo y cadmio sobre películas de bismuto.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las velocidades de transferencia de carga a través de superficies de carbono nano-estructurado y de grafito y compararlos con electrodos de carbono vítreo.
2. Determinar la dimensionalidad de las superficies electródicas nanoestructuradas.
3. Comparar el comportamiento de los electrodos de carbono nanoestructurados y de grafito recubiertos con bismuto en el análisis por SWSV de plomo y cadmio en soluciones diseñadas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. REACTIVOS Y SOLUCIONES

En todos los ensayos, se utilizó agua ultrapura obtenida con el sistema de purificación MilliQ plus. El agua ultrapura tiene una resistividad de 18.2 MOhmcm, lo que la hace apta para la determinación de metales al nivel de trazas.

En todos los ensayos se utilizó como electrolito soporte una solución de cloruro de potasio de concentración 0.1 M en una solución amortiguadora de ácido acético – acetato de sodio 0.1 M de pH 4.6.

La solución estándar de Bi de concentración 1000 ppm se preparó a partir de la sal de nitrato en HNO₃ 5 %. Las soluciones de trabajo de Pb y Cd se prepararon a partir de soluciones estándar comerciales de concentración 1000 ppm cada una, en HNO₃ 0.5% para realizar las diluciones correspondientes Para la caracterización topográfica y electrónica de las superficies, se emplearon las siguientes soluciones: hexacianoferrato (III) de potasio, hidrocloreuro de metilviológeno, y cloruro de hexaaminorutenio (III), todos en concentración 1 mM en KCl 0.1 M.

Todas las sales empleadas fueron certificadas por contenido de plomo y cadmio, o de metales pesados en general (Tabla 1).

Tabla 1. Tabla de reactivo utilizados

Reactivo	Pureza	Certificación	Proveedor
HNO ₃	68.0-70.0 %	metales pesados (como pb) 0.05 ppb max	Mallinckrodt Chemicals
Bi(NO ₃) ₃ . 5H ₂ O	≥98.0 %	Pb ≤0.005%; Cd ≤0.005%	Fluka Chemika
CH ₃ COOH	≥99.0 %	Trace Select	Fluka Chemika
CH ₃ COONa .3H ₂ O	≥99.5 %	Micro Select	Fluka Bio Chemika
Pb(NO ₃) ₂ en HNO ₃ 0.5%	-----	-----	Fluka Chemika
Cd(NO ₃) ₂ . en HNO ₃ 0.5%	-----	-----	Fluka Chemika
KCl	≥ 99.0 %	metales pesados (Pb) <0.0005%	R. Benzo

3.2. LIMPIEZA DEL MATERIAL DE VIDRIO

El material de vidrio se sumergió en una solución ligeramente alcalina de KMnO_4 5% (m/v) durante 24 hs. Esta solución es comúnmente utilizada para remover cualquier tipo de residuo orgánico del material de vidrio sin contaminar con metales pesados. El residuo de KMnO_4 y MnO_2 formado se lavó con una solución acidificada de H_2O_2 30 vol. Finalmente, se enjuagó repetidas veces con agua ultrapura y se secó en estufa.

Las limpiezas rutinarias, previas al uso del material, se realizaron con una solución de ácido nítrico al 10% (v/v). El material fue enjuagado nuevamente con agua ultrapura previo a su uso. Para el almacenamiento de las soluciones estándar, se empleó material de plástico, también lavado en ácido nítrico 10 % (v/v) y enjuagado con abundante agua ultrapura.

3.3. SISTEMA ELECTROQUÍMICO

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en un potencióstato/galvanostato Voltalab PGZ 301 controlado por el software VoltaMaster 4 v.7.0. Las medidas electroquímicas se completaron empleando un sistema electroquímico a electrodo fijo y otro con electrodos serigrafiados desechables.

El sistema electroquímico convencional de tres electrodos consistió en una celda cónica de vidrio de 4 mL de capacidad, bajo agitación magnética controlada. El sistema de electrodos utilizado como referencia está compuesto por un electrodo de trabajo, uno de referencia y un electrodo auxiliar. El electrodo de trabajo utilizado fue de carbono vítreo (CH Instruments. Inc.), 9.42cm^2 de área geométrica, que se colocó en posición vertical de forma tal que la superficie activa se encontrara paralela al agitador. El electrodo auxiliar fue de carbono grafito, consistente en una mina de lápiz de dureza B y de 0.5 mm de diámetro (Pilot) y el electrodo de referencia fue de $\text{Ag}|\text{AgCl}$ saturado ($E = 0.2256\text{V}-\text{SHE}$) de CH Instruments, Inc.

El sistema de trabajo con electrodos desechables empleó electrodos serigrafiados comerciales de la firma DropSens® (España), en los cuales el sistema de tres electrodos se encuentra integrado dentro de una misma plataforma. En una placa cerámica se encuentran depositados en delgadas capas el electrodo de referencia de plata, un electrodo auxiliar de grafito, y ambos rodeando el electrodo de trabajo formando

semicírculos parciales. El electrodo de trabajo tiene $0,125 \text{ cm}^2$ de área geométrica, se ubica en forma central al resto de los electrodos, y se empleó como material electródico grafito, grafeno o nanotubos de carbono de doble o simple pared. Este sistema se conecta al equipo mediante un cable especialmente diseñado para este tipo de electrodos (Figura 15).

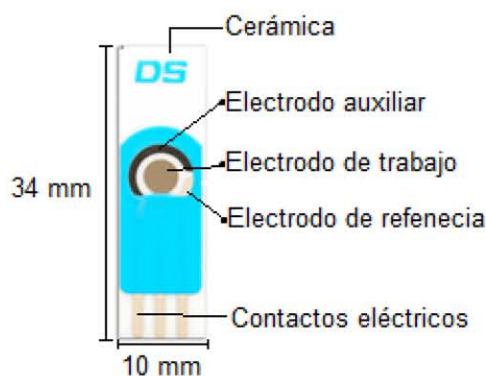


FIGURA 15. ESQUEMA DE LOS ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE LA FIRMA DROPSENS®.

3.4. PRETRATAMIENTO DE LOS ELECTRODOS DE TRABAJO

Previo a la utilización del carbono vítreo como electrodo de trabajo es preciso limpiarlo de forma tal que se pueda asegurar que la superficie se encuentra libre de impurezas. Para ello se procede a pulir el electrodo realizando movimientos circulares durante 3 min sobre una felpa (Buehler) con una pasta preparada con alúmina (Al_2O_3) con un grosor de partículas de $0.5 \mu\text{m}$ (Sigma-Aldrich) y agua ultra pura. Luego se eliminan los restos de alúmina con agua ultra pura. Tanto el electrodo auxiliar como el de referencia deben ser limpiados con abundante agua MilliQ antes de llevarlo a la disolución a analizar para evitar la contaminación de la misma. Es una práctica común llevar a ultrasonido al electrodo de carbono vítreo para una mayor limpieza, pero el fabricante de estos electrodos no aconseja esta práctica. Sin embargo, en este trabajo hemos observado que se obtienen los mejores resultados usando el enjuague en ultrasonido.

3.5. POTENCIAL DE REFERENCIA EN LOS ELECTRODOS SERIGRAFIADOS

Para poder establecer el posible efecto catalítico medido como un corrimiento en el potencial redox de las cuplas electroactivas, se determinó cuidadosamente el potencial del electrodo de referencia (E_{spre}) de los electrodos serigrafiados. El potencial medio del electrodo de referencia de los electrodos serigrafiados fue de 0.256 V_{SHE}, medido en 1 mM de $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ como cupla redox y en 0.1 M de KCl como electrolito soporte sobre el electrodo serigrafiado de grafito. El potencial medio se corrige por el coeficiente de difusión de las cuplas redox [42]:

$$E_{spre} = E_{mid} - \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{red}}{D_{ox}}$$

dando un valor de $E_{spre} = 0.254$ VSHE. Todos los potenciales en el texto son referidos como potenciales spre.

De acuerdo con Cranny et al. [43] e introduciendo el efecto de la fuerza iónica en el coeficiente de actividad, el potencial E_{spre} calculado para la referencia serigrafiada de cloruro plata/plata a 298 K se representa con la siguiente ecuación:

$$E_{spre} = E_{AgCl/Ag}^{\circ} - 0.0592 \log(\gamma_{\mp}[Cl^{-}]) + 0.0592 \log(k)$$

Donde $E_{AgCl/Ag}^{\circ}$ es el potencial formal del electrodo (0.222 V_{SHE}) a 298 K, γ_{\mp} es el coeficiente de actividad del anión clorhídrico en 0.1 M de KCl en solución acuosa (0.757), $[Cl^{-}]$ es la concentración de clorhídrico de la solución del electrolito soporte, y k representa la relación entre las cantidades relativas de AgCl t Ag. Basado en el valor del potencial calculado de E_{spre} , se obtiene un valor de $k = 0.26$, concluyendo que el electrodo de referencia de los electrodos serigrafiados en presencia de una solución acuosa de 0.1 M KCl consiste en una capa mezclada, compuesta en un 78 % por Ag y en un 22 % por AgCl, se acuerdo con el equilibrio de especies de plata en el seno de la solución en presencia de 0.1 M de anión clorhídrico [44].

3.6. CARACTERIZACIÓN TOPOGRÁFICA DE LOS ELECTRODOS

3.6.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Las características topográficas a escala nano – micro de los electrodos de trabajo serigrafiados se observaron en un microscopio JEOL LSM-5900 LV con una aceleración de voltaje de 20 keV

3.6.2. DETERMINACIÓN DE LA DIMENSIÓN SUPERFICIAL (FRACTAL)

La geometría fractal es una herramienta eficiente para la caracterización de superficies irregulares [45]. En el caso de superficies convencionales, es decir, no fractales, la difusión controlada por la corriente depende del tiempo de la siguiente manera: $t^{-1/2}$, sin embargo, el efecto geométrico generado por la irregularidad de la superficie fractal, cambia la dependencia de la corriente con el tiempo. En este último caso la corriente decae con el tiempo de la siguiente manera: $t^{-\alpha}$. El exponente α queda únicamente determinado por la dimensión fractal (D_f) de la superficie.

$$(Ec.1) \quad \alpha = \frac{D_f - 1}{2}$$

La principal ventaja de la aproximación fractal es que la dimensión fractal es una propiedad global insensible a los detalles de la morfología estructural. Siempre y cuando las irregularidades superficies tengan invariancia de escala, estas pueden ser caracterizadas por el número D_f [46].

Cuando el potencial varía en un electrodo plano, el pico de corriente está relacionado con la velocidad de barrido a través de la ecuación de Randles-Sevcik

$$(Ec.2) \quad I_{pico} = zFA_{ex}c_{Ox}^b(\pi D_{Ox})^{1/2} \left(\frac{zF}{RT}v\right)^{1/2} \chi_{max} \left(\frac{zF}{RT}vt\right)$$

Donde I_{pico} es el pico de corriente, z es la cantidad de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, A_{ex} es el área expuesta, c_{Ox}^b es la concentración de la especie oxidada, π es la constante, D_{Ox} es el coeficiente de difusión de la especie oxidada, R es la constante de los gases, T es la temperatura y χ_{max} representa el máximo valor del parámetro χ adimensional y v es la velocidad de barrido.

Esta forma convencional de la ecuación de Randles-Sevcik que relaciona I_{pico} con $v^{1/2}$, no es adecuada para las superficies fractales. Para ajustarla a tales condiciones es necesario reemplazar la ecuación con la forma más general de la ecuación, la cual relaciona I_{pico} con $v^{(D_f-1)/2}$ [47].

$$(Ec.3) \quad I_{pico} = \frac{zFA_{macr}D_{Ox}^{1/2} \left(\frac{\gamma\lambda_i^2}{D_{Ox}}\right)^{\left(\frac{D_f}{2}\right)-1} c_{Ox}^b \Gamma\left(\frac{3-d_F}{2}\right) \Gamma\left(\frac{d_F-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}$$

$$(Ec.4) \quad x \left(\frac{zF}{RT}v\right)^{(d_F-1)/2}$$

$$(Ec.5) \quad \chi_{max} \left(\frac{zF}{RT}vt\right)$$

En el caso de superficies bidimensionales o cuasi-bidimensionales, son aplicables las ecuaciones de Randles-Sevcik para la determinación del área real de los electrodos. En el otro caso, es necesario emplear las ecuaciones correspondientes a las técnicas de pulso de potencial y relajación para su determinación. La rugosidad superficial se define como la relación entre las áreas real y geométrica, siendo esta última la misma para todos los electrodos serigrafiados utilizados. Cuando el cociente es mayor a 1 implica que el área activa es mayor al área geométrica por lo que debe haber rugosidad presente. Cuando el cociente es menor a 1 implica que el electrodo tiene porciones inactivas o bloqueadas. Si el cociente es 1 el área geométrica y la real son iguales.

De acuerdo con esta ecuación, Stromme *et al* [48, 49] desarrollaron un método sistemático para determinar la dimensión fractal de la superficie electródica utilizando voltamperometría cíclica. Este método puede ser aplicado sólo cuando la corriente registrada es limitada por difusión de la especie electroactiva. Como la distribución de los sitios de reacción brinda mucha información sobre la geometría de la superficie, la dimensión fractal de la distribución de los sitios de reacción es concordante con la dimensión fractal de la superficie del electrodo que sea electroactiva [47].

A partir de la ecuación 9 (Ec.9) se ve que la corriente de pico puede expresarse como

$$(Ec.6) \quad I_{pico} \propto v^\alpha$$

Entonces, al realizar voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido, y graficando I_{pico} (la corriente del pico) vs v (velocidad de barrido) en un diagrama log-log se obtiene α de la pendiente de la recta obtenida mediante el ajuste de regresión lineal. Este valor α puede estar en el entorno de 2, lo que indica que se trata de una superficie bidimensional o cuasi-bidimensional, o por encima de 2 (> 2.25), lo que indica un grado de rugosidad importante. Como ya se dijo anteriormente α y la D_f están relacionados mediante la ecuación 1 (Ec.1).

Se puede observar que la separación de los picos en los voltamperogramas, son fuertemente dependientes de la D_f del electrodo. Si la corriente de difusión es limitada y la caída de la resistencia en el electrolito es controlada, entonces esto se puede utilizar para determinar la dimensión fractal [48].

En este caso las velocidades de barrido utilizadas fueron 100, 80, 60, 40, 20, 10 y 5 V/s.

3.7. CARACTERIZACIÓN ELECTRÓNICA DE LOS ELECTRODOS

3.7.1. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

Los valores de los coeficientes de difusión de las cuplas utilizadas para caracterizar la superficie de los electrodos se encuentran tabulados.

TABLA 2. COEFICIENTES DE DIFUSIÓN DE LAS CUPLAS REDOX UTILIZADAS

Especies en solución	Coefficiente de difusión D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$[\text{5O}]^{3-}$	7.35×10^{-6}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	8.96×10^{-6}
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ en KCl 0.1 M	8.43×10^{-6}
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ en KCl 0.1 M	1.19×10^{-6}
MV^{2+}	2.47×10^{-6}
MV^{*+}	3.16×10^{-6}

3.7.2. DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CARGA

La velocidad de transferencia de carga se determina mediante la siguiente ecuación:

$$(Ec.7) \quad k^o = \psi \left(\frac{\pi D_{nv} F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}} \right)^{-\frac{\alpha}{2}} 2$$

donde ψ es el parámetro de Matsuda, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

Para el caso en que las moléculas de prueba se encuentran bajo el régimen de difusión lineal semi-infinita, la diferencia entre los potenciales de los picos catódico y anódico obtenidos experimentalmente, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, se utiliza para determinar el parámetro de Matsuda mediante interpolación del gráfico ψ vs. ΔE_p (Figura 16) [51].

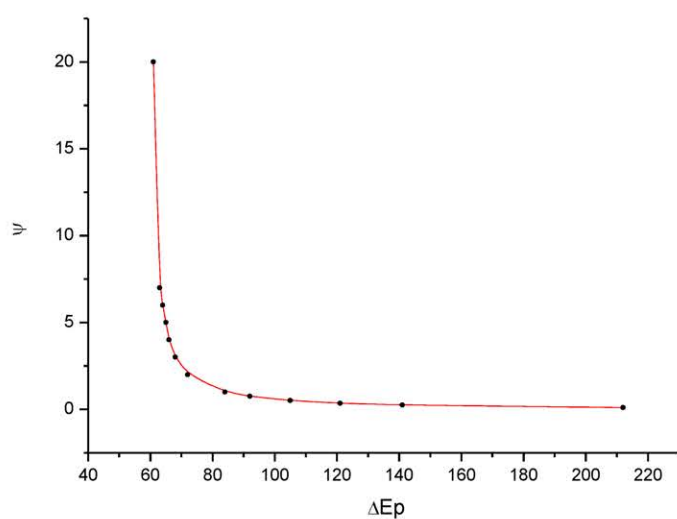


FIGURA 16. GRÁFICO DE MATSUDA, SE GRAFICA EL PARÁMETRO DE MATSUDA EN FUNCIÓN DE LA DIFERENCIA ENTRE EL PICO ANÓDICO Y EL CATÓDICO OBTENIDO EXPERIMENTALMENTE.

3.8. PLATEADO DE LOS ELECTRODOS CON BISMUTO

El depósito de bismuto se realizó mediante una cronoamperometría en una solución conteniendo 500 ppb de bismuto (III) en una solución *buffer* acetato 0.2 M pH 4.5. La cronoamperometría se realizó con los siguientes parámetros: el potencial de deposición fue de -1.2V durante 3 min, los primeros 2.5 min se realizaron con agitación al máximo (sin formación de vortex), mientras que los 30 segundos restantes se hicieron en ausencia de agitación para permitir que la solución vuelva al equilibrio. El depósito de bismuto, tanto *in situ* como *ex situ* se realizaron con las mismas condiciones.

Para comprobar que efectivamente la película de bismuto se formó sobre el electrodo se aplica un barrido de onda cuadrada desde un potencial de -1.2 V hasta un potencial final de 0.5 V. Se espera ver un pico a -0.2V correspondiente a la redisolución del bismuto. Este tratamiento a su vez se usa como blanco.

3.9. ANÁLISIS DE Pb Y Cd SOBRE ELECTRODOS DE PELÍCULA DE BI

Para el análisis de Pb y Cd se utilizó una técnica de voltamperometría de redisolución anódica con onda cuadrada. Para la primera etapa de pre-concentración de los metales se utilizó una cronoamperometría con los mismos parámetros utilizados para el

plateado del bismuto. El objetivo de esta etapa es la formación de la película de bismuto y lograr la pre-concentración del plomo y cadmio disueltos en solución. Inmediatamente después de la cronoamperometría se somete al sistema a una voltamperometría de onda cuadrada. Los parámetros para esta última son los siguientes: un potencial de inicio de -1.2 V y un potencial de final de -0.4 V, la duración del pulso fue de 0.05 s, la amplitud del pulso de 5 mV y la velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} , el pulso fue de 25 mV.

Los análisis de cuantificación de Pb y Cd se llevaron a cabo por el método de adiciones estándar sobre los diferentes electrodos. Este método consiste en realizar agregados de Pb y Cd de concentración conocida sobre la disolución a estudiar, una vez hecho el agregado se repite el procedimiento analítico, en este caso la deposición del Bi y del Pb y Cd mediante una cronoamperometría seguida de un barrido de SWV. Las intensidades de corriente de los picos obtenidos en la SWV, correspondientes al Pb y al Cd se utilizaron para realizar una curva de calibración. En el gráfico de la curva de calibración (donde se grafica la intensidad de corriente del pico en función de la concentración de Pb y Cd agregada) se ajusta una recta que pase por dichos puntos. La intersección de dicha recta con el eje de las x corresponderá a la concentración original de Pb o Cd en la solución, es decir, previo a ningún agregado.

Es necesario realizar primero una corrida sin ningún agregado de Pb ni Cd, la intensidad de corriente obtenida para estos picos corresponderá un agregado de 0 ppb.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las actividades realizadas fueron en primera instancia la caracterización topográfica y electrónica de los electrodos comerciales de la firma DropSens® (España) de carbono grafito, grafeno, y nanotubos de carbono de simple y doble pared. Para ambos estudios se evaluó la respuesta voltamperométrica de las cuplas redox hexacianoferrato (II)/(III), hexaaminorutenio (II)/(III) y metil-viológeno en función de la velocidad de barrido en experimentos de voltamperometría cíclica en el rango de velocidades entre 5 y 100 mVs⁻¹ (Figuras 18 – 20).

4.1. CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL MEDIANTE SEM

La caracterización topográfica de las superficies se complementó con imágenes de Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) que permiten su descripción semi-cualitativa. Las microestructuras homogéneas que se pueden apreciar en las imágenes sugieren que el proceso de impresión de las tintas fue bueno. Se puede observar que a una resolución microscópica, el electrodo de grafito muestra una textura superficial compuesta por nanoestructuras globulares compactas homogéneamente distribuidas. Un compactamiento similar puede observarse en el arreglo de los nanotubos de carbono multipared, aunque a diferencia de las estructuras globulares del grafito, en este caso se observan bastones (Figura 17d). En el caso del electrodo de grafeno, se

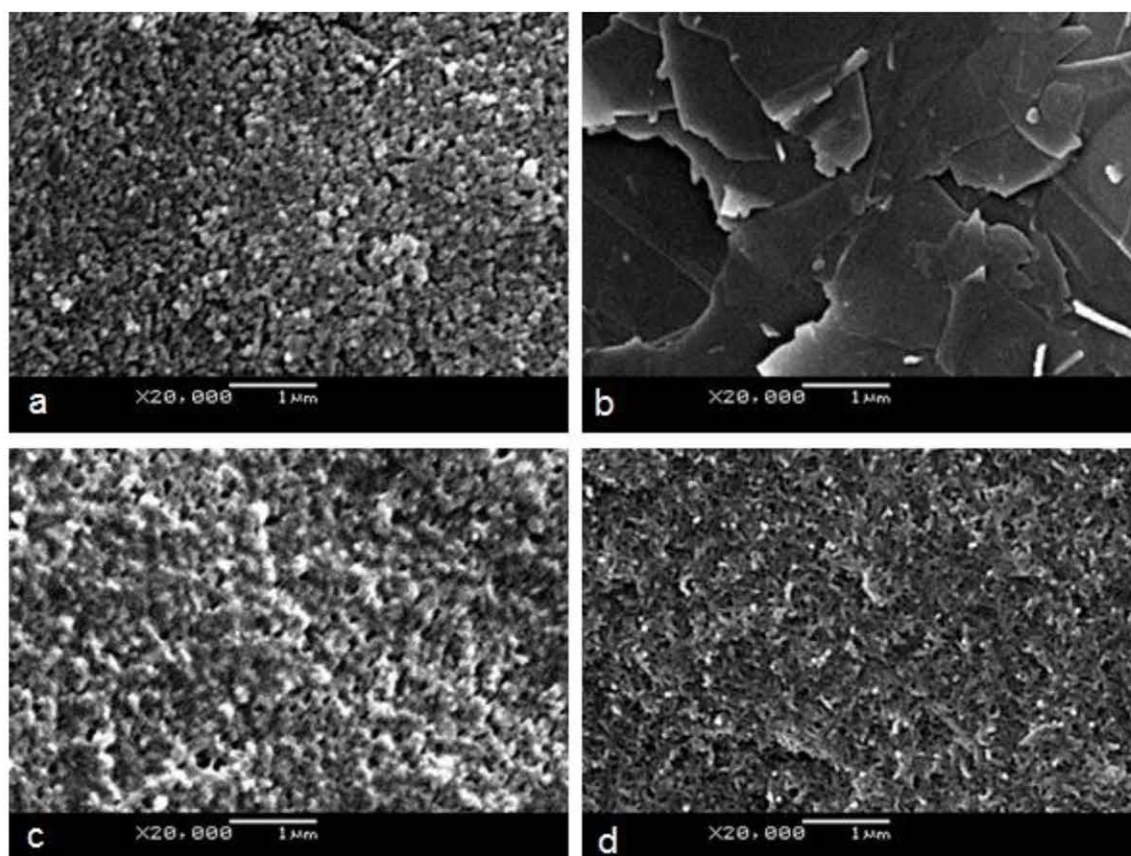


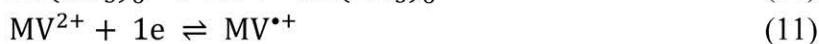
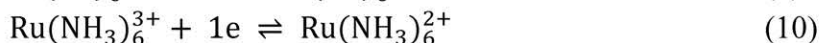
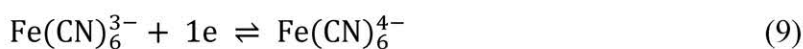
FIGURA 17. IMÁGENES DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE LOS DISTINTOS ELECTRODOS DE DROPSENSE, A) GRAFITO, B) GRAFENO, C) NANOTUBOS DE CARBONO SIMPLE PARED, Y D) NANOTUBOS DE CARBONO MULTI PARED.

pueden ver placas bidimensionales de $1\mu\text{m}^2$ de área junto con pequeñas partículas no conductoras, visibles en color blanco, que se encuentran allí presentes por el material utilizado para la adhesión en el proceso de impresión (Figura 17b). Por último, en la imagen correspondiente al electrodo de nanotubos de carbono simple pared se puede ver que la superficie es irregular, presentando un gran número de protuberancias (Figura 17c).

4.2. SELECCIÓN DE LAS CUPLAS REDOX

El comportamiento de una cupla redox solubles sobre la superficie de distintos electrodos, varía según: i) la composición del material, ii) el mecanismo de transferencia electrónica, y iii) el régimen difusional. Para poder obtener información directa de la superficie electródica, es necesario que la cupla a utilizar no determine el comportamiento electroquímico en la interfase electródica, por ello se debe utilizar un sistema redox rápido.

Se utilizaron las siguientes cuplas redox para la evaluación de las superficies ferro/ferricianuro, hexaaminorutenio (II)/(III) y metilviológeno, cada una representando un catión, un anión y un radical libre, respectivamente. Cada una de estas cuplas intercambia tan solo un electrón en el proceso.



Las reacciones de transferencia de electrones entre complejos pueden transcurrir por dos tipos de mecanismos: el de esfera externa y el de esfera interna. En el primer caso la transferencia de electrones ocurre a través de sus envolturas electrónicas externas de los complejos. En el segundo a través de un intermedio con un ligando puente.

La cinética del hexaaminorutenio involucra una transferencia electrónica simple de esfera externa. La cinética electródica para el rutenio esta principalmente influenciada por la densidad de los estados electrónicos, sin embargo es relativamente insensible a la microestructura superficial, los óxidos de superficie y las monocapas absorbidas. La tasa de reacción es insensible a las modificaciones de la superficie, indicando que la transferencia electrónica no depende de la interacción específica con un sitio de la superficie o con un grupo funcional. Además las reacciones redox que involucran rutenio no son sensibles a la composición electrolítica. Por otro lado, la transferencia electrónica del ferricianuro se lleva a cabo mediante un mecanismo de esfera interna, y la reacción redox es altamente dependiente de la las condiciones superficiales y de la

composición electrolítica, pero insensible a los óxidos superficiales. La información sobre el metilviológico es escasa, pero se conoce que el radical libre catiónico interactúa con los nanotubos de simple pared. Esta cupla tiene la ventaja de que posee un potencial redox muy bajo muy útil en la caracterización de superficies que van a ser utilizadas en ese rango de potencial, como los que van a ser recubiertos con bismuto.

En general todas las cuplas mostraron que la diferencia entre los potenciales de pico ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$) es menor para ambos nanotubos de carbono, exhibiendo una reversibilidad más alta que la del grafito. La prevalencia de un régimen de difusión lineal semi-infinito generado por el $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ en todas las superficies garantiza que se pueda aplicar el método de Nicholson como procedimiento estándar para obtener información sobre la topografía superficial y la tasa de transferencia electrónica. Debido a esto, la cupla del hexacianoferrato fue elegida como la más adecuada para la evaluación de las superficies.

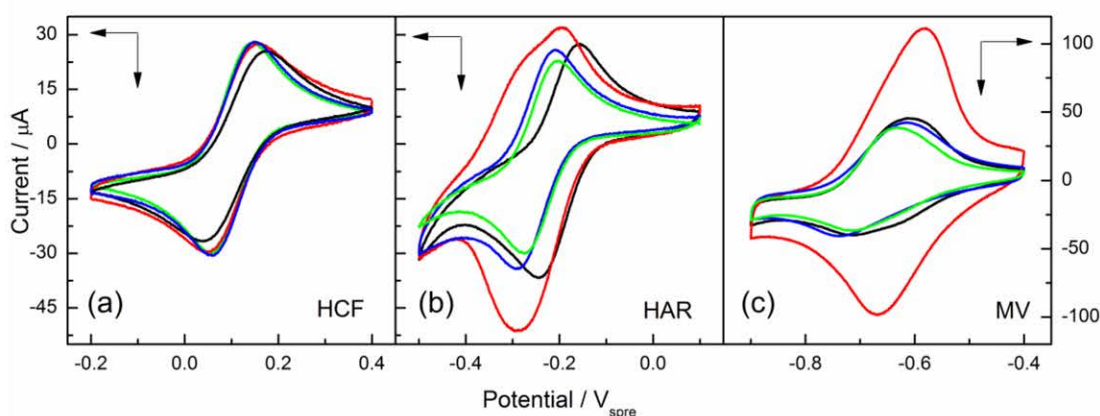


FIGURA 18. PERFILES VOLTAMPEROMÉTRICOS DE LAS CUPLAS REDOX (A) HEXOCIANOFERRATO(III/II) (HCF), (B) HEXAAMMINORUTENIO (III/II) (HAR), Y (C) METILVIÓLOGENO (MV) SOBRE ELECTRODOS DE GRAFITO (NEGRO), GPH (ROJO), SWCNT (AZUL), Y MWCNT (VERDE). POTENCIAL DE BARRIDO $v = 0.100 \text{ Vs}^{-1}$, AREA GEOMÉTRICA $A_G = 0.126 \text{ cm}^2$, CONCENTRACIÓN DE LAS CUPLAS REDOX $C = 1 \text{ mM}$, CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO SOPORTE 0.1 M KCl .

En el caso de las otras cuplas redox, el perfil de las curvas, donde se observaba un ensanchamiento de las bases de los picos, indicaban regímenes difusionales mixtos.

Tanto el rutenio como el metil-viologeno muestran un comportamiento diferencial en grafeno, presentando un aumento en las corrientes faradaicas, particularmente en el último caso. Considerando las similitudes en los valores de coeficientes de difusión para las cuplas redox, se podría esperar que bajo un control difusional puro las corrientes fueran similares. Sin embargo, el pico de corriente obtenido fue mayor al

esperado, esto se puede explicar si existe una contribución adicional de un componente difusional de otro proceso, o por la existencia de poros en las irregularidades de la superficie que incrementan la corriente faradaica.

Finalmente, vale la pena notar la presencia de un 5% de grupos carboxilatos, que parece no tener un efecto apreciable en el comportamiento voltamperométrico de la cupla cargada tanto positiva como negativamente. Sin embargo, en el caso del rutenio se puede observar un corrimiento de los picos tanto anódicos como catódicos, para las superficies nanoestructuradas, hacia valores de potencial más negativos en la región entre -0.4 y -0.45 V, esto puede ser atribuido a una adsorción electrostática.

4.3. EVALUACIÓN DE LA SUPERFICIE CON LA CUPLA $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$

Los perfiles voltamperométricos del ferricianuro para el barrido en el rango 0.005 a 0.100 Vs^{-1} muestra las mismas características generales que un proceso controlado por difusión semi infinita y lineal. Los gráficos de I_p vs $v^{1/2}$ son lineales en el todo el

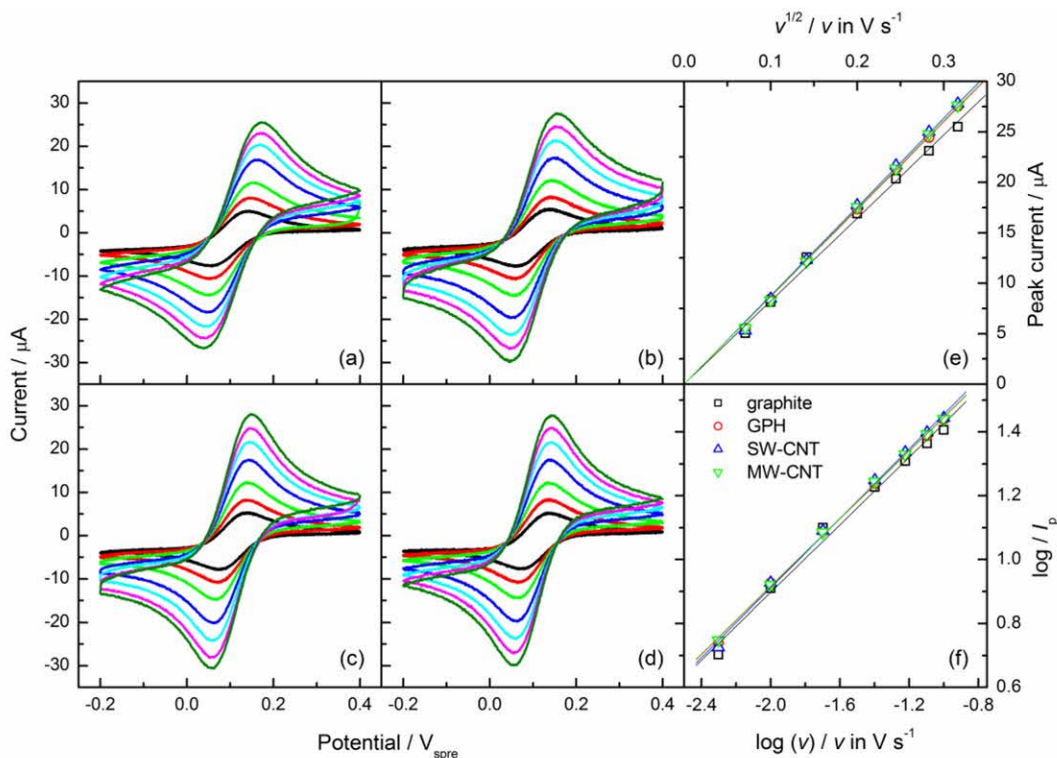


FIGURA 19. DEPENDENCIA DE LOS PERFILES VOLTAMPEROMÉTRICOS CON EL POTENCIAL DE BARRIDO EN 1 mM DE HEXACIANOFERRATO (III/II) EN 0.1 M DE KCL SOBRE: (A) GRAFITO, (B) GPH, (C) SWCNT, Y (D) MWCNT; (E) RANDES-ŠEVČÍK Y (F) STROMME PLOTS.

rango de barrido con una intercepción en cero, indicando que se cumple la ecuación de Randles-Sevcick. Además, se obtuvieron gráficos lineales también con el método de

Stromme. De las pendientes de los gráficos de Randles-Sevcik y de Stromme se determinaron las áreas electroactivas y la dimensionalidad superficial.

Para la superficie del grafito, como la dimensionalidad superficial corresponde a una superficie bidimensional, el área electroactiva calculada denota la presencia del 10% de material inactivo en la superficie, probablemente ese material se trate del pegamento orgánico utilizado en el proceso de impresión.

Para los materiales nanoestructurados, un incremento del área electroactiva (aunque por debajo del área geométrica del electrodo) denota una cierta rugosidad inducida por la inclusión del nanomaterial en la superficie del electrodo, esta observación se comparte con el hecho de que la dimensionalidad superficial es mayor. Esta rugosidad superficial es responsable de este pequeño aumento (del 8%) de las corrientes de pico observadas para las superficies nanoestructuradas. Vale la pena mencionar los valores relativamente más altos de la contribución de las corrientes no faradaicas en el grafeno y en los nanotubos de sobre pared, esto sugiere un aumento en la capacitancia de la interfase de estos electrodos.

TABLA 3. PARÁMETEROS OBTENIDOS DE LOS GRÁFICOS DE RANDES-ŠEVČÍK (R-S) Y STROMME (S) FIGURA 22.

Electrodes	R-S slopes[a] ($\mu\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$)	A_r (cm^2)	S slopes [b]	Surface dimension
Graphite	83.2(1.0)	0.114(0.001)	0.50(0.03)	2.00(0.05)
GPH	86.2(0.8)	0.118(0.001)	0.54(0.01)	2.08(0.02)
SWCNT	87.1(1.1)	0.119 (0.001)	0.55 (0.01)	2.10(0.02)
MWCNT	87.3(1.1)	0.119 (0.001)	0.55(0.01)	2.10(0.02)

4.4. SUPERFICIES MODIFICADAS CON GRAFENO

Las superficie de grafeno se analizan aparte, ya que tanto el rutenio como el metilviologeno muestran características típicas de regímenes de difusión mixtos (semi-infinito/finito). En el caso del rutenio se ve un comportamiento difusional lineal semi-infinito solo para velocidades de barrido menores a 0.04 Vs^{-1} con una pendiente $15.6 \pm 1.2 \mu\text{A V}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$. El área electroactiva calculada fue de $0,197 \text{ cm}^2$ y el factor de rugosidad de 1,6. Interesantemente, en este limitado rango de potencial de barrido, la dimensionalidad superficial es de 2.00 ± 0.02 , indicando que la sonda se rutenio sensa un perfecta superficie bi-dimensional. Por encima de este rango de velocidad de barrido, la dimensionalidad superficial es de 2.19 ± 0.02 . Ambos resultados sugieren que

el rutenio penetra en los espacios existentes entre las capas de grafeno, en las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido se pueden observar las grandes placas bidimensionales, ese incremento es el área se debe a que la sonda es capaz de sensar las placas de grafeno de ambos lados.

Para confirmar esta idea, se determinó el largo de la escala para el cual la determinación de la superficie mediante voltamperometría cíclica tenía sentido físico. Cuando la dimensionalidad superficial es determinada por un método electroquímico de difusión limitada, el ancho de la capa de difusión actúa como un patrón de longitud que puede ser determinado mediante la primera ley de Fick de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$(Ec.8) \quad \Delta x = \frac{nFADC}{I_p}$$

La distancia a la cual el rutenio puede sensar la superficie electroquímica bidimensional del grafeno dentro del rango de barrido de 0.005 a 0.040 Vs^{-1} , es de 6 y 22 μm , respectivamente. Por otro lado el metilviológeno muestra un régimen difusional finito (o en capa fina), por lo que es posible obtener una relación lineal entre la corriente del pico y la velocidad de barrido según:

$$(Ec.9) \quad I_p = \frac{n^2 F^2}{4RT} C A_g L v$$

donde L es el grosor de la capa delgada. Al graficar v en función de I_p , se puede calcular el grosor de la capa fina, L , a partir de la pendiente de la recta obtenida, siendo en este caso 75 μm . Considerando ambos resultados se puede concluir que los límites, tanto internos como externos, determinados por el rutenio efectivamente evalúa la capa interna del grafeno.

4.5. SUPERFICIES MODIFICADAS CON NANOTUBOS DE CARBONO

Las características topográficas de los electrodos de nanotubos de carbono simple y doble pared estudiados por el ferricianuro, indican que sus superficies son ligeramente rugosas. Utilizando la cupla de rutenio, el comportamiento difusional se puede observar en todo el rango de potencial una pendiente de $115 \pm 2 \mu A V^{-1/2} s^{1/2}$ correspondiendo a un área electroactiva de 0.150 cm^2 y un factor de rugosidad de 1.2. La superficie dimensional calculada es de 1.89 ± 0.01 indicando que parte de la superficie está bloqueada, este dato junto con el factor de rugosidad sugieren que la superficie de los nanotubos es altamente rugosa. La observación de que solo se

aprecia una difusión superficial semi-infinita indica que ni el hexacianoferrato ni el hexaamino rutenio penetran las capas de nanotubos adsorbidas, y que en el caso de que lo hicieran, el régimen difusional no se ve alterado. Sin embargo un corrimiento negativo en los potenciales de pico relacionados a las superficies modificadas con nanotubos se observan con el hexaamino rutenio, sugiriendo la existencia de un efecto electrocatalítico moderado. Este efecto fue reportado por la misma cupla difundiendo en un espacio confinado, y fue atribuido a una posible contribución del salto de un electrón a la carga de transporte de parte de la cupla.

4.6. PROPIEDADES DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA

Para la determinación de las velocidades de transferencia de carga, se emplearon las cuplas redox ya mencionadas con las mismas velocidades de barrido, pero el tratamiento de datos se basó en la ecuación de Matsuda, teniendo en cuenta el área real obtenida en los análisis anteriores.

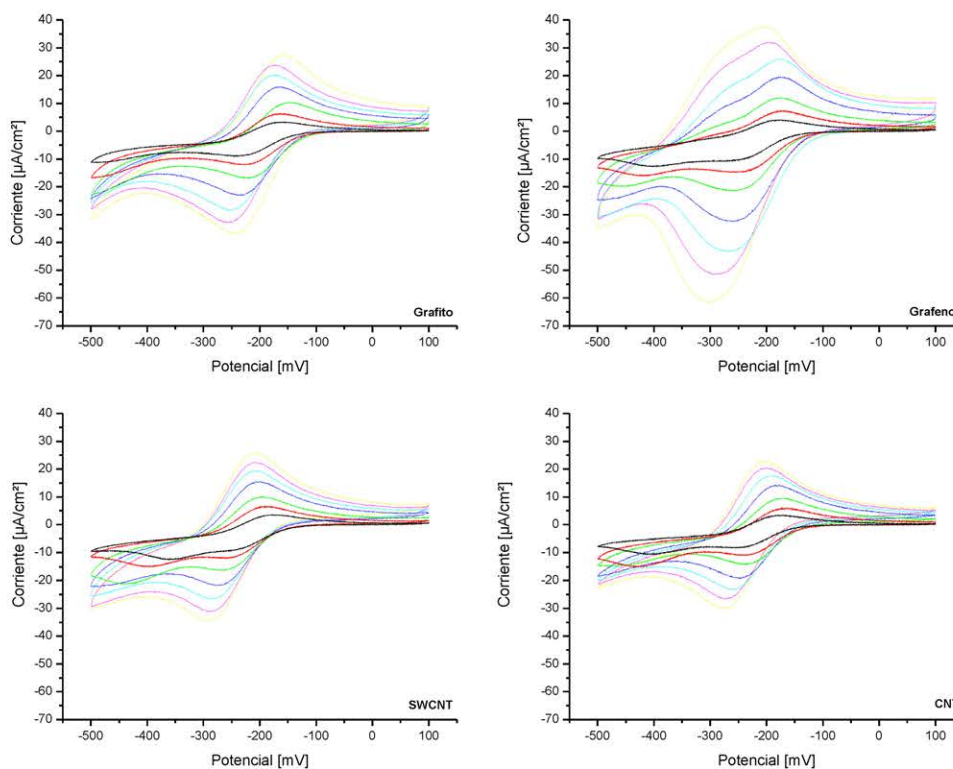


FIGURA 20. VOLTAGRAMAS OBTENIDOS PARA LOS ELECTRODOS DE GRAFITO, CNT, SWCNT Y GRAFENO EN SOLUCIÓN DE RUTENIO. CADA COLOR REPRESENTA UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DIFERENTE: AMARILLO, 100 V/s; FUCSIA, 80 V/s; CELESTE, 60 V/s; AZUL, 40 V/s; VERDE, 20 V/s; ROJO, 10 V/s Y NEGRO, 5 V/s.

La constante de transferencia electrónica homogénea se obtuvo con el hexacianoferrato sobre grafito, $k = 2.5 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, es comparable con los datos reportados en sistemas similares: 5.76×10^{-3} y $6.2 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ para los mismos electrodos de DropSens®, está dentro del rango reportado en carbono vítreo ($2\text{-}50 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$) y es uno o dos órdenes mayores que las plataformas de grafito comerciales.

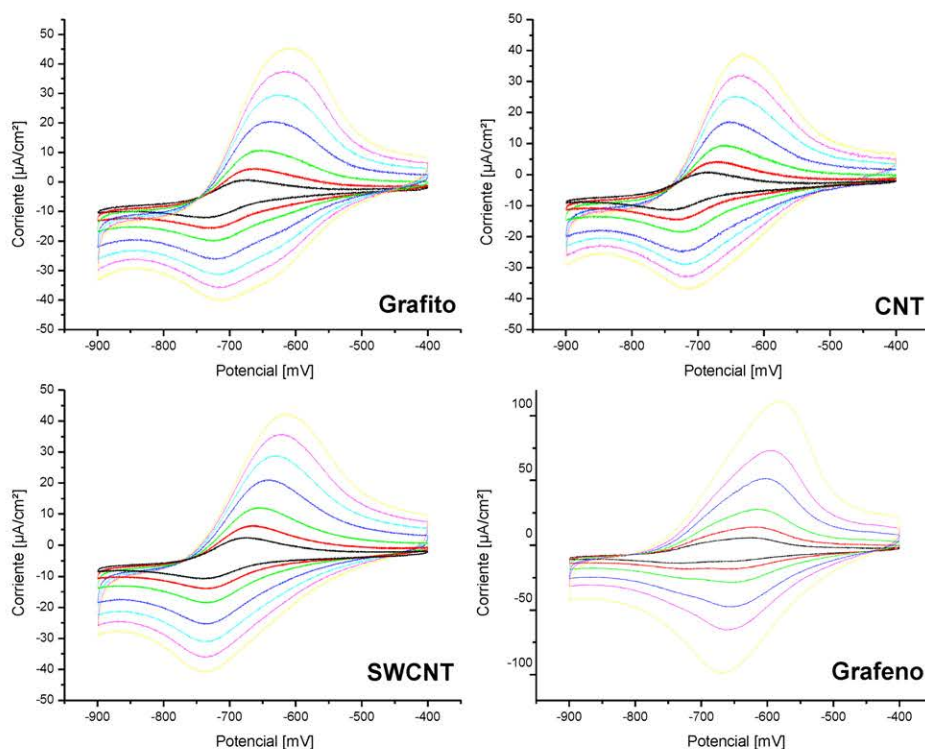


FIGURA 21. VOLTAGRAMAS OBTENIDOS PARA LOS ELECTRODOS DE GRAFITO, CNT, SWCNT Y GRAFENO EN UNA SOLUCIÓN DE METILVIOLOGENO. CADA COLOR REPRESENTA UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DIFERENTE: AMARILLO, 100 V/s; FUCSIA, 80 V/s; CELESTE, 60 V/s; AZUL, 40 V/s; VERDE, 20 V/s; ROJO, 10 V/s Y NEGRO, 5 V/s.

Las constantes de transferencias electrónicas homogéneas son consistentemente más altas para todas las cuplas redox en el electrodo de CNT doble pared, como también han hallado otros investigadores. Entre las cuplas redox, el rutenio muestra la constante heterogénea de transferencia electrónica más alta en todos los electrodos, considerando que el régimen difusional es semi-infinito. El hexacianoferrato enlentece su tasa de transferencia electrónica cuando hay especies oxigenadas presentes en los carbonos nanoestructurados, mientras que el rutenio no. La habilidad del rutenio de penetrar entre las capas de grafeno esta apenas reflejada en la constante heterogénea de transferencia electrónica. Para velocidades v menores que 0.040 Vs^{-1} , la constante ET heterogénea es ligeramente mayor que aquellas calculadas para velocidades

mayores que 0.040 Vs^{-1} . Se ha reportado que el apilamiento heterogéneo entre las capas de grafeno aumenta la movilidad de las cuplas, pero no aumenta la cinética de transferencia electrónica. Aun así, la constante heterogénea más alta medida en este trabajo corresponde al metilviologen sobre el electrodo de grafeno, el cual posee un régimen difusional finito. Del comportamiento del potencial de pico dentro del rango de barrido, el valor calculado de la pendiente es de 0.68, lo cual indica que tiene una constante heterogénea de transferencia electrónica entre $0.13\text{-}0.75 \text{ s}^{-1}$ en el rango de potenciales de barrido de $0.010\text{-}0.100 \text{ Vs}^{-1}$.

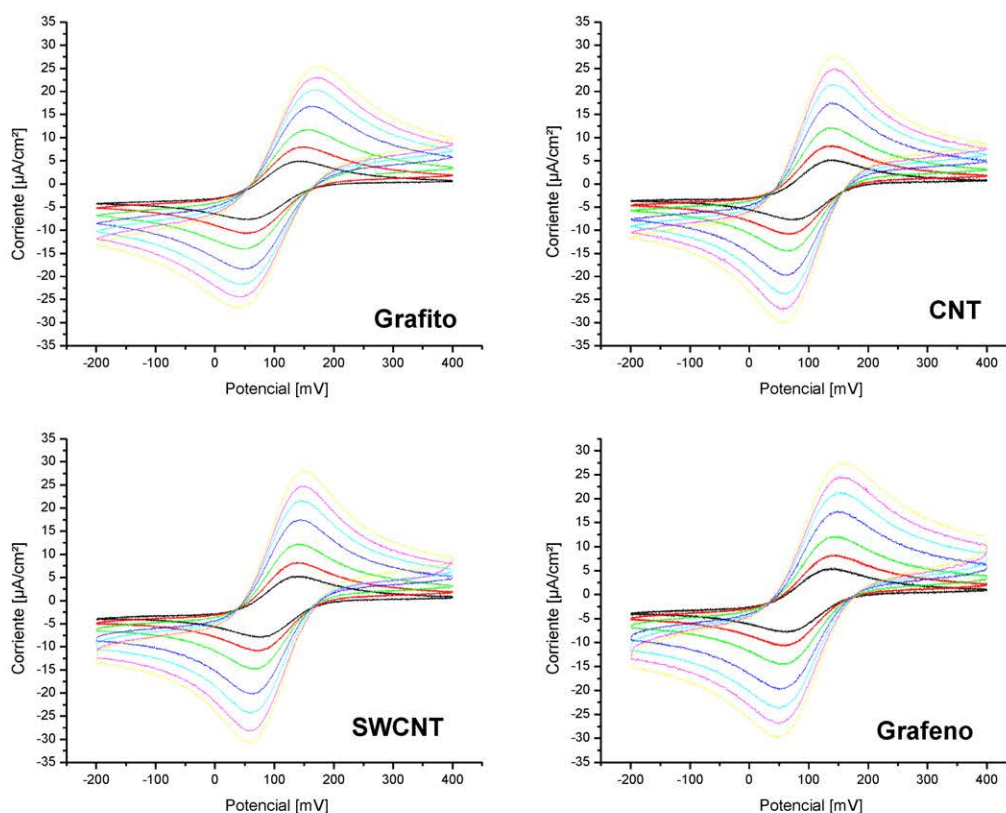


FIGURA 22. VOLTAGRAMAS OBTENIDOS PARA LOS ELECTRODOS DE GRAFITO, CNT, SWCNT Y GRAFENO EN UNA SOLUCIÓN DE FERRICIANURO. CADA COLOR REPRESENTA UNA VELOCIDAD DE BARRIDO DIFERENTE: AMARILLO, 100 V/s ; FUCSIA, 80 V/s ; CELESTE, 60 V/s ; AZUL, 40 V/s ; VERDE, 20 V/s ; ROJO, 10 V/s Y NEGRO, 5 V/s .

Luego aplicando el tratamiento de Stromme (gráfico doble-logarítmico de la intensidad de corriente y la velocidad de barrido lineal) se obtuvo de la pendiente la dimensionalidad superficial. Este valor puede estar en el entorno de 2, lo que indica que se trata de una superficie bidimensional o cuasi-bidimensional; o por encima de 2 (> 2.25), que indica un grado de rugosidad importante.

En el caso de superficies bi-dimensionales o cuasi-bidimensionales, son aplicables las ecuaciones de Randles-Sevcik para la determinación del área real de los electrodos. En el otro caso, es necesario emplear las ecuaciones correspondientes a las técnicas de pulso de potencial y relajación para su determinación. Luego se estableció la relación con el área geométrica del electrodo, que viene dada por el diámetro del electrodo de trabajo y es igual para todos los electrodos serigrafiados. Cuando el cociente es mayor a 1 implica que el área activa es mayor al área geométrica por lo que debe haber rugosidad presente. Cuando el cociente es menor a 1 implica que el electrodo tiene porciones inactivas o bloqueadas. Si el cociente es 1 el área geométrica y la real son iguales.

Para la determinación de las velocidades de transferencia de carga, se emplearon las cuplas redox ya mencionadas con las mismas velocidades de barrido, pero el tratamiento de datos se basó en la ecuación de Matsuda, teniendo en cuenta el área real obtenida en los análisis anteriores. Así fue posible obtener velocidades de transferencia de carga comparables entre todas las superficies, ya que fueron normalizadas por el área real electródica.

TABLA 4. CONSTANTES HETEROGÉNEAS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICAS CALCULADAS PARA LAS CUPLAS DE $Fe(CN)_6^{3-}$ (HCF), $Ru(NH_3)_6^{3+}$ (HAR), MV^{2+} (MV) EN ELECTRODOS DE LA FIRMA DROPSENS[®] DE GRAFITO, GRAFENO (GPH), NANOTUBOS DE CARBONO SIMPLE PARED (SWCNT), NANOTUBOS DE CARBONO MULTI PARED (MWCNT). LA DESVIACION ESTANDAR FUE MEDIDA PARA 3 ELECTRODOS A SEIS VELOCIDADES DE BARRIDO EN EL RANGO DE 0.010-0.100 Vs^{-1} . CONSTANTE HETEROGÉNEA DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA

v (Vs^{-1})	Grafito			GPH		SWCNT			MWCNT		
	HCF	HAR	MV	HCF	HAR	HCF	HAR	MV	HCF	HAR	MV
Media	5,7	11,6	18,0	9,1	6,3	10,7	15,3	11,7	7,5	38,4	81,0
SD	4,0	4,6	24,0	5,5	1,4	5,4	7,8	9,1	4,5	26,0	70,0

$K^{\circ} \times 10^3$ (cms^{-1})

4.7. ANÁLISIS DE PLOMO (II) Y CADMIO (II) SOBRE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS PLATEADOS CON BISMUTO

Los electrodos serigrafiados de grafito de nanocarbono modificado fueron evaluados para su uso en el análisis de plomo (II) y cadmio (II) en electrodos serigrafiados

recubiertos con bismuto. El pico de barrido del bismuto electro-depositado muestra una señal simétrica con centro a -0.23 V para los electrodos de SWCNT y MWCNT, y a -0.21 V para el electrodo de grafito. La señal más alta corresponde al MWCNT, mientras que para el SWCNT y el grafito la señal fue la mitad (ca. half.). Hay un notorio incremento en la corriente de base capacitiva para los electrodos de grafeno junto con la desaparición del pico de bismuto. Más ensayos demuestran que el pico de bismuto aparece al aumentar la concentración de Bi^{+3} en la solución, sugiriendo que estos iones primero difunden entre las capas del grafeno, produciendo el observado incremento capacitivo, y una vez saturado es capaz de adsorberse en la cara externa del electrodo.

En estas superficies recubiertas con bismuto, la adsorción y posterior oxidación del plomo y cadmio producen picos de barrido. Como es de esperar, los picos de barridos de los electrodos de base de grafeno son prácticamente inexistentes, solo se pueden observar dos contribuciones pequeñas y mal definidas. En los otros electrodos modificados, la calidad de pico de barrido fue acorde a la calidad del pico de barrido del bismuto mencionado anteriormente. En particular, en los electrodos de MWCNT se obtuvo la mejor resolución de los picos y la intensidad de corriente de pico más alta. La relación entre las corrientes del pico de barrido anódico y la concentración del Cd(II) y el Pb(II) en los electrodos de MWCNT recubiertos con bismuto, dieron rangos lineales para concentraciones de entre $40\text{--}100 \mu\text{gL}^{-1}$, y las pendientes de la calibración lineal fueron $0.324 \mu\text{A}\mu\text{g}^{-1}\text{L}$ (coeficiente de correlación = 0.9994) y $0.234 \mu\text{A}\mu\text{g}^{-1}\text{L}$ (coeficiente de correlación = 0.9923) para Cd(II) y Pb(II) , respectivamente. El límite de detección (LOD) se calculó como $3 S_b/m$, donde S_b es la desviación estándar de las medidas realizadas ($n=10$) a las concentraciones más bajas medibles ($40 \mu\text{gL}^{-1}$), y m es la pendiente de la calibración lineal. Los valores de LOD fueron 29 and $30 \mu\text{gL}^{-1}$ para Cd(II) y Pb(II) , respectivamente.

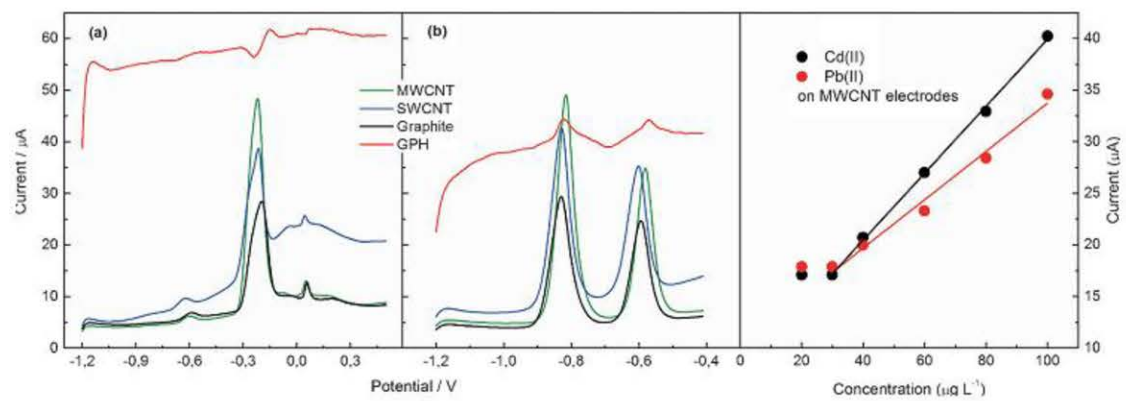


FIGURA 23. PICOS DE LA VOLTAMETRÍA DE BARRIDO DE ONDA CUADRADA PARA EL GRAFITO (NEGRO), GRAFENO(ROJO), SWCNT (VERDE) Y EL MWCNT (AZUL) PARA (A) LA CAPA DEPOSITADA DE BISMUTO, Y (B) PLOMO(II) Y CADMIO(II) ($100 \mu\text{g L}^{-1}$ CADA UNO) DEPOSITADO SOBRE UNA CAPA DE BISMUTO. $A_G=0.126 \text{ cm}^2$. (C) CALIBRACIÓN PARA Cd(II) Y Pb(II) SOBRE ELECTRODOS MWCNT.

CONCLUSIONES

Se estudió la capacidad y mecanismos de transferencia electrónica de los electrodos desechables de la firma DropSens® mediante la utilización de tres cuplas redox cada una representando un catión, un anión y un radical libre, respectivamente. Cada una de estas cuplas intercambia tan solo un electrón en el proceso. El estudio se complementó con microscopias electrónicas de barrido de las superficies de los electrodos.

Los resultados obtenidos resaltan ciertas características a considerar para análisis descentralizados. Las distintas cuplas redox utilizadas resultan en distintos comportamientos, dando información complementaria sobre las superficies. El hexacianoferrato (III) mostro una difusión lineal semi infinita en todas las superficies, una superficie bidimensional en el caso del grafito y una ligera rugosidad para las superficies nanoestructuradas. El hexaaminorutenio (III) mostró características mixtas, una difusión lineal semi-infinita con constantes de ET heterogénea altas en todas las superficies con excepción del grafeno, donde mostró un comportamiento mixto entre difusión lineal semi-infinita y difusión de capa fina. Únicamente en el caso de esta cupla se observó un corrimiento negativo en el potencial medido, sugiriendo un moderado efecto catalítico. En el caso del metil-viológeno se observó un comportamiento típico de difusión de capa fina en el grafeno, dando información útil para la caracterización de las capas de grafeno. En todos los casos las constantes de transferencia electrónicas heterogénea serán mayores para las estructuras modificadas con nanotubos de carbonos.

Utilizado diferentes técnicas de análisis, se obtuvieron parámetros concordantes entre ellas validando la evaluación múltiple realizada. Por otro lado la diferencia de comportamiento de las cuplas hacia las diferentes superficies nanoestructuradas resalta su posible uso en protocolos analíticos. En el caso particular de analitos capaces de ingresar entre las capas de grafeno y aumentar la respuesta electro química, no debido a un efecto catalítico pero si debido a un cambio en el régimen difusional, podrían mejorar la sensibilidad analítica.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecerle a mi familia, principalmente a mis padres Patricio y Nilda que me apoyaron a lo largo de toda la carrera y me soportaron mis ataques de histeria antes de cada examen.

Un enorme agradecimiento a mi tutor Eduardo Méndez, que además de enseñarme técnicas de análisis nuevas y a manejarme en el laboratorio, me tuvo mucha paciencia y me hizo sentir siempre bien recibida. También a Santiago Botasini que siempre estuvo a la vuelta para ayudarme con cualquier cosa, incluso con inexplicables problemas de algunos aparatos cuya solución requirió de paciencia y capacidad de asombro.

Por supuesto que le agradezco a todos mis compañeros de laboratorio, Paula, Laura, Santiago, a los jefes Eduardo y Fernanda, y a Gonzalo Heijo por todos los buenos ratos tanto dentro como fuera del laboratorio.

Agradezco a la ANII por su apoyo a través de una Beca de Iniciación y la financiación obtenida a través de los proyectos CSIC – Inclusión Social y LATU otorgados a Eduardo Méndez.

REFERENCIAS

1. Musarrat, J., Zaidi, A., Khan, M. S., Siddiqui, M. A., and Al-Khedhairy, A. A., *Genotoxicity assessment of heavy metal-contaminated soils*. Environmental Pollution, 2011. **20**: p. 323-342.
2. Prabhakar, S., Singh, A. K., and Pooni, D. S., *Effect of environmental pollution on animal and human health: a review*. Indian Journal of Animal Sciences, 2012. **82**: p. 244-255.
3. Arduini, F. and Quintana Calvo, J., *Bismuth-Modified Electrodes for Lead Detection*. Trends in Analytical Chemistry, 2010. **29**(11): p. 1295-1304.
4. Friedman, J. R., Ashton, W. B., and Rapoport, R. D., *A review of the global emissions, transport and effects of heavy metals in the environment*. 1993.
5. Lindqvist, O., *Environmental impact of mercury and other heavy metals*. Environmental impact of mercury and other heavy metals, 1995. **57**: p. 3-7.
6. Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., and Srekanth, T. V. M., *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review*. Environmental Chemistry Letters, 2010. **8**: p. 199-216.
7. Martin, S. and Griswold, W., *Human health effects of heavy metals*. Environmental Science and Technology, 2009. **15**: p. 1-6.
8. Kenawy, I. M. M., Hafez, M. A. H., Akl, M. A., and Lashein, R. R., *Determination by AAS of some trace heavy metal ions in some natural and biological samples after their preconcentration using newly chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN ion-exchanger*. Analytical Sciences, 2000. **16**: p. 493-500.
9. Pohl, P., *Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries* Trends in Analytical Chemistry, 2009. **28**: p. 117-128.
10. Philips, M. F., Gopalanb, A. I., and Lee, K.-P., *Development of a novel cyano group containing electrochemically deposited polymer film for ultrasensitive simultaneous detection of trace level cadmium and lead*. Journal of Hazardous Materials, 2012: p. 46– 54.
11. Pingarrón Carrazón, J. M. and Sánchez Batanero, P., *Química electroanalítica, fundamentos y aplicaciones* Vol. 8. 1999, España: Editorial Sintesis.
12. Mirceski, V., Komorsky-Lovric, Š., and Lovric, M., *Square-wave voltammetry, theory and application*, ed. F. Scholz2007: Springer.
13. Švancara, I., Prior, C., Hočevár, S. B., and Wang, J., *A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis*. Electroanalysis, 2010. **22**: p. 1405-1420.
14. Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., and Ogorevc, B., *Bismuth-coated screenprinted electrodes for stripping voltammetric measurements of trace lead*. Electroanalysis, 2001. **13**: p. 13-16.
15. Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., and Farias, P. A. M., *Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry*. Analytical Chemistry, 2000. **72**: p. 3218–3222.
16. Michael, O. C., *Carbon nanotubes properties and applications*2006: CRC Press.
17. Banks, C. E. and Compton, R. G., *Electrocatalysis at graphite and carbon nanotube modified electrodes: edge-plane sites and tube ends are the reactive sites*. Chemical Communications, 2004: p. 829–841.
18. McCreery, R. L. and Cline, K. K., *Control of reactivity at carbon electrode surfaces*. ELSEVIER, 1994(Colloids and surfaces): p. 211-219.
19. Pumera, M., *Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry*. Chemical Society Reviews, 2010: p. 4146–4157.
20. Brownson, D. A. C. and Banks, C. E., *Graphene electrochemistry: an overview of potential applications*. Analyst, 2010. **135**: p. 2768–2778.

21. Pumera, M., *Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(11): p. 4146-57.
22. Takeda, H. H. and Janegitz, B. C., *Differential pulse voltammetric determination of ciprofibrate in pharmaceutical formulations using a glassy carbon electrode modified with functionalized carbon nanotubes within a poly(allylamine hydrochloride) film*. Sensors and Actuators B: Chemicals, 2011: p. 755– 760.
23. Moore, R. R. and Banks, C. E., *Basal Plane Pyrolytic Graphite Modified Electrodes: Comparison of Carbon Nanotubes and Graphite Powder as Electrocatalysts*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(10): p. 2677-2682.
24. Chou, A. and Eggers, P. K., *Self-Assembled Carbon Nanotube Electrode Arrays: Effect of Length of the Linker between Nanotubes and Electrode*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **8**: p. 3203–3211.
25. Feng, L. and Chen, Y., *A graphene functionalized electrochemical aptasensor for selective label-free detection of cancer cells*. Biomaterials, 2011: p. 2930-2937.
26. Gan, N., Luo, N.-X., Li, T.-H., Zheng, L., and Ni, M.-J., *A Non-enzyme Amperometric Immunosensor for Rapid Determination of Human Immunodeficiency Virus p24 Based on Magnetism Controlled Carbon Nanotubes Modified Printed Electrode*. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010. **38**(11): p. 1556-1562.
27. Escamilla-Gomez, V., Hernandez-Santos, D., Gonzalez-Garcia, M. B., Pingarron-Carrazon, J. M., and Costa-Garcia, A., *Simultaneous detection of free and total prostate specific antigen on a screen-printed electrochemical dual sensor*. Biosensors & Bioelectronics, 2009. **24**(8): p. 2678-83.
28. Berti, F., Eisenkolbl, C., Minocci, D., Nieri, P., Rossi, A. M., Mascini, M., and Marrazza, G., *Cannabinoid receptor gene detection by electrochemical genosensor*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **656**(1-2): p. 55-60.
29. Khairy, M., Kadara, R. O., Kampouris, D. K., and Banks, C. E., *In situ bismuth film modified screen printed electrodes for the bio-monitoring of cadmium in oral (saliva) fluid*. Analytical Methods, 2010. **2**(6): p. 645.
30. Sun, J.-Y. and Huang, K.-J., *A graphene-based electrochemical sensor for sensitive determination of caffeine*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011: p. 421–426.
31. Safina, G., Ludwig, R., and Gorton, L., *A simple and sensitive method for lactose detection based on direct electron transfer between immobilised cellobiose dehydrogenase and screen-printed carbon electrodes*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(26): p. 7690-7695.
32. Sharma, M. K., Agarwal, G. S., Rao, V. K., Upadhyay, S., Merwyn, S., Gopalan, N., Rai, G. P., Vijayaraghavan, R., and Prakash, S., *Amperometric immunosensor based on gold nanoparticles/alumina sol-gel modified screen-printed electrodes for antibodies to Plasmodium falciparum histidine rich protein-2*. Analyst, 2010. **135**(3): p. 608-14.
33. Moreira, F. T., Dutra, R. A., Noronha, J. P., Cunha, A. L., and Sales, M. G., *Artificial antibodies for troponin T by its imprinting on the surface of multiwalled carbon nanotubes: its use as sensory surfaces*. Biosensors & Bioelectronics, 2011. **28**(1): p. 243-50.
34. Kim, Y. R., Bong, S., Kang, Y. J., Yang, Y., Mahajan, R. K., Kim, J. S., and Kim, H., *Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes*. Biosensors & Bioelectronics, 2010. **25**(10): p. 2366-9.
35. Sheng, Q., Wang, M., and Zheng, J., *A novel hydrogen peroxide biosensor based on enzymatically induced deposition of polyaniline on the functionalized graphene-carbon nanotube hybrid materials*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **160**(1): p. 1070-1077.
36. Fanjul-Bolado, P., Lamas-Ardissana, P. J., Hernandez-Santos, D., and Costa-Garcia, A., *Electrochemical study and flow injection analysis of paracetamol in pharmaceutical*

- formulations based on screen-printed electrodes and carbon nanotubes. Analytica Chimica Acta*, 2009. **638**(2): p. 133-8.
37. Keeley, G. P. and McEvoy, N., *Thin film pyrolytic carbon electrodes: A new class of carbon electrode for electroanalytical sensing applications*. *Electrochemistry Communications*, 2010: p. 1034–1036.
 38. Fan, L. and Chen, J., *Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts*. *Electrochemistry Communications*, 2009: p. 1823–1825.
 39. Fanjul-Bolado, P. and Hernandez-Santos, D., *Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes*. *Electrochimica Acta*, 2007. **53**: p. 3635–3642.
 40. Wang, S. C. and Chang, K. S., *Enhancement of electrochemical properties of screen-printed carbon electrodes by oxygen plasma treatment*. *Electrochimica Acta*, 2009. **55**: p. 4937–4943.
 41. Choudry, N. A. and Kampouris, D. K., *Disposable highly ordered pyrolytic graphite-like electrodes: Tailoring the electrochemical reactivity of screen printed electrodes*. *Electrochemistry Communications*, 2009: p. 6–9.
 42. Marken, F., Neudeck, A., and Bond, A. M., *Cyclic Voltammetry*, in *Electroanalytical Methods*, F. Scholz, Editor 2010, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg. p. 57-106.
 43. Cranny, A., Harris, N. R., Nie, M., Wharton, J. A., Woods, R. J. K., and Stokes, K. R., *Screen-printed potentiometric Ag/AgCl chloride sensors: Lifetime performance and their use in soil salt measurements*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2011. **169**: p. 288-294.
 44. Botasini, S. and Méndez, E., *Silver nanoparticle aggregation not triggered by an ionic strength mechanism*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013. **15**.
 45. Nyikos, L. and Pajkossy, T., *Diffusion to fractal surfaces*. *Electrochimica Acta*, 1986. **31**(10): p. 1347-1350.
 46. Paikossy, T. and Nyikos, L., *Diffusion to fractal surfaces-II. verification of theory*. *Electrochimica Acta*, 1989. **34**(2): p. 171-179.
 47. Go, J.-Y. and Pyun, S.-I., *Fractal Approach to Rough Surfaces and Interfaces in Electrochemistry*, in *Modern aspects of electrochemistry*, C.G. Vayenas, R.E. White, and M.E. Gamboa-Adelco, Editors. 2005, Springer: New York. p. 167-229.
 48. Stromme, M., Niklasson, G. A., and Granqvist, C. G., *Voltammetry on fractals*. *Solid State Communications*, 1995. **96**: p. 151-154.
 49. Stromme, M., Niklasson, G. A., and Granqvist, C. G., *Determination of fractal dimension by cyclic I-V studies: The Laplace-transform method*. *Physical Review B*, 1995. **52**(19): p. 14192-14197.
 50. Musarrat, 2011.
 51. Stromme, M., Niklasson, G. A., and Granqvist, C. G., *Voltammetry on fractals*. *Solid State Communications*, 1995. **96**(3): p. 151-154.