

# **Desenvolupament i avaluació de transductors amperomètrics basats en nous compòsits conductors rígids compatibles amb medis no aquosos**

Memòria presentada per  
**Sònia Ramírez García**  
Per optar al grau de doctor en Ciències Químiques

**Universitat Autònoma de Barcelona**

**Bellaterra, abril de 2003**

---

Aquesta tesi, que porta per títol “Desenvolupament i avaluació de transductors amperomètrics basats en nous compòsits conductors rígids compatibles amb medis no aquosos”, ha estat realitzada en els laboratoris del Grup de Sensors i Biosensors del Departament de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona sota la direcció de Salvador Alegret Sanromà, catedràtic, i amb la codirecció de Francisco Céspedes Mulero, professor titular de l’Escola Universitària de Medi Ambient de Mollet del Vallès, adscrita a la Universitat Autònoma de Barcelona.

Bellaterra, abril de 2003

Salvador Alegret Sanromà

Francisco Céspedes Mulero

---

**El treball descrit en la present Memòria s’ha pogut dur a terme gràcies als següents estalons institucionals:**

Ministerio de Educación y Cultura, per la concessió d’una beca predoctoral de formació de personal investigador del Subprograma de Formació de Professorat Universitari, AP-97 45482301 (B.O.E. 18. 11. 97)

Ministerio de Educación y Cultura, per la concessió de dos ajuts per estàncies breus a l’estranger

**Grup de Sensors i Biosensors**

Departament de Química

Universitat Autònoma de Barcelona

Edifici Cn. 08193 Bellaterra

Tel.: +34 93 581 21 18

Fax.: +34 93 581 23 79

**El treball de recerca descrit en la present Memòria ha donat lloc a les següents publicacions:**

*Development of conducting composite materials for electrochemical sensing in organic media*

S. Ramírez-García, F. Céspedes, S. Alegret

*Electroanalysis*, 13 (2001) 529-535

*Carbon Composite Electrodes : Surface and Electrochemical Properties*

S. Ramírez-García, S. Alegret , F. Céspedes, R. J. Forster

*Analyst*, 127 (2002) 1512-1519

*Carbon Composite Microelectrodes: Development and Characterization*

S. Ramírez-García, S. Alegret , F. Céspedes, R. J. Forster

(Pendent de publicació a la revista *Analytical Chemistry*)

Als meus pares i a la Montse

A en Paul

# *Agraïments*

---

En primer lloc m'agradaria agraïr als meus pares i a la meva germana per la seva paciència i suport, especialment cap al final, quan els nervis i l'estrés es van fer més palesos. També m'agradaria agraïr als meus amics per no permetre que m'obsessionés excessivament amb la tesi i per ajudar-me a distreure'm quan més ho necessitava. Molt especialment voldria agraïr a la Cristina per ajudar-me amb tots els tràmits de beques i papers varis. Sense ella no sé pas què hauria fet! Finalment, voldria agraïr a en Paul per la seva tendresa i suport, que em van ajudar a tirar endavant quan em pensava que ja no podia més i només ho volia deixar tot córrer.

A nivell més professional m'agradaria donar les gràcies als meus directors, en Salvador Alegret i en Francisco Céspedes, pel seu consell al llarg d'aquest treball. Molt especialment m'agradaria agraïr a la Iluminada Gallardo per ajudar-me als primers estadis de la meva tesi, quan més perduda anava. Gràcies als seus consells va ser possible el començament d'aquest treball i per tant la realització d'aquesta tesi. Per últim, però no per això menys important, m'agradaria agraïr al professor Robert Forster per donar-me l'oportunitat de treballar al seu laboratori i per compartir amb mi la seva experiència i el seu vast coneixement.

**Part I: Introducció general**

1. Introducció general .....	3
1.1. Compòsits .....	3
1.1.1. Definició i classificació .....	5
1.1.2. Compòsits conductors rígids amb aplicacions electroquímiques .....	10
1.1.2.1. Compòsits conductors tous .....	10
1.1.2.2. Compòsits conductors rígids .....	11
1.1.3. Compòsits: avantatges i inconvenients respecte materials de superfície contínua en la construcció d'elèctrodes .....	16
1.1.4. Teoria de la percolació .....	18
1.1.5. Feixos i arranjaments de microelèctrodes .....	22
1.2. Tipus de sensors químics .....	24
1.2.1. Sensors químics segons el material receptor .....	24
1.2.1.1. Quimiosensors .....	24
1.2.1.2. Biosensors .....	25
1.2.2. Sensors químics segons el tipus de transductor .....	25
1.2.2.1. Sensors electroquímics .....	25
1.2.2.2. Sensors basats en fibra òptica .....	26
1.2.2.3. Sensors basats en cristalls piezoelèctrics .....	27
1.2.2.4. Sensors basats en termistors .....	28
1.3. Biosensors amperomètrics .....	28
1.3.1. Biosensors de primera generació .....	30
1.3.2. Biosensors de segona generació .....	31
1.3.3. Biosensors de tercera generació .....	33
1.4. Dissolvents orgànics com a medis en les anàlisis amb biosensors .....	33
1.4.1. Avantatges i inconvenients de l'anàlisi enzimàtica en medis no aquosos .....	36
1.4.2. Aplicacions actuals i possibles aplicacions per un futur .....	38
1.5. Objectius del present treball .....	40
1.6. Bibliografia .....	41

**Part II: Preparació i caracterització d'elèctrodes basats en compòsits conductors rígids de dispersió**

2.	Elaboració de transductors basats en compòsits conductors rígids .....	53
2.1.	Introducció .....	53
2.1.1.	Criteris de selecció dels polímers .....	54
2.1.2.	Polímers emprats .....	54
2.1.3.	Selecció dels dissolvents .....	59
2.2.	Reactius i instruments .....	62
2.3.	Estudi de la composició i de les condicions de curat de cada compòsit .....	62
2.4.	Construcció dels elèctrodes .....	68
2.5.	Problemàtica de l'elèctrode de referència .....	71
2.6.	Disseny de la cel·la electroquímica .....	72
2.7.	Bibliografia .....	73
3.	Compatibilitat electroquímica de compòsits conductors rígids amb solvents orgànics .....	75
3.1.	Introducció .....	75
3.2.	Reactius i instruments .....	78
3.3.	Proves inicials .....	78
3.4.	Temps de vida .....	81
3.4.1.	Araldite-M/HY5162 – 60% grafit .....	81
3.4.2.	Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit .....	92
3.4.3.	Silicona – 50% grafit .....	103
3.4.4.	Araldite-GY250/HY943 – 60% grafit .....	112
3.4.5.	Araldite-PY302-2/HY943 – 60% grafit .....	122
3.5.	Reproductibilitat de diferents superfícies en polir el transductor .....	132
3.5.1.	Araldite-M/HY5162 – 60% grafit .....	132
3.5.2.	Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit .....	134
3.5.3.	Silicona – 50% grafit .....	135
3.5.4.	Araldite-GY250/HY943 – 60 % grafit .....	137
3.5.5.	Araldite-PY302-2/HY943 – 60% grafit .....	138
3.6.	Soroll i rang de resposta lineal .....	139
3.7.	Comparació amb elèctrodes de grafit i de carboni vitrificat .....	143
3.8.	Conclusions .....	147
3.9.	Bibliografia .....	149

4.	Caracterització electroquímica de compòsits conductors rígids .....	151
4.1.	Introducció .....	151
4.2.	Reactius i instruments .....	152
4.3.	Voltamperometria cíclica .....	152
4.3.1.	Determinació aproximada de les superfícies actives .....	153
4.3.2.	Obtenció d'estat estacionari .....	157
4.3.3.	Gràfiques de Cottrell .....	161
4.4.	Cronoamperometria .....	164
4.4.1.	Mesura de la resistència i capacitat de la cel·la .....	165
4.4.2.	Estudi dels diferents règims de difusió .....	168
4.5.	Conclusions .....	173
4.6.	Bibliografia .....	174
5.	Caracterització de compòsits conductors rígids mitjançant tècniques microscòpiques .....	177
5.1.	Introducció .....	177
5.2.	Reactius i instruments .....	178
5.3.	Microscòpia electrònica (SEM) .....	178
5.3.1.	Coneixements generals sobre SEM .....	178
5.3.2.	Procediment experimental .....	182
5.3.3.	Estructura dels compòsits .....	183
5.3.4.	Estudi de l'efecte de les diferents proporcions de grafit en l'estructura dels compòsits .....	184
5.3.5.	Estudi de l'evolució dels compòsits en ser sotmesos a contacte constant amb solvents orgànics .....	186
5.3.5.1.	Araldite-M/HY5162 – 60% grafit .....	186
5.3.5.2.	Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit .....	189
5.3.5.3.	Silicona – 50% grafit .....	191
5.3.5.4.	Araldite-GY250/HY943 – 60% grafit .....	194
5.3.5.5.	Araldite-PY302-2/HY943 – 60% grafit .....	198
5.4.	Microscòpia electroquímica .....	199
5.4.1.	Visualització de les zones electroactives d'un material compòsit conductor rígid .....	199
5.4.2.	Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) .....	203
5.4.3.	Procediment experimental .....	215
5.4.4.	Resultats i discussió .....	217
5.5.	Conclusions .....	223
5.6.	Bibliografia .....	223



**Part III: Microelèctrodes basats en compòsits conductors rígids de dispersió**

6.	Desenvolupament de microelèctrodes basats en compòsits conductors rígids .....	231
6.1.	Introducció .....	231
6.1.1.	Microelèctrodes: mides i formes .....	232
6.1.2.	Propietats electroquímiques dels microelèctrodes.....	233
6.1.3.	Microelèctrodes com a sensors electroquímics .....	236
6.2.	Desenvolupament de microelèctrodes basats en compòsits conductors rígids .....	242
6.2.1.	Selecció dels compòsits i dels solvents .....	242
6.3.	Reactius i instruments .....	243
6.4.	Optimització de compòsits emprant grafit de 1-2 µm de mida de partícula .....	243
6.5.	Construcció dels microelèctrodes .....	254
6.6.	Bibliografia .....	258
7.	Caracterització electroquímica de microelèctrodes basats en compòsits conductors rígids .....	263
7.1.	Introducció .....	263
7.2.	Reactius i instruments .....	263
7.3.	Voltamperometria cíclica .....	264
7.4.	Cronoamperometria .....	267
7.5.	Cinètica de transferència de càrrega heterogènia .....	270
7.6.	Corbes de calibrat .....	273
7.7.	Estudi en absència de l'electròlit suport.....	278
7.8.	Conclusions .....	285
7.9.	Bibliografia .....	286

**Part IV: Desenvolupament d'un biosensor basat en un compòsit conductor rígid de dispersió compatible amb solvents orgànics**

8.	Desenvolupament d'un biosensor basat en un compòsit conductor rígid compatible amb solvents orgànics .....	289
8.1.	Introducció .....	289
8.1.1.	Enzims com a catalitzadors en solvents orgànics .....	290
8.1.2.	Anàlisi en medis orgànics emprant biosensors basats en peroxidasa de rave picant .....	293
8.2.	Elecció de l'enzim .....	301
8.3.	Elecció de l'analit .....	303
8.4.	Elecció del medi i del compòsit conductor rígid .....	303

8.5. Resultats i discussió .....	304
8.6. Conclusions .....	306
8.7. Bibliografia .....	307

### ***Part V: Conclusions generals***

9. Conclusions generals .....	313
-------------------------------	-----

### ***Apèndix 1***

Selecció d'imatges obtingudes mitjançant microscopia electrònica (SEM) de cada un dels diferents compòsits estudiats amb diferents percentatges de grafit .....	323
---	-----

### ***Apèndix 2***

Selecció d'imatges obtingudes mitjançant microscopia electrònica (SEM) de cada un dels diferents compòsits estudiats en sotmetre'ls a contacte amb cada un dels solvents al llarg de diferents períodes de temps .....	347
--	-----

# Unitats i notacions

## Unitats

A	amper
cm	centímetre
D	dalton
F	farad
$\mu\text{F}$	microfarad
g	gram
$\text{K}\Omega$	Kilo-ohm
M	molar
mA	miliamper
mM	milimolar
mV	milivolt
nA	nanoamper
s	segon
V	volt
S	$\Omega^{-1}$
$\Omega$	ohm

## Notacions

$a$	radi de la punta (SECM)
$A$	superfície
$C_{dc}^0$	capacitat específica de la doble capa
$C_{dc}$	capacitat de la doble capa electroquímica
$C_0$	concentració al si de la solució
$D_0$	coeficient de difusió
$DER$	desviació estàndar relativa
$\delta$	paràmetre de solubilitat de Hildebrand
$\Delta$	increment de...
$E$	potencial
$\epsilon$	constant dielèctrica
$E^0$	potencial formal
$E_{ox}$	potencial de pic d'oxidació
$E_{red}$	potencial de pic de reducció

$H_{vap}$	entalpia de vaporització
$FIA$	flow injection analysis
$K'_m$	constant aparent de Michaelis-Menten
$\eta$	viscositat
$I$	intensitat de corrent
$i_D$	intensitat de corrent limitada per la difusió
$i_{pa}$	intensitat de pic anòdic
$i_{pc}$	intensitat de pic catòdic
$\kappa$	conductivitat de la solució
$k^0$	Constant de transferència de càrrega heterogènia
$\log(P)$	logaritme del coeficient de partició del solvent en un sistema bifàsic octanol:aigua
$M_r$	pes molecular del solvent
$\mu$	moment dipolar
$n$	nombre d'electrons
$P$	perímetre
$Q$	càrrega
$r$	radi
$R$	resistència o constant dels gasos
$R_{cel\cdot la}$	resistència de cel·la no compensada
$R_{bulk}$	resistència del material mesurada en sec
$\rho$	densitat
SECM	Scanning Electrochemical Microscopy
SEM	Scanning Electron Microscopy
$\sigma_{n-1}$	desviació estàndar
T	temperatura
TBAP	perclorat de tetrabutilamoni
TBTS	<i>p</i> -toluensulfonat de tetrabutilamoni
$v$	velocitat d'escombrat de potencial
$\S$	apartat

# ***PART I***

---

## ***INTRODUCCIÓ GENERAL***

# *Capítol 1*

---

## *Introducció general*

### **1.1. Compòsits**

Un compòsit és un material que presenta dues o més fases. El seu origen es deu a la contínua cerca de materials de característiques adequades per cobrir diferents tipus de necessitats. Així, es poden trobar els primers compòsits a les civilitzacions més antigues, les quals fabricaven maons d'adob barrejant fang amb palla per obtenir un material de millor resistència mecànica. Actualment, els compòsits formen part de la nostra vida quotidiana, com per exemple formigó, que és un agregat de ciment i diferents tipus de pedres.

La natura també ofereix una gran varietat de compòsits, tals com els ossos, la fusta, o les petxines dels mol·luscos. Però és especialment durant les darreres dècades, amb el desenvolupament de fibra de carboni al Regne Unit i de fibres de bor als Estats Units al llarg dels anys 60, que els compòsits han assolit una importància clau a la societat moderna.

L'estudi de compòsits és una ciència totalment interdisciplinària ja que segons les aplicacions que se'ls hi vulgui donar es pot enfocar l'estudi des de diferents punts de vista i àrees de coneixement. Així, si es volen desenvolupar materials resistents a la corrosió, es requerirà aplicar coneixements químics i de ciències de materials, però si es vol un material capaç de suportar

grans pressions, es requerirà l'experiència d'un enginyer. En el present treball es tractarà del que s'anomena «compòsit conductor rígid», i per tant es realitzarà un estudi bàsicament enfocat des de l'angle electroquímic.

Els compòsits conductors rígids s'han emprat majorment en la construcció de sensors amperomètrics. Tot i així, es poden trobar exemples de compòsits en la construcció de sensors i biosensors potenciomètrics. Com a fase polimèrica, les resines epoxi són les més àmpliament emprades degut al seu baix cost, la seva disponibilitat al mercat, les seves bones propietats aïllants i la seva bona adhesió sobre diversos materials. Al principi es van utilitzar per confeccionar les membranes heterogènies d'alguns ISEs (elèctrodes selectius d'ions) amb solució de referència interna. Més endavant es van fer servir membranes de PVC directament adherides a fils conductors i sense solució de referència interna (*coated-wire electrodes*, (WE)), però el PVC es despenia fàcilment. Per això es va substituir el fil conductor per un compòsit conductor basat en un tipus d'epoxi<sup>1</sup>, on el PVC s'adheria millor i permetia la construcció de dispositius més robusts amb configuració “*all-solid-state*” i això va permetre construir elèctrodes potenciomètrics de baix cost, i de mides i formes variables. Així, per exemple, a partir d'un elèctrode selectiu a amoni, amb contacte intern de compòsit grafit-epoxi, hom ha implementat biosensors d'urea mitjançant la immobilització d'ureasa a sobre la membrana selectiva de PVC<sup>2</sup>. A l'actualitat els compòsits són materials d'ús electroquímic extens, fins al punt que s'han aplicat fins i tot en el desenvolupament de transistors d'efecte de camp selectius d'ions (ISFET<sup>3</sup>), com a material per fer la porta, a sobre del qual es pot dipositar la membrana de PVC selectiva a ions.

Però els compòsits han trobat un camp d'aplicació especialment ampli en el desenvolupament de sensors i biosensors amperomètrics<sup>4</sup>. Ja als anys 50, Adams va proposar la utilització de compòsits tous formats per grafit i un aglomerat basat en un oli de parafina o de Nujol, com a material de construcció de sensors amperomètrics i van rebre el nom d'elèctrodes de pasta de carboni (CPEs). Aquests sensors eren econòmics però poc robusts, amb una baixa estabilitat física i mecànica, de manera que la seva superfície es veia modificada físicament i químicament en presència de les solucions d'electròlit inert i de solvents orgànics. Més endavant es desenvoluparan materials de característiques similars però rígids, de manera que proporcionaran una base més robusta per al desenvolupament de sensors i biosensors. A partir d'aquest moment, però, diversos compòsits emprant diversos tipus de polímers i de material conductor apareixen com a alternativa als elèctrodes metàl·lics dins del món de la detecció amperomètrica. Una de les aplicacions més atractives dels compòsits és en la construcció de biosensors amperomètrics, els quals a més de tenir els avantatges de la detecció electroquímica, com són l'elevada sensibilitat, el baix límit de detecció i una relació lineal del senyal amb la concentració, permeten una fàcil immobilització del material biològic, de manera que constitueixen una atractiva alternativa analítica d'interès creixent. Els biocompòsits són una manera senzilla i econòmica de construir biosensors amperomètrics.

Els elèctrodes basats en compòsits polímer-carboni són econòmics i assequibles degut al baix cost de les seves components i a la seva disponibilitat al mercat. A més la seva fabricació és simple i no implica una infraestructura complicada. Aquests fets els fan adequats per la seva producció a nivell industrial. Més endavant, §1.1.2, s'indicaran més detalladament els avantatges que ofereix l'ús de compòsits en la construcció de sensors i biosensors.

### **1.1.1. Definició i classificació**

Un compòsit és el resultat de combinar dos o més materials diferents de manera que cadascun manté les seves propietats individuals (no reaccionen químicament), però el material resultant té unes característiques físiques, químiques i mecàniques noves<sup>4</sup>. Altres requisits per tal de considerar un material un compòsit és que cadascun dels materials constituents han de trobar-se en un percentatge superior al 5% en pes o en volum, i aquests materials han de tenir propietats diferents entre si, i per tant el compòsit tindrà propietats notablement diferents de les dels constituents. Si un dels components del compòsit és biològic, el material resultant rep el nom de «biocompòsit». En el present treball es desenvoluparà el que s'anomena compòsit conductor rígid, el qual està format per un polímer i grafit o algun metall conductor (Ag, Au) en pols.

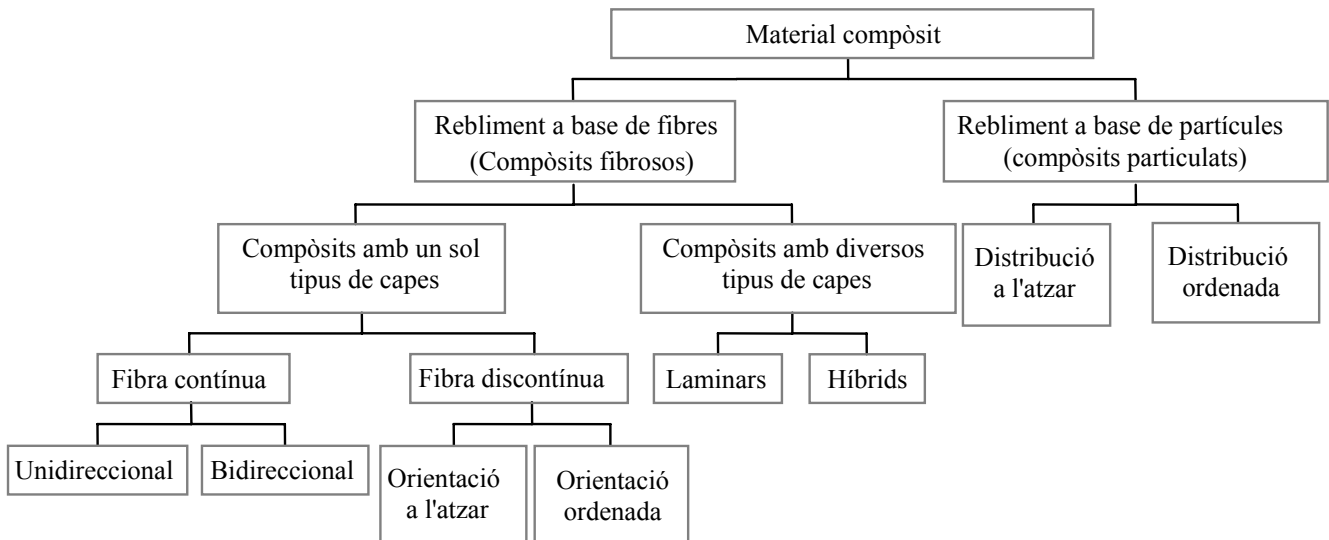
En general, un compòsit acostuma a tenir una component continua, normalment el que es troba en un percentatge major. Aquesta component és el que s'anomena «matriu». En un compòsit conductor és la que actua com a fase aïllant i proporciona estabilitat física i química al compòsit.

El segon constituent és el que s'anomena «reforç», degut a que tradicionalment aquest constituent s'afegia amb la intenció d'augmentar la resistència mecànica de la matriu, tot i que en el present treball s'utilitzarà preferentment el terme «rebliment». Al menys una de les dimensions del rebliment és inferior als 500 µm. Les propietats mecàniques dels compòsits depenen de la forma i mida del rebliment, que es pot trobar en forma de fibres o de partícules. Una primera classificació, doncs, es pot fer segons la natura i disposició<sup>5</sup> de les partícules del rebliment. També es poden classificar segons el tipus de matriu, i en el cas dels compòsits conductors rígids, també es poden classificar segons el tipus de modificació emprada per generar el sensor<sup>4</sup>.

#### ***Classificació segons la naturalesa i disposició de les partícules del material conductor a la matriu***

Les propietats dels compòsits depenen de la forma, mida, distribució i percentatge del material de rebliment. En el cas dels compòsits conductors rígids, és la seva conductivitat la que depèn de la distribució i percentatge de les partícules del material conductor dins de la matriu polimèrica, ja que cal que dites partícules estiguin en contacte per tal que hi hagi conducció elèctrica. Aquesta idea es veurà amb més profunditat en §1.1.3, on es parlarà de la teoria de la percolació. Així es poden distingir entre compòsits basats en rebliments fibrosos, com en el cas del compòsit format per fibra de

carboni dins d'una matriu polimèrica<sup>6</sup>, o en rebliments en forma de partícules, tal com es pot veure a la figura 1.1.1-1, on es mostra un esquema de la classificació dels compòsits segons el tipus i distribució del rebliment<sup>5</sup>. A la figura 1.1.1-2 es mostra un exemple esquemàtic del que s'entén per compòsits particulats a base de partícules distribuïdes a l'atzar (A), fibres discontinúes orientades de forma ordenada (B), fibres discontinúes orientades a l'atzar<sup>7</sup> (C), i fibres contínues orientades unidireccionalment<sup>8</sup> (D).

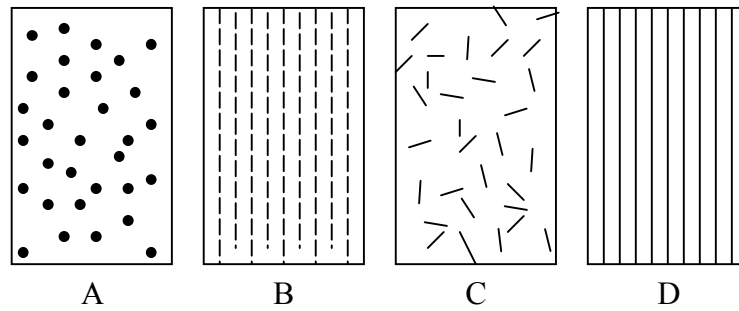


**Figura 1.1.1-1.** Esquema dels tipus de compòsits basat en el tipus i ordenació del rebliment

Els compòsits conductors rígids que es desenvoluparan en el present treball es troben dins de la categoria dels que contenen un rebliment en forma de partícules distribuïdes a l'atzar (figura 1.1.1-2 (A)). Aquests compòsits es poden preparar de dues maneres, donant lloc a una classificació basada en la forma de construir-los:

- Compòsits dispersos: les partícules del rebliment es barregen homogèniament per tota la matriu que es troba en forma líquida abans d'endurir-se<sup>9</sup> o com una pasta tova (“carbon paste”<sup>10</sup>).
- Compòsits consolidats: en aquest cas tant la matriu com el rebliment es troben en forma sòlida. El compòsit es pot formar per segregació aplicant una pressió elevada a la mescla, per exemple un compòsit grafit-Tefló<sup>11</sup>, o bé es poden generar per impregnació d'un material porós amb una segona fase.



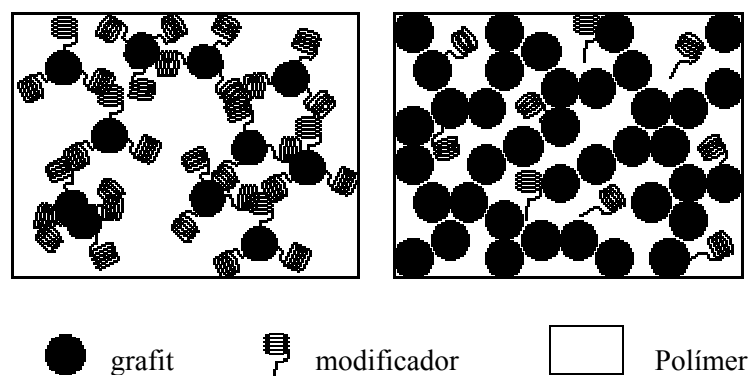


**Figura 1.1.1-2.** Representació esquemàtica de compòsits basats en (A) partícules orientades a l'atzar, (B) fibres discontinües ordenades, (C) fibres discontinües orientades a l'atzar, i (D) fibres contínues unidireccionals.

Els compòsits conductors també es poden classificar segons el tipus de fase conductora. Normalment, com a material conductor, s'empren materials basats en carboni, tals com grafit, fibra de carboni, carbó actiu, etc, tot i que en alguns casos es pot emprar un metall, generalment or o plata, en forma de pols. Per tant una primera classificació dels compòsits és segons si el material conductor és carboni o metall. Altres possibles classificacions dels compòsits es detallen a continuació.

#### **Classificació segons el tipus de modificació**

Aquest tipus de classificació és especialment útil en el cas de compòsits conductors construïts amb l'objectiu de desenvolupar sensors. Per tal de modular la resposta del sensor per fer-la més específica, al compòsit s'afegeixen altres substàncies denominades «modificadors». El procés d'afegir modificadors al compòsit es denomina modificació del material sensor. La modificació es pot fer immobilitzant el mediador al voltant de les partícules conductores o al si de la matriu, tal com es mostra a la figura 1.1.1-3.



**Figura 1.1.1-3.** Esquema dels dos tipus d'immobilització possible dins d'un compòsit

La modificació al voltant de les partícules conductores fa que hi hagi un millor contacte entre el modificador i les espècies conductores, cosa que produeix senyals analítics majors. En canvi, si es modifica la matriu, hi ha una fracció del modificador que queda aïllat dins del polímer i que per tant és inactiu. En el primer cas, però, el modificador separa les partícules de grafit del polímer, de manera que disminueix l'adhesió entre ambdues fases i per tant l'estabilitat del compòsit també disminueix. Degut a això i al fet que la modificació de tota la matriu és més senzilla, sovint és el preferit a l'hora de construir sensors.

### ***Classificació segons el material emprat en la matriu***

La matriu pot consistir bàsicament de tres tipus de materials bàsics: metall, ceràmiques i polímers. Els polímers presenten baix mòdul de força, les ceràmiques són fortes però rígides i fràgils. Per últim, els metalls presenten un mòdul de força mitjana, així com bona ductibilitat, és a dir, es poden doblegar sense trencar-los, no són fràgils.

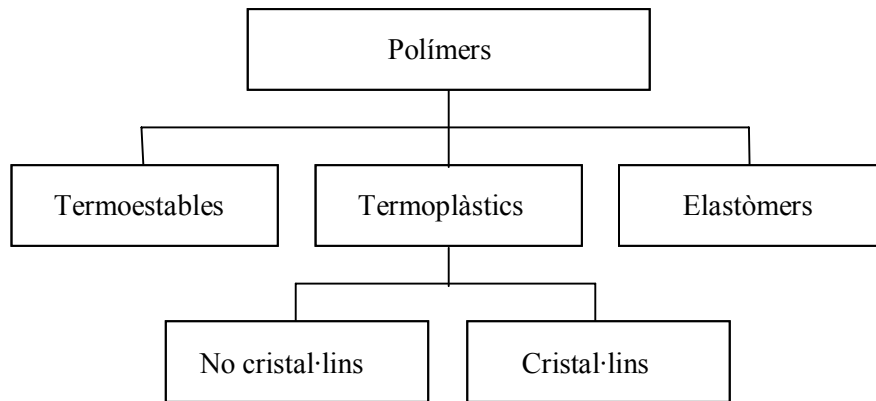
En el cas dels compòsits conductors que es desenvoluparan al present treball, la matriu és no conductora de l'electricitat, de manera que acostuma a ser de tipus polimèric, per exemple de tipus resina<sup>12</sup>, tals com epoxi, silicona, poliéster, poliuretà, etc, o de tipus polímer que es manipula sòlid, tals com el tefló o el polietilè, tot i que es poden trobar exemples amb materials ceràmics<sup>13</sup>.

### ***Matrius polimèriques<sup>14</sup>***

Les matrius polimèriques són les més àmpliament emprades en la construcció de compòsits. Per motius pràctics, la baixa resistència mecànica i la baixa rigidesa característiques d'aquest tipus de materials fan que siguin els candidats més idonis per construir compòsits, ja que tenen molt a guanyar en afegir el reforç. Per altra banda, compòsits basats en matrius polimèriques són els més fàcils de preparar, ja que el seu processament no requereix temperatures o pressions extremes ni uns equips específics. Aquests motius han fet que compòsits tals com polímers amb reforç de vidre siguin dels més emprats en volum a part del formigó. Hi ha tres tipus bàsics de polímers, tal com es mostra a la figura 1.1.1-4, i de tots tres tipus se'n poden trobar nombrosos exemples de compòsits.

Els polímers termoestables es caracteritzen per l'elevat entrecreuament (*cross-linking*) que es produeix al llarg del procés de curat, que es pot produir per aplicació de calor, pressió, o per addició d'un catalitzador anomenat «enduridor» o «agent de curat». L'entrecreuament es forma mitjançant enllaços covalents, de manera que l'estructura del polímer tendeix a ser força rígida, tendint a clivellar-se a temperatura ambient. El *cross-linking* també fa que no sigui possible tornar a emmotllar aquests materials ja que l'aplicació de calor l'únic que faria seria degradar el polímer abans que aquest esdevingui prou tou com per tornar-lo a emmotllar. Per una altra banda, l'entrecreuament covalent entre cadenes polimèriques també proporciona avantatges com són ara una major rigidesa i resistència

a l'estrès mecànic, així com la capacitat de suportar temperatures més extremes que els polímers termoplàstics i són més resistents a l'atac químic. Alguns exemples d'aquest tipus de polímers són les resines epoxi, poliéster, poliimides i fenòliques. Les característiques d'aquestes resines es poden modificar mitjançant la utilització de diferents enduridors o diferents continguts d'additius.



**Figura 1.1.1-4.** Classificació bàsica de les matrius polimèriques emprades en la construcció de compòsits.

Els polímers termoplàstics tenen la característica de ser reemotllables per aplicació de calor. Aquesta característica els fa reciclables, tot i que en general, durant el procés de reciclatge el polímer tendeix a degradar-se lleugerament, probablement degut a una reducció del pes molecular. Alguns exemples d'aquest tipus de polímers són les poliamides (*nylon*), resines acríliques, poliestirens o policarbonats. Els polímers termoplàstics presenten major resistència a la fractura que els termoestables. Les característiques dels polímers termoplàstics també es poden explicar analitzant la seva estructura. Aquests polímers no presenten entrecreuament de les cadenes polimèriques, tot i que aquestes sovint presenten branques. Les diferents cadenes polimèriques es mantenen unides mitjançant forces febles de tipus van der Waals, que es poden trencar fàcilment mitjançant l'aplicació de calor o estrès mecànic, cosa que fa que els polímers siguin més fluids que els termoestables a temperatures elevades. Aquest tipus de polímers poden presentar estructures cristal·lines si les cadenes són relativament simples, sense grups funcionals d'elevat volum. Per exemple, un polietilè d'alta densitat (HDPE) pot assolir fins un 90% de cristal·lització degut a la simplicitat de les seves cadenes; en canvi, un polietilè de baixa densitat (LDPE) que té una estructura ramificada, de manera que dificulta l'ordenació requerida per assolir una estructura cristal·lina, només assoleix un 60% de cristal·lització. Contràriament al HDPE, el poli(metacrilat de metil) (PMMA) que conté cadenes irregularment ramificades, amb grups residuals voluminosos, presenta una estructura totalment amorfa.

Per últim, es tenen els polímers elastòmers. Aquest tipus de polímers es caracteritzen per patir deformacions elàstiques en aplicar-los una pressió, recuperant la seva forma inicial quan cessa la pressió. Un exemple d'elastòmer natural és el cautxú, que es basa en poliisoprè. També es poden

trobar exemples sintètics, normalment basats en el butadiè, tals com el polibutadiè, l'estirè-butadiè, el nitril-butadiè i les silicones. Les propietats físiques dels elastòmers es poden modular mitjançant el que s'anomena procés de vulcanització, que consisteix en crear un entrecreuament entre les cadenes polimèriques mitjançant un agent basat en sofre, de manera que la seva rigidesa augmenta amb el nombre d'entrecreuaments.

## 1.1.2. Compòsits conductors rígids amb aplicacions electroquímiques

### 1.1.2.1. Compòsits conductors tous

La història dels compòsits conductors per aplicacions electroquímiques va començar el 1958, quan en Ralph N. Adams<sup>15</sup> publicà una comunicació on explicava com construir un elèctrode basat en un compòsit grafit-bromoform. El seu rudimentari sistema basat en una pasta tova formada per un oli químicament inert i immiscible amb la solució analítica, no volàtil i sense impureses electroactives, i grafit (*carbon paste*) dipositada en una petita cel·la de tefló ja va ser suficient per obtenir una resposta de característiques superiors a un elèctrode de material conductor continu. De fet, el 1957, Gaylor<sup>16</sup> *et al.* van descobrir que impregnant un elèctrode de grafit amb cera s'aconseguia millorar la seva resposta, ja que es reduïa el corrent capacitatiu que en anàlisis quantitatives limita la sensibilitat de la detecció amperomètrica de l'analit. A la vegada, aquest elèctrode presentava avantatges respecte la gota de mercuri, ja que es podia emprar en condicions hidrodinàmiques i la finestra de potencials aplicables és més ampla, i respecte un elèctrode metàl·lic continu tal com el platí, perquè les superfícies són fàcilment renovables i reproduïbles i no es produeix formació i acumulació de gasos a la seva superfície, problema molt comú amb elèctrodes de platí. A més, variant el tipus de cera emprada per impregnar l'elèctrode de grafit es pot aconseguir que l'elèctrode sigui compatible amb medis orgànics i aquosos.

El compòsit d'Adams, doncs, presenta propietats similars a la dels elèctrodes de grafit impregnats de cera. El principal problema dels elèctrodes de pasta de carboni és la seva baixa estabilitat en solvents orgànics, tot i que es poden trobar treballs on s'observa que variant el tipus de matrius polimèriques i d'additius emprats en la construcció d'aquests materials es pot augmentar lleugerament la seva resistència a solvents orgànics<sup>17,37</sup>.

A partir del 1963 aquest nou tipus de material es va començar a aplicar amb objectius electroanalítics<sup>19</sup>, degut als avantatges de simplicitat de construcció, baix cost i versatilitat en la forma i dimensions dels elèctrodes que proporcionen l'ús d'aquest tipus de materials. Des d'aleshores, aparegueren nombroses publicacions sobre estudis electroanalítics molt diversos emprant pastes de carboni. Aquests estudis van des de la variació del tipus d'oli mineral emprat en la construcció del *carbon paste*, i com aquests canvis afecten les reaccions electroquímiques de certes substàncies<sup>20</sup>, fins a la modificació de les diferents pastes de carboni per obtenir sensors. El *carbon paste* es va modificar

per primer cop el 1975<sup>21</sup>, i des de llavors aparegueren nombroses publicacions detallant diferents tipus de modificacions de les pastes de carboni. Alguns exemples interessants són els treballs de Baldwin *et al.* que modifiquen *carbon paste* basat en oli de Nujol amb ftalocianinocobalt, complex capaç de catalitzar processos redox, reduint així el sobrepotencial de l'oxidació de certes substàncies orgàniques, tals com hidrazina<sup>22</sup> o àcid oxàlic i  $\alpha$ -ceto-àcids<sup>23</sup>, i apliquen per primer cop un sensor de pasta de carboni modificada com a detector cromatogràfic<sup>22</sup> amb fase mòbil aquosa de pH molt bàsic.

Al llarg de les dècades dels 80-90 es poden trobar nombrosos exemples de sensors basats en *carbon paste* on s'empren modificadors tan diversos com la sílica-gel<sup>24,25</sup>, complexos organometàl·lics<sup>22,23,26,27</sup>, òxids metàl·lics<sup>28-31</sup>, metalls<sup>32</sup>, material biològic<sup>33-36</sup>, etc. També s'han realitzat estudis per millorar l'estabilitat del *carbon paste* en solvents orgànics<sup>37</sup> així com per entendre l'estructura electroquímica d'aquests materials<sup>38</sup>. El *carbon paste* no modificat no ha estat tan àmpliament emprat però es poden trobar alguns exemples en mètodes analítics de preconcentració anòdica<sup>39,40</sup>. Existeixen diversos reviews molt interessants sobre aquest tipus de material i els diferents tipus d'aplicacions analítiques tant d'aquests materials sols, com modificats químicament<sup>41-47</sup>. També es poden trobar reviews de biosensors basats en *carbon paste*, emprant enzims, cel·les i teixits<sup>48</sup>. El *carbon paste* no només s'ha aplicat en mesures amperomètriques, sinó que a partir del 1978 apareixen sensors basats en *carbon paste* amb aplicacions potenciomètriques<sup>49</sup>. Midgley *et al.*<sup>50</sup> publicaren un extensiu review on es poden trobar diversos exemples d'elèctrodes de pasta de carboni amb aplicacions potenciomètriques. El *carbon paste* s'ha utilitzat inclús en la construcció de sensors òptics<sup>51</sup> on el senyal òptic s'aconsegueix mitjançant quimioluminescència electrogenerada, és a dir, l'elèctrode de *carbon paste* s'utilitza per oxidar o reduir una substància que en patir la reacció redox emetrà llum.

Els compòsits conductors rígids neixen de la necessitat de fer que els elèctrodes de *carbon paste* esdevinguin més robusts i estables per tal de poder ser aplicats en sistemes d'injecció de flux (FIA) o com a detectors cromatogràfics. De fet, els compòsits desenvolupats en el present treball corresponen a compòsits conductors rígids.

### 1.1.2.2. *Compòsits conductors rígids*

Els primers compòsits conductors rígids amb aplicacions electroanalítiques que apareixen a la literatura daten del 1968, deu anys després de que Adams apliqués per primer cop *carbon paste* per a la construcció d'elèctrodes. Aquest compòsit, desenvolupat per Pungor *et al.*, es basa en goma de silicona i grafit<sup>52</sup>. Emprant hexacianoferrat (II) com a mediador, van observar que aquest nou tipus de material generava corrents residuals baixos i no requeria pretractament de la seva superfície. A més, van obtenir bona reproductibilitat dels resultats obtinguts amb la mateixa superfície i polint. Dos anys més tard, aquest mateix grup publicà un treball on aplicaven aquest compòsit en un sistema d'injecció de flux (FIA), obtenint resultats positius<sup>53</sup>.

Des de llavors es poden trobar nombroses publicacions on s'han emprat diversos polímers en la construcció de compòsits. Els polímers que es poden trobar a la literatura amb més freqüència són les resines epoxi<sup>54-85</sup>, Tefló<sup>79,86-98</sup>, Kel-F<sup>99-111,116</sup> i polietilè<sup>112-115,117-121</sup>. Més recentment, al llarg dels anys 90, un nou tipus de compòsits basats en sílica gel o Sol-gel<sup>122-130</sup> han estat desenvolupats i estan adquirint importància creixent. A la literatura es poden trobar compòsits on la fase polimèrica és el mateix material ceràmic<sup>121-127</sup> i exemples on la sílica-gel s'ha aplicat en forma de films sobre d'altres materials<sup>128-130</sup>. Aquests materials han resultat avantatjosos en la construcció de compòsits degut a les seves característiques físiques i químiques. Per exemple, les resines epoxi acostumen a tenir baixa viscositat abans de curar cosa que permet una millor i més fàcil homogeneïtzació del material conductor i dels modificadors. El Tefló, Kel-F i polietilè presenten força bona estabilitat tant en certs solvents orgànics com en aigua. El Sol-gel permet controlar la porositat<sup>128</sup> així com la hidrofobicitat del material de manera que es pot controlar la profunditat fins la qual l'aigua del medi analític pot penetrar el compòsit.

Altres polímers també han estat emprats en el desenvolupament de compòsits conductors rígids, tot i que de forma més puntual. Alguns exemples són la silicona<sup>131</sup>, metacrilat<sup>132</sup>, poliestirè<sup>133</sup>, poliéster<sup>134</sup>, cloroprè<sup>131</sup>, poliuretà<sup>121</sup>, polipropilè<sup>112</sup>, polivinil alcohol (PVA)<sup>120</sup> i PVC<sup>131,135</sup>. Un cas límit entre compòsits conductors tous i rígids són els compòsits basats en ceres sòlides<sup>136-138</sup>. Aquests compòsits, tot i ser relativament tous, són prou rígids com per poder-se polir i han estat aplicats amb resultats molt positius en sistemes FIA<sup>137</sup>. A tall més anecdòtic, es poden mencionar compòsits com el format per ciment i fibra de carboni<sup>139</sup> o epoxi i agulles d'òxid d'estany com a fase conductora<sup>83</sup>, aplicats com a sensor d'estrès, de manera que la conductivitat d'aquests materials varia reversiblement en aplicar diferents magnituds d'estrès; bateries de sensors basats en compòsits amb tractament quimiomètric per multideterminació de gasos<sup>140,141</sup>; o inclús un compòsit basat en H-montmorillonita i MnO<sub>2</sub>, emprats com a referència interna d'elèctrodes de pH<sup>142</sup>.

També es poden trobar exemples a la literatura de compòsits que combinen diverses fases polimèriques. El primer compòsit d'aquest tipus apareix el 1973 i va ser desenvolupat per Mascini *et al.*<sup>143</sup> Aquest compòsit consisteix en grafit termosegellat en una mescla d'èsters metacrílics i politè. Al llarg dels anys 80 aquest tipus de compòsits van adquirir creixent importància, com per exemple els compòsits desenvolupats per Kauffmann *et al.* on s'empra barreges d'acetat d'etilenvinil i acetat de vinil<sup>144</sup>, els desenvolupats per Shaw *et al.* on s'empra barreges basades en divinilbenzè i estirè<sup>145-147</sup>, o terpolímers formats per una barreja d'etilè, propilè i diè<sup>98,148</sup>.

Pel que fa a la fase conductora, només cal esmentar que en la majoria de casos es va utilitzar grafit, tot i que de forma molt puntual es poden trobar compòsits conductors rígids on la fase conductora és un metall noble, tal com plata<sup>107-109</sup>, or<sup>110</sup> o platí<sup>110</sup>, o un òxid metàl·lic, com òxid de ruteni<sup>72</sup> o òxid d'estany<sup>84</sup>.

Tal com va succeir amb els compòsits de pasta de carboni, els compòsits conductors rígids també es van aplicar amb i sense modificadors. Es poden trobar alguns exemples de compòsits

conductors rígids aplicats com a sensors analítics sense cap tipus de modificador, tot i que en la majoria de casos es van utilitzar per caracteritzar el comportament dels compòsits<sup>52,58-60,83,85,88,99,103-105,107-110,113,119-121,124,131,133,134,143,144,149</sup>, en anàlisi per redissolució anòdica<sup>55,90-92,99</sup> o com a detectors cromatogràfics<sup>65,87,93,100,101,111,112,116</sup>, tot i que es poden trobar alguns casos puntuals on els compòsits conductors rígids s'han emprat com a substituïts d'elèctrodes de carboni vitrificat o de platí en anàlisis amperomètriques<sup>56,86,102,105,148</sup>. La majoria dels compòsits, però, s'han emprat modificats químicament o biològicament. Els modificadors químics que es poden trobar amb més freqüència a la literatura són agents coordinants o bescanviadors iònics per tal de preconcentrar l'analít<sup>61,127,136,147</sup>, o bé metalls<sup>82,124,136</sup>, òxids metàl·lics<sup>63,117,118,135,136</sup> o complexos organometàl·lics<sup>123,127</sup> per tal de catalitzar la reacció redox a la superfície de l'elèctrode, és a dir, per tal d'aconseguir oxidar o reduir l'analít a potencials menys extrems, de manera que es redueixen les possibles interferències. Altres tipus de modificacions que es poden trobar a la literatura de forma més puntual involucren la formació d'un film de mercuri a la superfície del compòsit per la determinació de metalls<sup>54</sup>, l'electrodeposició d'un film conductor de Ru per la determinació d'As(III)<sup>106</sup>, o inclús la modificació emprant zeolites per la determinació de catecol<sup>145</sup> o emprant sílica gel per la determinació de fenol, ferrocianur i etilxantogenat de potassi<sup>13</sup>.

La primera modificació biològica realitzada emprant compòsits conductors rígids com a transductors, la va portar a terme Wang *et al.* el 1990<sup>62</sup>. Des de llavors, es poden trobar nombrosos exemples de biocompòsits rígids, aplicats en l'anàlisi de substàncies molt diverses. A la literatura es poden trobar biocompòsits que incorporen únicament material biològic, per exemple enzims o cèl·lules<sup>62,74,75,77-79,94,97,98,128,132,137,138</sup>, o biocompòsits que a més d'incorporar material biològic incorporen un cofactor<sup>67,71</sup>, un mediador<sup>64,73,81,89,95,96,127</sup> o un catalitzador<sup>68,69,76,80,81,125,126</sup>, de manera que es pot realitzar l'anàlisi sense haver d'addicionar cap reactiu al medi. En alguns casos, la modificació biològica es va realitzar emprant membranes, com per exemple membranes de Nylon<sup>69,81,132,138</sup> o membranes de Sol-gel<sup>129,130</sup>, enlloc de distribuir el material biològic en la matriu polimèrica, però es va observar una major velocitat de resposta quan el material biològic es trobà incorporat al compòsit, donada la major proximitat entre el material conductor i el material biològic, facilitant així la transferència de càrrega.

En l'actualitat existeixen interessants reviews que recullen diferents exemples de materials i modificacions emprats en el desenvolupament de compòsits conductors rígids, així com les característiques més importants dels mateixos<sup>4,150,151</sup>. A nivell de biosensors, el 1996 Alegret<sup>152</sup> publicà un review on no només es mostren els diferents materials emprats en la construcció de biocompòsits, sinó que es detallen els diversos enzims i els seus mecanismes catalítics, així com els analits que han estat determinats amb aquests biocompòsits. Més recentment, Céspedes *et al.*<sup>12</sup> publicaren un altre review on es detallen els biocompòsits desenvolupats fins el 2000 en medis aquosos. En aquest review es poden trobar nombrosos exemples dels diferents tipus de materials emprats en la construcció de biocompòsits, així com una col·lecció d'enzims i analits. Aquest mateix any, Gill *et al.*<sup>153</sup> publicaren

un altre review sobre bioencapsulació on es poden trobar nombrosos exemples de biocompòsits basats no només en enzims, sinó en teixits i cèl·lules.

Donat que el present treball tracta del desenvolupament de compòsits conductors rígids per aplicacions amperomètriques, no es parlarà dels compòsits aplicats en la construcció de sensors potenciomètrics selectius a ions. Cal esmentar, però, que l'aplicació de compòsits conductors rígids en la construcció d'elèctrodes selectius a ions és un camp molt ampli i en continu desenvolupament, on es poden trobar nombrosos exemples, alguns dels quals es recullen al review publicat per Machado<sup>154</sup>.

El comportament dels compòsits conductors rígids ha intrigat als científics dedicats a aquest tema durant anys. El comportament electroquímic d'aquests compòsits recorda al comportament d'un feix de microelèctrodes, qualitat molt important ja que permet obtenir majors relacions senyal/soroll, de manera que es poden aconseguir menors límits de detecció. Ja al 1973 es pot trobar al treball de Mascini *et al.*<sup>143</sup> un intent un tant senzill de caracteritzar els compòsits. L'estudi publicat en aquest article es basa en la mesura de la resistència de compòsits amb diferents percentatges de grafit, experiments que es repetiran en treballs futurs per la determinació de corbes de percolació, i voltamperometria cíclica. Klatt *et al.*<sup>86</sup> van estudiar la reproductibilitat dels resultats obtinguts amb una mateixa superfície d'un compòsit Tefló-grafit, i la reproductibilitat obtinguda amb diferents discos d'aquest material, obtenint-se una reproductibilitat sorprenentment elevada en ambdós casos. Amb aquest treball, doncs, es va demostrar que una bona homogeneïtzació del material permet construir unitats que generin respostes reproduïbles.

El 1978 es pot trobar un dels primers treballs rigorosos de caracterització d'un compòsit conductor rígid basat en Kel-F-grafit<sup>99</sup>. En aquest treball, Tallman *et al.* realitzen una estimació de la superfície activa de compòsits amb diferents percentatges de grafit emprant dades cronoamperomètriques ajustades a l'equació de Cottrell per elèctrodes no apantallats<sup>155</sup>, i estudien la diferent resposta d'aquest material allisat o amb rugositats. Aquest mateix grup publicà diversos treballs basats en aquest mateix compòsit caracteritzant-lo mitjançant cronoamperometria, voltamperometria cíclica, microscòpia electrònica i espectroscopia de raigs X<sup>99,103,105,107,110</sup> (XPS) amb l'objectiu d'entendre l'estructura dels compòsits. Els resultats obtinguts en aquests experiments suggereixen l'existència d'una estructura similar a la d'un feix de microelèctrodes. Altres grups han realitzat experiments similars, arribant també a la conclusió que els compòsits tenen una estructura de feix de microelèctrodes<sup>88,124</sup>. El 1983 Weisshaar i Tallman<sup>104</sup> publiquen un treball on realitzaren un estudi analític del comportament cronoamperomètric dels compòsits de Kel-F-grafit assumint una estructura de bateria de microelèctrodes, però el model al que arriben no s'ajusta acuradament a les dades cronoamperomètriques experimentals. Les desviacions de les dades dels compòsits del model matemàtic obtingut per aquest compòsit les atribueixen al fet que els compòsits haurien de contenir microelèctrodes de formes, mides i distribucions aleatòries, mentre que per confeccionar el model van assumir formes, mides i distribucions dels microelèctrodes homogènies.



Però els experiments que aportaren una prova més concloent van ser els realitzats mitjançant quimioluminescència electrogenerada<sup>107</sup> (ECL), on una substància electroactiva esdevé fluorescent en ser oxidada o reduïda, de manera que es van obtenir imatges del compòsit on es mostra l'existència de microzones electroactives. Engstrom *et al.* també van realitzar experiments d'ECL<sup>59</sup> i de iontoforesis<sup>58</sup> per tal de demostrar que un compòsit format per carboni reticulat impregnat d'epoxi presenta una estructura de feix de microelèctrodes. A part d'aquests experiments, Tallman *et al.* també va estudiar l'efecte de la mida de les partícules de Kel-F i de les partícules conductores en el comportament del compòsit<sup>108,110</sup> i van realitzar estudis de la porositat dels compòsits basats en aquest polímer<sup>148</sup>.

El 2002 O'Hare *et al.*<sup>85</sup> publicaren el primer treball on es visualitzen sense cap mena de dubte les microzones electroactives emprant microscòpia de força atòmica (Atomic Force Microscopy, AFM) emprant una punta conductora. Aquests experiments donen informació de quines microzones del compòsit són conductores de l'electricitat i quines són aïllants.

En el present treball també s'aporta una prova definitiva de l'existència d'aquestes microzones, emprant la tècnica de microscòpia electroquímica<sup>156</sup>, tal com es veurà al capítol 5. Aquesta tècnica no només permet visualitzar les microzones conductores, sinó que permet obtenir informació sobre l'activitat redox de cadascuna.

Es poden trobar nombrosos treballs on es compara el comportament electroquímic de diferents matrius polimèriques<sup>113,131</sup>, o on es comparen compòsits amb elèctrodes de carboni vitrificat<sup>144</sup>, de manera que s'observà que els compòsits tendeixen a presentar sensibilitats comparables amb les del carboni vitrificat per diversos analits, però el temps de resposta dels compòsits tendeix a ser més baix, i presenten relacions senyal/soroll en general més elevades, tenen un cost més baix i són modelables, de manera que es demostren els grans avantatges dels compòsits conductors rígids de cara a la construcció de sensors amperomètrics. Lipka *et al.*<sup>60</sup> van realitzar experiments cronoamperomètrics amb un compòsit format per epoxi-fibres de carboni on van observar una desviació del comportament predit per l'equació de Cottrell a temps curts, tal com van observar Petersen *et al.*<sup>110</sup>, fenomen que van explicar atribuint una estructura de feix de microelèctrodes al compòsit.

La conductivitat dels compòsits ha estat també una característica profundament estudiada per diferents grups. Per tal d'explicar-la s'ha considerat el que es denomina la teoria de la percolació, que consisteix bàsicament en un estudi estadístic per predir la connectivitat de les partícules conductores. Aquesta teoria es desenvoluparà més extensament a §1.1.4.

La majoria dels compòsits conductors rígids desenvolupats als treballs citats al llarg d'aquest capítol han estat aplicats en medis aquosos. Es poden trobar, però, certes referències en solvents totalment o parcialment orgànics, tot i que la majoria d'aquests compòsits es basen en un nombre reduït de matrius, sent essencialment matrius de Tefló<sup>93-95,97,98</sup> [poli(trifluoroetilè)] i Kel-F<sup>99,101,102,105,108,111</sup> [poli(clorotrifluoroetilè)]. Es poden trobar alguns exemples que empren matrius de polietilè<sup>112</sup>, epoxi<sup>72,80,82,156,157</sup>, Sol-gel<sup>127</sup> o silicona<sup>156,157</sup>, tot i que de forma més puntual. Els solvents

més generalment emprats són acetonitril<sup>80,93,94,101,108,111,112,127,156,157</sup> i metanol<sup>80,82,94,98,99,102,105,112,156,157</sup>, ja que són solvents comuns en cromatografia líquida. També es poden trobar alguns exemples en medis de miscel·les reverse<sup>72,95,97</sup>, que es pot considerar com a solvent universal donat la coexistència d'un medi aquós i d'un d'hidrofòbic, i en diferents medis de tipus alcohol<sup>82</sup>.

En el present treball s'han estudiat diverses matrius tipus epoxi i silicona en diversos medis orgànics purs, amb l'objectiu d'ampliar la selecció de possibles matrius disponibles per la construcció de sensors i biosensors compatibles amb medis orgànics, ja que les matrius de Tefló, Kel-F i polietilè exigeixen un protocol de construcció del compòsit que no sempre serà compatible amb els modificadors, especialment quan es tracta de modificadors biològics, donades les elevades temperatures que s'assoleixen al llarg del procés de construcció del material. Els compòsits proposats en el present treball són de tipus dispers, és a dir, no requereixen l'aplicació de pressions elevades, i curen a temperatura ambient, de manera que resulten molt poc agressius cap als modificadors, i el procés de construcció és simple, no requereix la utilització de cap mena d'instruments, com forns o premses i el ventall de formes i mides disponible en la construcció de sensors és més ampli que emprant compòsits consolidats.

### **1.1.3. Compòsits: avantatges i inconvenients respecte materials de superfície contínua en la construcció d'elèctrodes**

Els compòsits presenten diversos avantatges respecte la utilització d'elèctrodes de superfície contínua metàl·lica o de carboni (grafit i carboni vitrificat), tant pel que fa al tipus de resposta electroquímica obtinguda, com pel que fa a la construcció de sensors.

Un compòsit es pot considerar un conjunt de microelèctrodes connectats en paral·lel i separats pel material aïllant. Aquesta teoria es demostrarà més endavant. De moment, però, assumirem que és cert per tal de poder explicar els avantatges que aquests materials presenten sobre elèctrodes de superfície contínua. Se sap que els microelèctrodes presenten millors característiques electroquímiques en comparació amb un macroelèctrode fet del mateix material, per tant un feix de microelèctrodes generaran una resposta de magnitud comparable a la d'un macroelèctrode però mantenint els avantatges de la utilització de microelèctrodes. Dels avantatges dels feixos de microelèctrodes se'n parlarà més detalladament a §1.1.5. En principi, doncs, els compòsits tindran avantatges similars a les d'un feix de microelèctrodes.

Per fer específic un senyal amperomètric cal funcionalitzar l'elèctrode, o dit d'una altra manera, modificar-lo. La modificació superficial dels conductors purs és difícil i costosa, en canvi, amb els compòsits aquesta immobilització és senzilla, ja que només cal barrejar amb la matriu l'espècie que es vulgui immobilitzar. A més, el modificador es trobarà al si de la matriu, per tant polint el dispositiu és possible l'obtenció d'una superfície nova ja modificada, i per tant no cal realitzar la modificació de l'elèctrode cada cop que es renovi la superfície.

Els modificadors poden tenir diferents funcions<sup>4</sup>:

- Preconcentració de l'analit a la superfície del sensor, mitjançant lligands i bescanviadors iònics que actuen selectivament sobre l'analit separant-lo de la resta de la solució i eliminant així interferents. Després de determinar la concentració de l'analit per oxidació o reducció del mateix, la superfície s'ha de renovar. És per això que aquesta seria una bona aplicació dels sensors basats en compòsits rígids, ja que la seva regeneració es faria simplement polint.
- Mediadors redox que ajuden al procés de transferència electrònica, com combinacions de metalls, per exemple Au-Pd, o compostos organometàl·lics amb estructures aromàtiques (N-metilfenazini, ferrocens, etc), de manera que els orbitals  $\pi$  intervenen en la oxidació del metall com a cadenes intercanviadores d'electrons. En aquest cas el senyal registrat és degut a la oxidació o reducció d'aquests compostos tot i que es pot relacionar amb la quantitat d'analit. La seva immobilització superficial controlada mitjançant deposició electroquímica o espolvorejant la superfície amb pols dels metalls és difícil. En canvi emprant compòsits només cal afegir-lo a la mescla abans de curar i homogeneïtzar bé. S'obté una superfície renovada i reproducible només polint, cosa que pot solucionar el problema de pèrdua del mediador per solubilització al medi.
- Catalitzadors redox, com pols de metalls tals com Au, Pt, que permeten treballar a potencials redox més petits de manera que s'eviten interferències. La utilització de compòsits simplifica el procés d'immobilització, i a més permet la renovació dels mateixos un cop passivats simplement polint la superfície.
- Molècules involucrades a la reacció electroquímica de reconeixement.
- Modificadors de les propietats superficials de l'elèctrode. Per exemple, es pot afegir sílica per fer el compòsit més hidrofílic (ja que degut al polímer és més aviat hidrofòbic) i millorar la resposta.
- Material biològic, que permet el reconeixement selectiu de l'analit. Un cop realitzat el reconeixement biològic, en molts casos, cal regenerar la superfície. L'elaboració de biocompòsits rígids permet la regeneració de la superfície sensora simplement polint, eliminant la necessitat de realitzar un nou procés d'immobilització del material biològic.

La utilització de compòsits també presenta altres avantatges des del punt de vista de la construcció dels sensors, ja que permet la construcció de sensors de diverses dimensions i formes. Per un altre costat, la proximitat entre el material que actua de modificador i el transductor permet una millora en l'eficiència de transferència electrònica, de manera que s'aconsegueix una millor sensibilitat. És un sistema senzill, versàtil i econòmic, ja que el modificador queda immobilitzat dins del transductor i es requereix menys quantitat del mateix.

Per últim, cal destacar que en molts casos, la matriu polimèrica actua com a reservori dels modificadors, característica especialment avantatjosa quan es treballa amb material biològic, ja que el compòsit protegeix el material biològic front la desnaturalització del mateix.

El present treball es va realitzar amb l'objectiu final de construir biosensors compatibles amb solvents orgànics basats en compòsits conductors rígids. Per tant, és interessant veure concretament perquè la utilització de compòsits conductors rígids en la construcció de biosensors enzimàtics augmenta l'estabilitat dels enzims<sup>158</sup>. Alguns dels motius s'especifiquen a continuació:

- el fet d'estar immobilitzats en un suport limita l'accessibilitat per part de microorganismes i proteases a l'enzim.
- la immobilització també evita l'autòlisi de l'enzim.
- les interaccions entre el suport i diferents punts de l'enzim donen rigidesa a la proteïna tot evitant la desnaturalització de la seva estructura terciària i secundària.
- si la unió de l'enzim es produeix sobre suports amb propietats tamponadores, s'evita la desactivació de l'enzim deguda a un pH inapropiat de la solució analitzada.
- les substàncies que desactivarien l'enzim queden excloses de la matriu que el conté, i de vegades inclús, aquesta matriu, pot catalitzar la descomposició d'aquestes substàncies.

Per tant, els avantatges més importants que té la utilització de compòsits conductors rígids com a transductors electroquímics en la construcció de biosensors es poden resumir en la llista següent<sup>144,159</sup>:

- Simplicitat de preparació ja que només cal mesclar bé les components.
- Són econòmics i per tant es poden considerar d'un sol ús
- Són emmotllables (abans de ser curats) de manera que permeten construir sensors de mides i formes molt diverses.
- El sensor resultant és rígid, de manera que la superfície pot ser renovada de forma reproducible, simplement polint-la.
- Es pot controlar la quantitat de biomaterial en la preparació del compòsit.
- El biocompòsit actua de reservori del material biològic al seu interior
- El biosensor resultant és robust, de manera que es poden analitzar mostres molt diverses en condicions agressives.
- La superfície del biocompòsit presenta propietats electroquímiques millorades respecte als conductors purs.

#### 1.1.4. Teoria de la percolació

La conductivitat dels compòsits es pot explicar mitjançant la teoria de la percolació, presentada per Scher i Zallen el 1970<sup>160</sup>. Aquesta teoria és bàsicament un estudi estadístic de la probabilitat de trobar partícules en cada un dels espais d'una xarxa polimèrica. D'aquesta manera es pot definir  $p_c$  com la probabilitat crítica de percolació. En aquest punt, partícules situades als dos extrems de la xarxa polimèrica estan connectades mitjançant una xarxa de partícules. Des d'aleshores, diversos investigadors han aplicat aquesta teoria per explicar les característiques de diversos tipus de compòsits conductors. El 1989, Ruschau *et al.*<sup>121</sup> van aplicar la teoria de la percolació en la

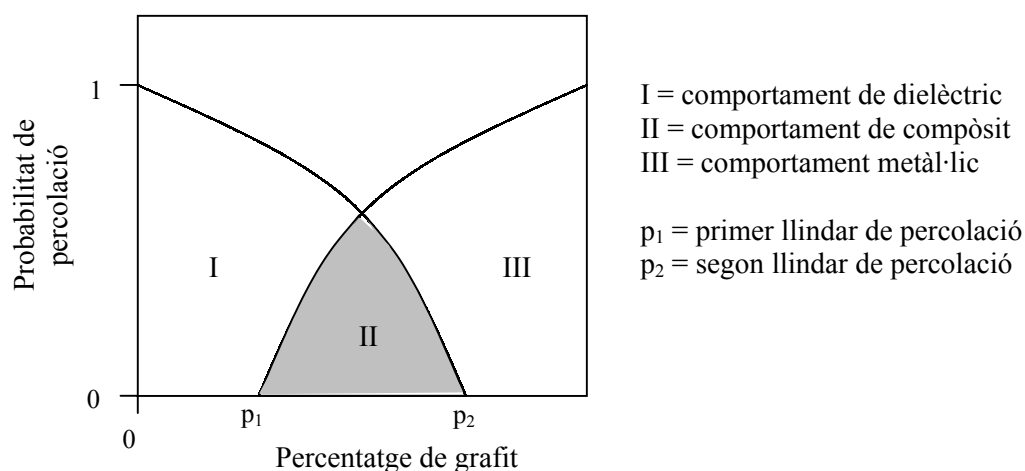
investigació de les propietats de compòsits basats en grafit o òxid de vanadi com a fase conductora en matrius de polietilè, poliuretà i polivinil alcohol per tal de desenvolupar sensors per a solvents i gasos orgànics. Aquests materials presenten la propietat d'inflar-se en presència de solvents orgànics, de manera que es trenca la connexió entre filaments de partícules conductores en el compòsit. Un altre exemple es pot trobar al treball de Godovski *et al.*<sup>161</sup> on apliquen la teoria de la percolació per caracteritzar compòsits basats en una mescla de CuS com a fase semiconductora i els polímers polivinil alcohol i àcid poliacrílic com a fase polimèrica. En aquest cas, es va estudiar l'efecte d'emprar una fase conductora de mida de partícula petita en les característiques del polímer.

Més recentment, Mamuya *et al.*<sup>162</sup> van descriure el comportament de la conductivitat d'un compòsit en funció del percentatge en volum de material conductor mitjançant l'equació (1.2.4-1), que relaciona la conductivitat d'aquests materials amb el percentatge en volum de grafit:

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c)[(\varphi - \varphi_c)/(F - \varphi_c)]^t \quad (1.1.4-1)$$

on  $t$  és l'exponent crític i normalment adquireix valors entre 1.6 i 1.9,  $\sigma$  és la conductivitat del material,  $\sigma_c$  és la conductivitat del material quan el contingut de grafit es troba al primer límit de percolació,  $\sigma_m$  és la conductivitat del material quan el contingut de grafit és el màxim possible al compòsit (o dit d'una altra manera, és la conductivitat al segon límit de percolació),  $\varphi$  és el percentatge de grafit,  $\varphi_c$  és el percentatge de grafit al primer límit de percolació i  $F$  és el percentatge de grafit al segon límit de percolació.

Altres exemples més recents de l'aplicació de la teoria de la percolació en l'estudi de compòsits són els treballs de Navarro-Laboulais *et al.* els quals han aplicat la teoria de la percolació per explicar de manera analítica diferents aspectes del comportament dels compòsits. El 1995 aquest grup aplicà la teoria de la percolació per explicar el comportament de la impedància en compòsits de grafit – polietilè<sup>163</sup>. L'aplicabilitat d'aquesta teoria es deu al fet que les dues fases del compòsit (grafit i polímer) no interaccionen entre si degut a la seva baixa polaritat superficial. En aquest treball defineixen el que anomenaren «segon límit de percolació». La figura 1.1.4-1 mostra els dos límits de percolació.



**Figura 1.1.4-1.** Representació de les tres zones de percolació d'un compòsit conductor

El segon límit de percolació,  $p_2$ , és el màxim percentatge de grafit, o dit d'una altra manera, és la concentració crítica de polímer. Si el percentatge de grafit és major que  $p_2$  el compòsit perd integritat física.

En aquest treball també estudiem la impedància d'un compòsit grafit-epoxi. En aquest cas van observar que la teoria de la percolació no aconseguia explicar acuradament el comportament de la impedància en aquest compòsit. Les possibles causes d'aquest fenomen són:

- existència d'una interacció química entre el grafit i el polímer (apareixen enllaços durant el procés de curat).
- les resines epoxi tendeixen a absorbir aigua, cosa que trencaria filaments de conducció. Aquesta hipòtesi també explicaria les elevades capacitats que obtenen amb aquest compòsit.

El 1997, aquest mateix grup caracteritzà l'efecte de la caiguda òhmica en les mesures amperomètriques realitzades amb compòsits conductors<sup>164</sup>. Un cop més, empraren la teoria de la percolació per justificar els resultats obtinguts. Mitjançant la construcció d'elèctrodes basats en compòsits grafit-polietilè amb diferents percentatges de grafit, observaren un eixamplament i aplanament dels pics obtinguts en voltamperogrames cíclics a mida que el percentatge de grafit disminueix. Aquest fenomen es pot considerar degut a la caiguda òhmica ( $I(t)R_\Omega$ ), tal com es pot deduir de les equacions (1.1.4-1) i (1.1.4-2):

$$E_\Omega(t) = E_i - vt + R_\Omega \cdot I(t) \quad (1.1.4-1)$$

$$v_\Omega = \frac{dE_\Omega(t)}{dt} = -v + R_\Omega \cdot \frac{dI(t)}{dt} \quad (1.1.4-2)$$

on  $E_\Omega(t)$  és el potencial aplicat al llarg del temps,  $E_i$  és el potencial inicial,  $v$  és la velocitat d'escombrat,  $t$  és el temps,  $R_\Omega$  és la resistència de la cel·la i  $I(t)$  és la intensitat de corrent faradaic al llarg del temps. Així, es pot veure que  $R_\Omega \cdot \frac{dI(t)}{dt}$  no és constant, varia al llarg de l'experiment a mida que es canvia el potencial en un voltamperograma cíclic. Aquest fenomen causa aplanament i eixamplament dels pics.

Per una altra banda, l'aplanament i eixamplament dels pics també podria tenir una altra explicació emprant la teoria de la percolació de manera que es pot assumir que el compòsit presenta l'estructura de feix de microelèctrodes, ja que a baixes velocitats de rastreig es va obtenir estat estacionari amb el compòsit estudiat. Tot i així, l'obtenció d'estat estacionari per si sol no és prova suficient de l'existència d'una estructura de feix de microelèctrodes ja que aquest fenomen es pot donar degut a una convecció natural. Si més no, aquest treball introdueix la possibilitat d'una estructura de microelèctrodes, que estaria d'acord amb la teoria de la percolació, tot i que no aporta proves concludents. El 1998, Navarro-Laboulais *et al.*<sup>120</sup> publiquen un article similar on determinen la

superfície activa aparent dels compòsits i la comparen amb la predita per la teoria de la percolació, observant una rugositat superior a l'esperada, tot i que la justifiquen amb el procés de polit d'aquest material. En aquest article, aquest grup proposa la convecció natural (convecció originada quan el producte de la reacció electroquímica provoca canvis en la densitat de la solució d'electròlit de manera que es produeix una convecció gravitacional) com a possible motiu de l'obtenció d'estat estacionari en els voltamperogrames cíclics obtinguts amb aquest compòsit. Tot i així, no descarten la teoria de la percolació, ja que la convecció natural es produeix a partir dels 15 segons, i aquest temps és prou gran com perquè el transport de massa per difusió sigui negligible comparat amb el transport de massa per convecció. Aquest mateix any, Navarro-Laboulais *et al.* publiquen un altre article on empren mesures d'impedància per comprovar la teoria de la percolació<sup>119</sup>.

El 2000, aquest mateix grup realitza un estudi de la caiguda òhmica en compòsits sobre els quals es diposita un film de blau de Prússia<sup>165</sup>. Un cop més, la teoria de la percolació resulta prou eficient per explicar el comportament de la resistència d'un compòsit grafit-epoxi. Van observar que quan el percentatge de grafit és baix (al voltant de 45%) el procés està controlat per la caiguda òhmica i processos capacitius, mentre que quan el percentatge de grafit és elevat (al voltant de 75%) el procés està controlat pel corrent faradaic. Un percentatge més elevat de grafit podria fer que el material esdevingui porós i en aquest cas la capacitat augmentaria, aplanant i eixamplant un altre cop els voltamperogrames cíclics.

Els treballs publicats per Navarro-Laboulais *et al.*, però, introdueixen dubte pel que fa a la teoria d'una estructura de feix de microelèctrodes per explicar el comportament dels compòsits, ja que les desviacions patides pels compòsits d'un comportament ideal es poden explicar per altres motius com ara una resistència del material elevada o a processos de convecció natural. Tot i així, no aporten cap prova que descarti la possibilitat que els compòsits presentin una estructura de feix de microelèctrodes.

Diversos grups han emprat la teoria de la percolació per explicar certes característiques dels compòsits conductors rígids. Cassagnol *et al.*<sup>83</sup> publicaren el 1999 un treball on empren polipirrole com a fase conductora en un compòsit d'epoxi. Observaren que el límit de percolació pot modular-se variant la mida de partícula conductora. Així, quan les partícules conductores tenen mides més grans aconseguiren límits de percolació més baixos, resultats que contrasten amb treballs publicats amb anterioritat, on es predien límits de percolació més baixos per partícules conductores de mides més petites<sup>166</sup>.

Altres grups han estudiat el procés de percolació emprant grafit i grafit encapsulat en una capa prima de poli(metacrilat de metil)<sup>133</sup> (PMMA), de manera que no van observar canvis en els límits de percolació, però si van observar canvis en el procés d'envelliment donat a canvis dràstics de temperatura, de manera que quan les partícules de grafit es troben encapsulades, el procés d'envelliment és pràcticament inexistent.

Un compòsit que sembla desviar-se de la teoria de la percolació és el basat en polièster i fibra de carboni<sup>134</sup>. En aquest cas, en el límit de percolació es produeix un canvi molt abrupte de conductivitat. En aquest cas concret, es va observar que el límit de percolació depèn en gran mesura de la temperatura i per tant, fluctuacions en la temperatura generaran dispersió en les mesures, de manera que limitarà l'aplicació d'aquest compòsit en la construcció de sensors.

Per últim, un cas interessant és el publicat per Chiteme *et al.*<sup>149</sup> on ajusten els paràmetres de l'equació de la teoria de percolació a diferents compòsits basats en la mateixa fase polimèrica (pols de talc amb 4% cera) però variant la fase conductora. Van obtenir una gran variabilitat dels valors dels paràmetres, cosa que indica que la forma i mida de les partícules conductores determina la seva disposició a la xarxa polimèrica i la seva interconnectivitat.

Així doncs, la teoria de la percolació ha resultat de gran utilitat per entendre els mecanismes de conducció dels compòsits. No existeix una fórmula universal per tots els compòsits, sinó que dependrà de la forma i mida tant de les partícules conductores com de les aïllants.

### **1.1.5. Feixos i arranjaments de microelèctrodes**

A partir de la teoria de la percolació, és lògic esperar que els compòsits tinguin estructura de feix de microelèctrodes. En el present treball, doncs, una de les coses que es farà és demostrar que els compòsits tenen una estructura d'aquest tipus. Però perquè és important un comportament de feix de microelèctrodes? Gràcies als avanços tecnològics en metal·lúrgia, ha estat possible la fabricació de fils metàl·lics de diàmetres de l'ordre dels micròmetres. Aquests fils han permès la fabricació de microelèctrodes.

Electroquímicament, els microelèctrodes presenten diversos avantatges respecte els macroelèctrodes, tals com una major relació senyal/soroll, menors límits de detecció, capacitat de detectar espècies electroactives en medis altament resistius com solvents orgànics o en absència d'electròlits suport, o constants de cel·la (RC) molt baixes, cosa que permet realitzar mesures molt ràpides (i per tant permet la detecció de productes de temps de vida molt baixos, tals com intermedis de reacció, o la mesura de constants de transferència de càrrega, ja que permeten realitzar voltamperogrames cíclics a velocitats molt elevades). Dels microelèctrodes se'n parlarà més profundament a la part III de la tesi. El problema dels microelèctrodes és que generen corrents molt baixes, cosa que implica la necessitat de la utilització d'instruments especials amb amplificadors de baix soroll.

Els feixos i arranjaments de microelèctrodes, a més de tenir els avantatges dels microelèctrodes, presenten un avantatge extra, tal com és la possibilitat d'obtenir intensitats de corrent molt superiors. La utilització d'un arranjament de microelèctrodes permet generar corrents molt superiors a la d'un microelèctrode convencional aïllat, no només per l'augment de superfície activa, sinó també degut a una contribució de les zones no electroactives degut a un transport de massa des



d'aquestes zones cap a la superfície activa de l'arranjament<sup>167</sup>, és a dir, és com si tota la superfície, tant les zones conductores com les aïllants, fossin electroactives, però amb un nivell de soroll corresponent únicament al generat per les zones electroactives. D'aquesta manera permeten la utilització d'instruments convencionals i millora encara més la relació senyal/soroll. Cal recordar que part del soroll de les mesures bé determinat per l'instrument de mesura (en aquest cas el potenciostat), per la font d'alimentació, o per interferències degudes a l'acoblament capacitatiu amb altres instruments propers (tal com es pot veure amb més detall al treball de Long i Weber<sup>168</sup>), i per tant serà un valor constant independent de l'elèctrode emprat, de manera que en incrementar la intensitat de corrent, es millora la relació senyal/soroll. Fletcher i Horne<sup>169</sup> van observar una font addicional de soroll en els microelèctrodes provinent de la mateixa construcció que també es soluciona en construir feixos de microelèctrodes. L'explicació és bàsicament la següent. Les mesures realitzades amb microelèctrodes convencionals de vegades pateixen distorsions degudes a connexions mal aïllades del medi de mesura. En treballar amb arranjaments de microelèctrodes, es treballa amb mesures macroscòpiques, sent més fàcil la fabricació i aïllament de les connexions involucrades, però a més, les majors intensitats de corrent disminueixen la influència d'aquestes distorsions en la mesura final. Per tant, els feixos de microelèctrodes tendeixen a ser més robusts i immunes a distorsions externes que els microelèctrodes aïllats. De fet, Caudill *et al.*<sup>170</sup> van comprovar que un feix de microelèctrodes és virtualment immune al soroll provinent del bombeig en un sistema d'anàlisi per injecció de flux, cosa que fa que els feixos de microelèctrodes siguin adients com a detectors cromatogràfics.

Així com existeixen tractaments analítics que descriuen l'evolució del corrent al llarg del temps per a microelèctrodes amb diferents geometries, també existeixen tractaments analítics per certs arranjaments de microelèctrodes. Normalment els tractaments analítics es van realitzar amb arranjaments de microelèctrodes amb forma de disc tots de la mateixa mida i distribució homogènia<sup>171</sup>, però Sharikfer<sup>172</sup> va realitzar també un tractament analític per feixos de microelèctrodes distribuïts a l'atzar, tot i que un cop més, els microelèctrodes considerats van ser discos de la mateixa mida. Si els compòsits estudiats en aquests treballs presenten una estructura de feix de microelèctrodes, cal esperar que aquests microelèctrodes tinguin mides i formes irregulars i estiguin distribuïts a l'atzar. Per tant, el tractament de Sharikfer permetrà una comparació qualitativa de l'evolució del corrent amb el temps entre l'obtinguda amb els compòsits i l'obtinguda amb un feix de microelèctrodes distribuïts a l'atzar, però el tractament de Sharikfer no es podrà aplicar quantitativament a les dades obtingudes amb aquests compòsits. Szabo i Zwanzig<sup>173</sup> també van realitzar estudis amb feixos de microelèctrodes distribuïts a l'atzar, però en aquest cas van considerar que no existia solapament dels discos. Per tant, el resultat analític que van assolir aquests autors no s'ha considerat en el present treball per no ser aplicable en aquest cas.

Per tant està clar que els arranjaments i feixos de microelèctrodes presenten diversos avantatges electroquímics. Fins ara, però, la majoria d'arranjaments de microelèctrodes s'han construït mitjançant tècniques fotolitogràfiques<sup>174</sup>, per tant no es poden polir i reutilitzar. També es poden trobar

alguns exemples d'arranjaments de microelèctrodes basats en fibra de carboni<sup>169</sup>, de manera que aquests si que es poden polir i ser reutilitzats, però el procés de construcció d'aquestes arranjaments és més complex que el dels compòsits. Per tant, si els compòsits tenen, efectivament, estructura de feix de microelèctrodes, serien una alternativa a les bateries de fibra de carboni, per la seva construcció més senzilla i automatitzable, i de cost inferior.

## **1.2. Tipus de sensors químics**

Els sensors químics consten de dues parts: el receptor, que és el component que realitza el reconeixement selectiu de l'analit i genera un senyal primari (que pot ser màssic, tèrmic, electroquímic o òptic), i el transductor, que genera un senyal secundari de tipus elèctric generat a partir del senyal primari i que codifica la informació química de la mostra<sup>9</sup>.

Aquests dispositius tenen un ampli camp d'aplicació en l'anàlisi de mostres industrials, medioambientals i clíniques. Tot i que se n'han desenvolupat de diversos tipus, la seva fabricació industrial és limitada. És per això que actualment s'estan investigant noves generacions de sensors, especialment de tipus electroquímic, com són els microelèctrodes, elèctrodes modificats químicament en la seva superfície o en tot el seu volum, i dispositius basats en nous materials. De vegades les diferents tècniques es combinen amb l'objectiu comú de desenvolupar dispositius senzills que integrin el procés analític<sup>4</sup>.

Les característiques que es busquen en els sensors són bàsicament que siguin uns dispositius sensibles, robusts, portàtils i de simple utilització, que proporcionin informació fiable de manera contínua i selectiva i que no requereixin reactius addicionals pel seu funcionament. Per tant, es presenten com una bona alternativa per als mètodes que requereixen instruments complexos o una infraestructura gran. Quan es posen en contacte amb l'analit, que pot ser una espècie electroactiva iònica o molecular, generen una resposta que és traduïda a un senyal de tipus elèctric que es pot relacionar amb la concentració de l'esmentat analit dins de la mostra, si prèviament s'ha confeccionat una corba de calibrat.

Per tant, els sensors es podran classificar segons el tipus de receptor, és a dir, el material que possibilita un reconeixement selectiu, o bé segons el tipus de transductor emprat.

### **1.2.1. Sensors químics segons el material receptor**

#### ***1.2.1.1. Quimiosensors***

En aquest tipus de sensors, l'element de reconeixement es basa en molècules sintètiques capaces d'interaccionar amb l'analit de manera selectiva. Aquesta interacció genera canvis en alguna propietat física de la mostra, que són transformats en senyals elèctrics mitjançant el transductor.

Aquests canvis físics és el que anomenem resposta del sensor i es poden relacionar amb la concentració de l'analit mitjançant una corba de calibrat. La magnitud física que es relaciona amb la concentració de l'analit pot ser en teoria la temperatura, canvis en les propietats òptiques, la generació d'una diferència de potencial o d'una intensitat de corrent o un canvi en la massa del sensor deguda a la unió de l'analit a la superfície del mateix. Com es veurà al § 1.2.2. aquests canvis físics permeten fer una altra classificació dels sensors segons el tipus de transductor.

### **1.2.1.2. Biosensors**

Els biosensors són bàsicament un tipus de dispositius com els acabats de descriure, però en aquest cas contenen material de reconeixement selectiu de procedència biològica, que pot ser tant un enzim, com un anticòs, àcids nucleics, etc<sup>9,175</sup>. Però no només s'han utilitzat molècules d'origen biològic, sinó que també s'han immobilitzat cèl·lules enteres, com en el cas de l'alga *Eisenia Bicyclis*<sup>62</sup>, donant lloc a un biocompòsit per fer assaigs de bioacumulació per mesurar ions metàl·lics però voltamètricament, o fins i tot teixits. Un dels avantatges més importants d'aquest tipus de sensors és la seva gran especificitat i sensibilitat respecte l'analit, pròpies dels sistemes biològics.

El material biològic s'ha immobilitzat sobre les superfícies sensores de diverses maneres: sobre membranes polimèriques activades químicament mitjançant enllaços covalents, en gels, en tubs capil·lars, en vidres de porus controlat, fibres òptiques, etc. Però en tots els casos és essencial que la part activa del material biològic estigui en contacte amb la mostra i pugui interaccionar amb l'analit.

La utilitat dels biosensors s'estén als camps de l'anàlisi clínica i medioambiental (anàlisis de pesticides, residus industrials o productes de degradació) i al camp de l'alimentació.

## **1.2.2. Sensors químics segons el tipus de transductor**

### **1.2.2.1. Sensors electroquímics**

Els sensors electroquímics poden ser potenciomètrics o amperomètrics segons el tipus de mesura realitzada. La resposta que donen els sensors potenciomètrics es basa en el potencial que es genera entre dos elèctrodes quan un d'ells interacciona amb l'analit de naturalesa iònica en la solució de treball, mantenint una intensitat nul·la. Per tant, calen dos elèctrodes, un de referència, que manté el seu potencial constant, i l'elèctrode de treball, que és on es genera el potencial mesurat<sup>176</sup>. Els sensors potenciomètrics que tenen més rellevància actualment són els basats en membranes, coneguts com «elèctrodes selectius a ions»

Els avantatges més clars d'aquest tipus de mesures són l'elevada velocitat de resposta, la bona precisió i sensibilitat, el baix cost i el fet que la mostra no es destrueix al llarg de l'anàlisi<sup>177</sup>. Com a sensors potenciomètrics per a construir biosensors s'han emprat bàsicament els elèctrodes de

pH o els elèctrodes selectius a ions (ISE), els elèctrodes potenciomètrics de gasos, entre d'altres. Els biosensors potenciomètrics no són tan emprats com els biosensors amperomètrics. En canvi són molt més nombrosos els sensors potenciomètrics per a anàlisis d'ions.

Dins del camp dels biosensors potenciomètrics podem trobar alguns exemples, com és l'elèctrode d'urea, basat en ureasa immobilitzada físicament sobre un elèctrode selectiu a cations o de pH, entre d'altres<sup>178</sup>. Els avantatges que presenten aquests biosensors basats en ISEs són que combinen la selectivitat i sensibilitat del mètodes enzimàtics d'anàlisi amb la velocitat i simplicitat dels elèctrodes selectius a ions, de manera que la mostra requereix un pretractament mínim.

Més recentment, s'han desenvolupat sensors d'estat sòlid basats en transistors d'efecte de camp (ISFETs)<sup>3</sup>. La intensitat que circula entre la font i el drenatge del transistor augmenta a mida que el potencial de la porta esdevé més positiu, és a dir, el potencial de la porta regula la intensitat de corrent entre la font i el drenador<sup>179</sup>. Dipositant, doncs, una membrana selectiva a ions adequada a sobre de la porta, es pot obtenir un sensor potenciomètric d'estat sòlid (CHEMFET). També existeixen biosensors basats en ISFETs, com el cas del biosensor de glucosa basat en glucosa oxidasa immobilitzada, amb detecció de  $H^{+180}$ .

Els avantatges més importants que presenten els ISFETs respecte es ISEs són, en general, la possibilitat de fabricar-los de forma massiva mitjançant la tecnologia de circuits integrats, la capacitat de miniaturització, ja que en un mateix xip s'hi poden dipositar més d'una membrana, i el fet de tenir una impedància de sortida baixa, de manera que la resposta a pH és ràpida<sup>181</sup>.

Els Sensors amperomètrics es basen en mesures de la intensitat de corrent elèctric a través d'una cel·la electroquímica a la qual se li aplica un potencial fix<sup>176</sup>. El sistema consisteix en tres elèctrodes: un de referència, un de treball, i l'auxiliar. Sobre l'elèctrode de treball es produeix l'oxidació o la reducció de l'analit, i la intensitat que es genera durant aquesta reacció és directament proporcional a la concentració de l'espècie electroactiva al si de la solució. Si no s'empra l'auxiliar, la intensitat es mesuraria entre el de treball i el de referència. Per a densitats de corrent baixes no hi hauria cap problema, però per a densitats grans de corrent, el potencial definit per l'elèctrode de treball canviaria amb la intensitat, de manera que els resultats no serien reproduïbles. Per això les intensitats es mesuren entre el de treball i l'auxiliar, i el potencial entre el de treball i el de referència es manté constant gràcies a un potenciostat.

S'han desenvolupat molts tipus de sensors amperomètrics amb material biològic immobilitzat com a material de reconeixement selectiu, però aquests dispositius analítics es descriuran amb més detall al § 1.3.

#### ***1.2.2.2. Sensors basats en fibra òptica***

Es basen en els canvis en les propietats òptiques (absorbància, luminescència, dispersió, etc) d'una fase reactiva immobilitzada, que acostuma a ser un indicador colorimètric sensible als canvis de

pH generats per la reacció de reconeixement, i, per tant, poden modificar les seves propietats òptiques quan interacciona amb l'analit<sup>176</sup>. Un sensor òptic està constituït pel material de reconeixement selectiu, la fibra òptica, que té la funció de transmetre el senyal generat pel reconeixement selectiu de l'analit, i una font lluminosa (LED) connectat a la fibra òptica i un detector (fotodiode), que tenen la funció de generar i rebre el senyal òptic relacionat amb els canvis espectrals ocasionats per la interacció amb l'analit<sup>177</sup>. Aquest tipus de sensors permeten realitzar les anàlisis sense la utilització d'elèctrodes de referència. Altres avantatges d'aquest tipus de dispositius són que no es produeix consum d'analit al llarg de les anàlisis; com que el senyal és òptic, aquest no es veu modificat per interferències elèctriques; es poden emprar en l'àmbit biomèdic en viu, ja que s'elimina el risc de descàrregues elèctriques; un senyal òptic pot contenir més informació simultàniament que un senyal elèctric; els senyals òptics que viatgen a través de fibra òptica pateixen menys pèrdues d'informació, de manera que el material de reconeixement selectiu i la instrumentació òptica poden estar físicament separades.

Però, com totes les tècniques, també presenten una sèrie d'inconvenients, com són interferències per part de la llum ambiental (que es poden evitar amb ambients foscos o per tècniques de modulació); un rang dinàmic de resposta lineal molt limitat; difícil miniaturització, ja que aquesta provoca una disminució del senyal, i temps de resposta grans degut a la necessitat de que hi hagi una transferència de massa gran de l'analit fins a la substància reconeixedora immobilitzada.

Hi ha alguns exemples de biosensors emprant aquest tipus de transductors, com és el cas d'un biosensor d'ureasa, per detectar urea, immobilitzada juntament amb blau de bromotimol dins d'una matriu de *Immunodyne* preactivada. Aquest biosensor dona la resposta en funció del pH, que es pot relacionar amb la concentració d'urea al medi ja quan aquesta, per mitjà de l'enzim, es transforma en amoni, es consumeixen protons<sup>182</sup>.

### ***1.2.2.3. Sensors basats en cristalls piezoelèctrics***

L'efecte piezoelèctric va ser descobert pels esposos Curie el 1880. Consisteix en un fenomen on es generen uns dipols dielèctrics, o diferència de potencial, dins de cristalls anisotròpics degut a una interacció mecànica<sup>183</sup>. Aquests cristalls tenen la característica de no tenir cap centre de simetria dins de la seva estructura cristal·lina. Alguns exemples d'aquest tipus de cristalls que es poden trobar a la natura són el quars, la turmalina i la sal de Rochelle, tot i que en general són més àmpliament utilitzats les ceràmiques piezoelèctriques sintetitzades al laboratori, com són el titanat de bari i diversos zirconats-titanats de plom, que presenten estructures policristal·lines capaces de potenciar les propietats piezoelèctriques d'aquests materials. Gràcies a l'existència de moments dipolars, les molècules del cristall piezoelèctric tenen una polarització inherent abans de ser sotmeses a cap camp elèctric; és a dir, són materials ferroelèctrics. Així doncs, cada domini cristal·lí individual té els seu propi moment dipolar resultant, i aquests es disposen a l'espai a l'atzar, de manera que en aquest estat

no presenten propietats piezoelèctriques. Quan el material piezoelèctric és sotmès a una pressió, es genera una diferència de potencial entre les dues cares del cristall. Aquests tipus de cristalls pateixen canvis en la seva freqüència d'oscil·lació que segueixen una relació lineal amb la variació de massa a la superfície de dits cristalls. Aquest fenomen es pot permetre la confecció de sensors.

Si es recobreix aquest cristall amb algun material que contingui un agent de reconeixement selectiu, es pot aconseguir que l'analit s'adsorbeixi selectivament al cristall, modificant així la seva freqüència de vibració de manera que es pot determinar la quantitat d'analit present a la mostra.

Existeixen alguns biosensors basats en cristalls piezoelèctrics que com a substància de reconeixement selectiu tenen anticossos, antigens i enzims, que proporcionen una elevada selectivitat a aquests cristalls<sup>177</sup>.

#### **1.2.2.4. Sensors basats en termistors**

Algunes reaccions són exotèrmiques, de manera que es pot seguir el seu desenvolupament calorimètricament, de manera que les mesures no estan subjectes a interferències òptiques ni electroquímiques. És un mètode analític força sensible, però poc específic, ja que qualsevol canvi de l'entalpia del medi, com pot ser l'entalpia de dissolució o de solvatació, contribueixen a la mesura final<sup>177</sup>. Aquestes interferències es podrien corregir de la mesura final emprant termistors de referència sense l'agent de reconeixement.

Un exemple d'aquest tipus de sensors es pot trobar entre els sensors basats en compòsits<sup>4</sup>. A la corba de percolació dels compòsits conductors hi ha una zona on la resistència canvia bruscament a mida que el percentatge de component conductor augmenta. Aquest canvi es dona prop del llindar de percolació, veure §1.4.1. Quan el compòsit conductor s'escalfa, el polímer es dilata de manera que les partícules conductores es separen i la resistivitat augmenta. Per tant aquests materials es poden emprar com a termistors. El material conductor pot ser carbó actiu,  $V_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $NiO$ ,  $MnO_2$ ,  $Co_2O_3$ , etc. La destrucció dels canals de percolació també es pot produir aplicant una pressió sobre el material. Segons el polímer emprat també poden ser sensibles a alguns vapors orgànics, i en aquest cas els materials conductors són òxids de metalls, com  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  o  $WO_3$ .

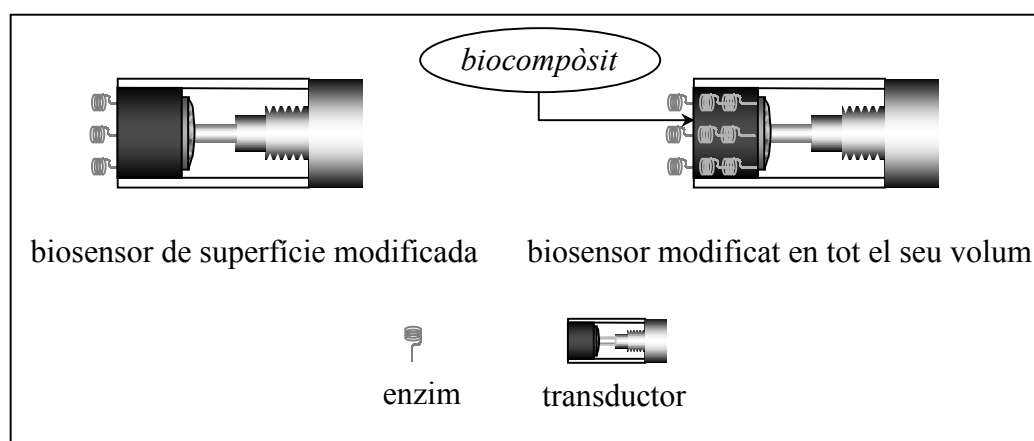
S'han descrit diversos biosensors basats en termistors<sup>184</sup>, com per exemple el biosensor basat en àcid ascòrbic oxidasa per detectar àcid ascòrbic en anàlisis clíniques, o el basat en alcohol oxidasa per la monitorització d'etanol en el control de processos de fermentació.

### **1.3. Biosensors amperomètrics**

Els biosensors es basen en un component de reconeixement biològic en contacte íntim amb un transductor. En el cas dels biosensors amperomètrics convencionals, el transductor és un conductor, a la superfície del qual s'immobilitza el material biològic, donant lloc al biosensor. Aquest

tipus de dispositius responen de forma selectiva, sensible, ràpida i reversible a la concentració d'una espècie química.

En moltes ocasions, la immobilització del material biològic dins d'una matriu millora la seva estabilitat, com s'ha vist a §1.1.2, a més de fer possible una anàlisi sensible amb menys quantitat del reactiu biològic. La immobilització del material biològic es pot realitzar de dues maneres, de forma superficial i en tot el volum del transductor, tal com es pot veure de forma esquemàtica a la figura 1.3-1. Una manera possible de realitzar la immobilització en tot el volum del transductor és mitjançant la utilització de compòsits, els quals permeten una immobilització per atrapament dins d'una matriu polimèrica, de manera que el procés d'immobilització esdevé més simple, ja que només cal mesclar bé tots els components<sup>81</sup>, i d'aquesta manera s'obtenen biosensors de superfície renovable mitjançant un simple procés de polit.



**Figura 1.3-1.** Representació de biosensors de superfície modificada i de biosensors modificats en tot el seu volum.

Els biosensors amperomètrics, doncs, combinen l'elevada especificitat del material biològic (en el cas concret dels enzims, l'elevada especificitat dels mateixos pel substrat) amb els avantatges analítics de l'amperometria, com són els baixos límits de detecció accessibles, l'elevada sensibilitat, la velocitat de resposta i la dependència lineal de la resposta vers la concentració d'analit.

El primer biosensor amperomètric basat en un enzim el van desenvolupar Updike i Kicks<sup>48</sup>, i des d'aleshores, es poden trobar nombrosos exemples d'aquest tipus de sensors gràcies a les bones característiques analítiques que presenten. L'amperometria és un mètode senzill tant pel que fa al seu fonament teòric com pel seu desenvolupament pràctic, i permet el desenvolupament de biosensors adaptables a la instrumentació pel control de processos en diversos àmbits.

Dins del Grup de Sensors i Biosensors (GSB) es disposa ja d'una gran experiència dins del camp dels biosensors amperomètrics. El biosensor basat en la resina grafit-epoxi per a la detecció de pesticides<sup>74</sup>, el biosensor desenvolupat per la detecció de glucosa basat en l'enzim glucosa oxidasa<sup>81</sup>, o

el biosensor amperomètric per la detecció de lisina i basat en l'enzim lisina oxidasa<sup>185</sup>, són només alguns dels exemples més recents dels treballs desenvolupats en aquest grup.

Seguint amb aquesta tònica, al present treball es desenvoluparan uns compòsits aptes per funcionar en medi no aquós i amb l'objectiu d'utilitzar-se en la construcció de biosensors amperomètrics basats en enzims. Per millorar la selectivitat i sensibilitat d'aquests dispositius, es poden afegir mediadors com el ferrocè, el tetratiofulvalè i el tetracianoquinodimetà, o bé un catalizador metàl·lic com Au, Pd o Pt, que permeten disminuir el potencial de treball de manera que també permeten minimitzar interferències. També es poden immobilitzar cofactors, com en NAD<sup>+</sup>, quan es tracta de deshidrogenases, de manera que no cal afegir cap reactiu a la mostra<sup>9</sup>. Segons el tipus d'espècie que controla la resposta del biosensor es podran distingir tres tipus bàsics:

- Cosubstrats naturals: biosensors de primera generació
- Mediadors redox: biosensors de segona generació
- Conductors moleculars orgànics com a transductors: biosensors de tercera generació

Nombrosos exemples d'aquests tres tipus de biosensors amperomètrics es poden trobar al review de Habermüller *et al.*<sup>186</sup> així com a les referències citades en aquest article.

### 1.3.1. Biosensors de primera generació

Aquest tipus de biosensors es basen únicament en la immobilització d'un enzim sobre un transductor. El grup prostètic de l'enzim es recicla mitjançant un co-substrat que difon lliurement al medi, tals com oxigen o NAD<sup>+</sup>, de manera que es monitoritza el consum del co-substrat o la generació d'un co-producte.

El primer exemple d'aquest tipus de biosensors és el desenvolupat per Clark i Lyons el 1962<sup>187</sup>. Es tracta d'un biosensor format per glucosa oxidasa immobilitzada sobre un elèctrode d'oxigen. El cosubstrat que necessita la reacció d'oxidació de la glucosa a àcid glucònic per part de l'esmentat enzim és l'O<sub>2</sub>, que ja es troba present al medi de manera natural. La resposta depèn, doncs, del nivell d'O<sub>2</sub> dissolt al medi, i aquest disminueix al voltant de la superfície del biosensor a mida que avança la reacció. La reacció catalítica genera H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de manera que la concentració de la mateixa al voltant del biosensor augmenta a mida que la reacció avança. En aquest cas, doncs, existeixen dues possibilitats per seguir el grau d'avanç de la reacció. Per una banda, es pot monitoritzar la disminució de la concentració de co-substrat, l'O<sub>2</sub>, reduint-lo al càtode. En aquest cas la intensitat registrada serà inversament proporcional a la concentració de substrat, ja que com menys O<sub>2</sub> hi hagi menor serà la intensitat, però major serà la concentració de substrat present al medi. L'altra possibilitat és monitoritzar l'aparició del co-producte, l'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oxidant-lo electroquímicament a l'ànode. En aquest cas, la intensitat registrada serà directament proporcional a la concentració de glucosa al medi.



Aquest tipus de biosensors presenten dos inconvenients bàsics: per una banda, cal que el co-substrat es trobi present de forma constant a les mostres, i això no sempre és possible, i per una altra banda, el potencial requerit per oxidar o reduir el co-substrat o el co-producte és molt extrem i podria provocar l'oxidació o reducció no selectiva d'altres substàncies presents al medi de manera que es generarien interferències.

### 1.3.2. Biosensors de segona generació

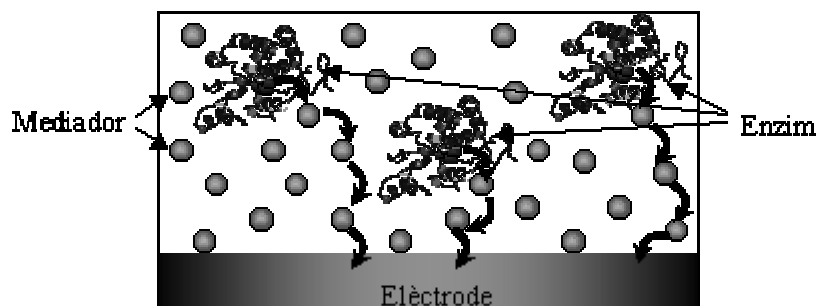
Els biosensors de segona generació apareixen degut a la necessitat d'evitar la dependència de la reacció enzimàtica de la presència d'un co-substrat, com ara l'oxigen, i amb l'objectiu de disminuir el valor absolut del potencial aplicat per tal d'evitar interferències. Així, la utilització de complexos metàl·lics de baix pes molecular amb una transferència de càrrega reversible dissolts al medi de mesurament, de manera que difonen lliurement, permet el transport de càrrega entre l'enzim i la superfície de l'elèctrode. Aquestes molècules reben el nom de «mediadors» i s'empren com a substituïts dels co-substrats naturals<sup>186</sup>. Els mediadors poden ser substàncies orgàniques amb sistemes  $\pi$  o bé complexos de lligands orgànics (també amb sistemes  $\pi$ ) amb ions inorgànics. Les condicions que ha de complir un mediador redox per poder ser aplicat en aquest tipus de biosensors són, per un cantó, velocitat de reacció enzim-cosubstrat i reversibilitat cinètica de la reacció heterogènia mediador-substrat, així com ser capaç de regenerar-se a un potencial baix, que tant el seu estat oxidat com el reduït siguin estables, que l'estat reduït del mediador no reaccioni amb l' $O_2$  i preferiblement que no siguin tòxics. Alguns exemples són el ferroquè,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , quinones i complexos d'osmi. A més, aquestes molècules aconseguixen disminuir el potencial al qual es monitoritza la desaparició de substrat o l'aparició del producte ja que primer bescanvien electrons amb substrat o el producte i després ells es regeneren a la superfície del transductor a un potencial més baix. Així, la utilització de mediadors ha fet possible l'aplicació de deshidrogenases en la construcció de biosensors.

Aquest tipus de biosensors, doncs, suposen una millora respecte els biosensors de primera espècie, ja que, no només fan que la resposta del biosensor no depengui de la presència o no del cosubstrat al medi (en el cas de l'exemple anterior l' $O_2$ ), sinó que a més permeten reduir el potencial de treball, disminuint així les interferències que podrien generar espècies electroactives presents al medi.

El següent pas cap a una major integració seria la immobilització del mediador en el transductor juntament amb l'enzim. Aquesta integració es pot aconseguir de forma relativament simple immobilitzant l'enzim i el mediador en matrius tals com compòsits conductors, hidrogels o polímers conductors. Amb tot, només aquelles molècules de mediador que es dissolguin podran difondre entre l'enzim i el transductor. Aquest fenomen generarà una pèrdua de mediador per dissolució al medi de mesura que disminuirà l'estabilitat del biosensor a llarg termini així com una contaminació de la mostra.

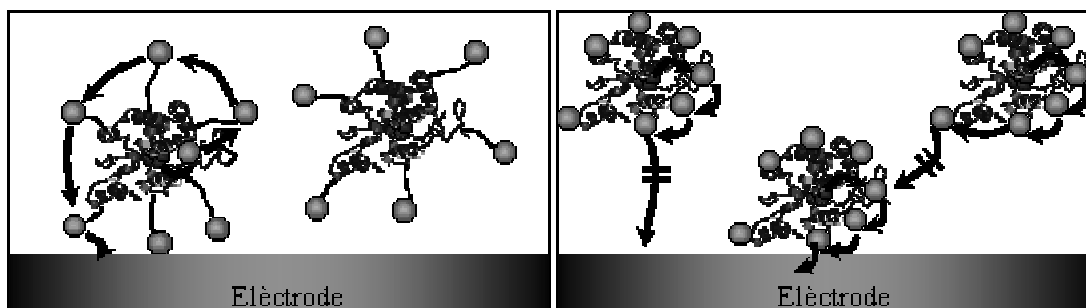
Amb l'objectiu de permetre la difusió del mediador entre l'enzim i el transductor però evitant la pèrdua d'aquest per dissolució al medi, han aparegut noves estratègies d'immobilització del mediador. Així, una possible estratègia seria la immobilització covalent de diverses molècules de mediador a la matriu polimèrica de forma que es trobin properes entre elles per tal que es produeixi una successió de transferències electròniques primer entre el grup prostètic de l'enzim i una molècula de mediador i després entre les diferents molècules de mediador fins que la transferència de càrrega arribi al transductor. Aquesta estratègia s'ha anomenat *electron-hopping* i s'ha representat esquemàticament a la figura 1.3.2-1.

Una segona estratègia seria unir covalentment el mediador a una cadena hidrocarbonada flexible, anomenada «espaiador». Aquesta cadena es pot unir directament a l'esquelet de l'enzim o a la matriu on s'immobilitza l'enzim. El mecanisme de transferència electrònica rep el nom de «fuet» (*whip*) o d'«alga» (*seaweed*) respectivament.



**Figura 1.3.2-1.** Representació esquemàtica del mecanisme de transferència electrònica d'*electron-hopping* en una matriu modificada mitjançant la immobilització covalent de mediador.

De fet una possible estratègia per assegurar la transferència de càrrega entre l'enzim i el mediador és la immobilització del mediador sobre l'enzim bé per unió covalent del mediador sobre l'esquelet de l'enzim (figura 1.3.2-2 dreta) o per unió del mediador a un espaiador que s'uneix covalentment a l'esquelet de l'enzim (figura 1.3.2-2 esquerra). Els enzims modificats amb mediadors reben el nom d'«electroenzims».



**Figura 1.3.2-2.** Representació esquemàtica del mecanisme de transferència electrònica de «fuet». Esquerra: l'«espaiador» s'uneix covalentment a l'esquelet de l'enzim. Dreta: el mediador s'uneix directament a l'esquelet de l'enzim.

Altres estratègies per coimmobilitzar l'enzim i el mediador que permetin transferència de càrrega entre ells però que evitin la pèrdua de mediador per dissolució al medi és la utilització d'«hidrogels redox» els quals consisteixen en una matriu de tipus hidrogel tals com poli(vinilpiridina), poli(vinilimidazole), àcid poliacrílic o poli(al·lilamina) que porta complexos d'osmi units covalentment. Un altre exemple d'hidrogel redox és un esquelet de poli(siloxà) amb molècules de ferroçè unides covalentment. Aquests hidrogels, en posar-se en contacte amb aigua s'inflen de manera que la flexibilitat del polímer augmenta, així com la difusió del substrat, dels productes i dels contraions al si de l'hidrogel, assegurant una transferència de càrrega ràpida a través del film.

Per últim, cal destacar com a estratègia de coimmobilització de l'enzim i del mediador la utilització de polímers conductors tals com el polipirrole.

### 1.3.3. Biosensors de tercera generació

Aquests biosensors es basen en la transferència electrònica directa entre el centre actiu de l'enzim i el transductor, de manera que el potencial de transferència electrònica hauria de correspondre amb el potencial del mateix grup prostètic. Per tant, transferència electrònica directa només es pot produir entre les molècules d'enzim que estan en contacte directe amb la superfície del transductor, és a dir, que estan immobilitzades a la primera monocapa de la superfície de l'elèctrode.

L'adsorció directa d'enzims sobre superfícies metàl·liques o de carboni no és un mètode eficient ja que les proteïnes que es troben adsorbides directament sobre aquest tipus de superfícies tendeixen a desnaturalitzar-se ràpidament. A més, només aquelles molècules d'enzim orientades correctament (amb el grup prostètic dirigit cap a la superfície del transductor) generaran resposta, de manera que aquest tipus de biosensors tendeixen a presentar baixes sensibilitats.

Altres estratègies d'immobilització de l'enzim per assegurar transferència electrònica directa són la immobilització covalent sobre monocapes lipídiques (*self-assembled monolayers*, SAM) dipositades sobre la superfície d'un elèctrode o bé la immobilització de l'enzim per atrapament en polímers conductors.

### 1.4. Dissolvents orgànics com a medis en les anàlisis amb biosensors

En el present treball es desenvolupen compòsits compatibles amb medis aquosos. El motiu que ha originat aquesta línia de recerca és la necessitat de desenvolupar detectors analítics capaços de determinar la concentració de molècules orgàniques de solubilitat en aigua extremadament baixa. Aquestes substàncies acostumen a tenir efectes contaminants, com per exemple els pesticides, o s'originen de la degradació oxidativa de certs aliments. La majoria de detectors analítics existents a l'actualitat no són capaços d'analitzar aquestes substàncies directament en medi orgànic i requereixen una extracció de l'analit a medi aquós. Aquesta extracció no només allarga i encareix el procés

d'anàlisi, sinó que limita en gran mesura el límit de detecció. En base, doncs, a la generació de noves molècules orgàniques d'estructura cada cop més complexa, ha aparegut la necessitat de desenvolupar detectors analítics compatibles amb medis orgànics. Una possible solució a aquest problema és el desenvolupament de biosensors enzimàtics amperomètrics emprant els composts desenvolupats al present treball, de manera que l'enzim realitzarà el reconeixement selectiu originant-se una resposta amperomètrica que és ràpida i altament sensible.

Tradicionalment, però, els mètodes enzimàtics convencionals han estat portats a terme en medis aquosos tamponats a un pH considerat òptim per a l'activitat enzimàtica. Això és degut a la idea preconcebuda que els enzims mantenen una activitat òptima gràcies al medi aquós, que manté la conformació catalíticament activa de l'enzim. Però s'ha demostrat que els enzims poden mantenir la seva activitat en medis no aquosos, ja que en molts casos, tot i treballar en medis aquosos dins de les cèl·lules, aquests es troben immobilitzats en membranes que els proporcionen un entorn hidrofòbic. Però no només aquests enzims mantenen la seva activitat catalítica en medis no aquosos, sinó que enzims que normalment es troben al citoplasma de la cèl·lula també poden mantenir la seva activitat catalítica. Per exemple, Kazandjian, Dordick i Klibanov<sup>185</sup> demostraren que un sistema bienzimàtic format per una peroxidasa i una oxidasa immobilitzades per adsorció sobre un suport sòlid format per pols de vidre, funciona dins de medis no aquosos de forma comparable a la resposta obtinguda en un medi aquós tamponat a pH=7.0. Una mica més endavant, el 1988<sup>188</sup>, aquest mateix grup publica un article on es demostra, a partir de l'estudi de l'activitat catalítica de la subtilisina i de l' $\alpha$ -quimiotripsina, que hi ha una certa correlació entre la hidrofobicitat del solvent orgànic emprat i l'activitat enzimàtica manifestada, trobant-se que els solvents més hidrofòbics eren els que permetien una major activitat enzimàtica. A més, mostren com, en passar de medi aquós a dissolvents orgànics, es pot invertir l'especificitat dels enzims vers els inhibidors competitiu, així com l'augment de l'estabilitat tèrmica dels mateixos.

Per tal de poder donar una explicació a aquest fenomen cal tenir presents certs coneixements bàsics sobre l'estructura dels enzims<sup>189</sup>. Un enzim és una cadena d'aminoàcids. Aquesta cadena rep el nom d'estructura primària. Les interaccions entre els residus i grups funcionals d'aquests aminoàcids generen un primer plegament anomenat estructura secundària. Quan l'enzim es troba en medi aquós, s'origina un altre plegament generant l'estructura terciària de la proteïna. Aquest plegament s'origina per interaccions hidrofòbiques o hidrofíliques entre residus dels aminoàcids i els grups funcionals amb càrrega elèctrica amb el solvent, que normalment és aigua. En passar d'aigua a un medi orgànic, tant l'estructura terciària com la secundària poden ser distorsionades, ja que les interaccions responsables d'aquestes estructures es veurien modificades per inducció del solvent.

L'aigua és, doncs, essencial per mantenir l'activitat catalítica de l'enzim, per mantenir els enllaços no covalents i els ponts d'hidrogen dins de l'estructura terciària de l'enzim, i entre el centre actiu de l'enzim i el substrat. Quan es canvia el medi aquós per l'orgànic, cal que l'enzim estigui envoltat per una capa d'aigua per mantenir la seva estructura terciària intacta. Estudis realitzats per

determinar l'activitat dels enzims en medis no aquosos mostren que l'activitat de l'enzim no és proporcional a la concentració d'aigua dins del solvent orgànic a partir de certa concentració, sinó que ho és a la quantitat d'aigua que pot interaccionar amb la proteïna<sup>188</sup>. En aquest cas es parla de clústers d'aigua, ja que no cal una capa d'aigua que envolti tot l'enzim, només calen unes poques molècules al voltant dels grups carregats i dels grups polars que es troben a la capa externa de l'enzim, proporcionant així un microentorn humit a les regions on tenen lloc les reaccions catalítiques. De fet, s'han fet estudis basats en la polaritzabilitat dielèctrica d'una proteïna hidratada, concretament del lisozim, per determinar l'existència de molècules d'aigua unides mitjançant ponts d'hidrogen a l'enzim, les quals permeten mantenir la seva estructura terciària, i per tant la seva activitat catalítica, fins i tot en condicions d'absència d'aigua, cosa que demostra l'existència d'aquests clústers d'aigua<sup>190</sup>. El 1990 es va publicar un dels primers articles que fa una descripció de la interacció entre dues proteïnes en medis orgànics pobres en aigua<sup>191</sup>. L'estudi es basa en la modificació química de l'enzim incorporant-li una molècula orgànica de dimensions variables. Com més gran és aquesta molècula, més es dissol l'enzim en el medi orgànic, però al mateix temps disminueix la quantitat d'aigua que queda unida a l'enzim, la qual cosa assegura una certa flexibilitat del mateix alhora que li permet mantenir la seva activitat catalítica.

Cal tenir en compte, però, que no tots els solvents orgànics es comporten de la mateixa manera, atès que aquests poden presentar característiques molt diferents entre si. Quan es parla de catàlisi enzimàtica en medis orgànics, un dels paràmetres més importants a tenir en compte per poder predir la compatibilitat entre l'enzim i el solvent és el logaritme del coeficient de partició,  $\log P$ , que es pot entendre com una mesura de la polaritat del dissolvent, o també com una mesura de la seva hidrofobicitat<sup>192</sup>. S'han fet estudis on es mostra que en solvents amb  $\log P < 2$ , que correspon als hidrofílics, la biocatàlisi és baixa, en solvents amb  $\log P$  entre 2 i 4, que són els moderadament polars, la biocatàlisi pot variar d'un solvent a l'altre, i en solvents amb  $\log P > 4$ , que són els més apolars, és a dir, els més hidrofòbics, l'activitat biocatalítica acostuma a ser elevada. Aquest fenomen s'explica tenint en compte que els solvents més polars són més miscibles amb aigua i, per tant, tenen més capacitat d'extreure les molècules d'aigua essencials per mantenir l'estructura terciària de la proteïna<sup>193,194</sup>. Per tant, a l'hora de dissenyar una anàlisi enzimàtica en medi orgànic, la selecció del solvent és un pas molt important. El 1989, Lyu i Dordick són uns dels primers a desenvolupar un estudi cinètic per calcular les alteracions cinètiques induïdes pel solvent sobre l'activitat enzimàtica. Per fer-ho, estudien els paràmetres cinètics d'una peroxidasa en diferents medis orgànics<sup>195</sup>. Més endavant, es van proposar criteris per seleccionar un medi orgànic adequat per treballar amb enzims<sup>196</sup>. Els aspectes més importants a tenir en compte en la selecció són la solubilitat dels reactius, l'estabilitat de l'enzim en el medi en qüestió, la seva toxicitat i la seva inflamabilitat. A més és molt important que l'enzim no requereixi cofactor, ja que aquests acostumen a ser insolubles en els solvents orgànics, tot i que si es treballa amb l'enzim immobilitzat, aquest aspecte deixa de ser un inconvenient, ja que el cofactor, eventualment, es pot immobilitzar junt amb l'enzim. A part d'aquests aspectes i del  $\log P$ ,

també cal tenir en compte la influència del pH sobre l'activitat catalítica de l'enzim. En medi aquós, l'activitat enzimàtica es veu fortament influïda pel pH del medi, ja que segons el pH hi haurà certs grups de la proteïna que s'ionitzaran o es protonaran, de manera que es modificarà la seva estructura terciària, la qual és deguda, entre d'altres coses, a les interaccions entre grups carregats de la proteïna. En passar a un medi no aquós, aquest fenomen desapareix, però l'enzim té capacitat de “recordar” el pH de la darrera solució aquosa en la qual ha estat dissolt, atès que en precipitar els grups carregats es mantenen intactes. Per tant, convé dissoldre l'enzim en un medi aquós de pH adequat perquè l'enzim adopti la seva conformació catalíticament activa abans d'introduir-lo al medi orgànic.

S'han estudiat amb profunditat els paràmetres cinètics i termodinàmics de les reaccions catalitzades per un enzim en medi no aquós, i s'ha comprovat amb una elevada rigurositat la possibilitat de treballar amb aquestes proteïnes en medi no aquós, tant pel seu ús en síntesi<sup>197</sup>, com per la seva utilització en la confecció de biosensors<sup>198-200</sup>. En la majoria de casos, fins al moment, aquest estudis s'han portat a terme amb l'enzim lliure en el medi o immobilitzat en suports com l'alúmina, o sobre un elèctrode de carboni vitrificat, tot i que hi ha hagut alguns autors que han desenvolupat biosensors basats en biocompòsits<sup>95</sup>. En el present treball, es desenvoluparan transductors basats en compòsits per la seva posterior aplicació en la construcció de biosensors enzimàtics per medis no aquosos.

#### **1.4.1. Avantatges i inconvenients de l'anàlisi enzimàtica en medis no aquosos**

Quan un químic analític s'enfronta a una mostra qualsevol, el primer pas del procés analític, normalment és la dissolució de la mostra en un medi adequat. Tradicionalment, aquest medi ha estat l'aigua, tot i que en certes ocasions també s'han emprat dissolvents orgànics. El dissolvent en el qual es farà l'anàlisi, doncs, depèn del tipus de substància que calgui dissoldre. Actualment, donat el creixent nombre de molècules orgàniques d'estructura complexa i amb una elevada hidrofobicitat, els dissolvents orgànics estan esdevenint un medi cada cop més freqüent per portar a terme les esmentades anàlisis, ja que algunes d'aquestes substàncies són força insolubles en medis aquosos. Per tant, la utilització de medis orgànics pot permetre una major dissolució de l'analit en qüestió, amb una millora del límit de detecció, així com també una millora de la sensibilitat de les anàlisis efectuades, i, fins i tot, si el dissolvent orgànic és insoluble en medi no aquós, pot fer possible la separació de l'analit de certes substàncies que podrien interferir en la seva detecció, degut a una menor solubilitat d'aquestes substàncies en el medi escollit<sup>201</sup>.

El present treball té com a objectiu el desenvolupament de materials sensors per la seva aplicació en el desenvolupament d'elèctrodes amperomètrics compatibles amb medis no aquosos, amb la finalitat d'aplicar-los posteriorment en la fabricació de biosensors enzimàtics. Per tant, cal destacar els avantatges que comporta fer mesures amperomètriques en medis no aquosos quan s'empra un enzim com a element de reconeixement selectiu<sup>202</sup>.

El primer avantatge és, sense dubte, el fet d'aconseguir una catàlisi més eficient de substrats poc solubles en aigua, o en cas que l'analit sigui parcialment o totalment hidrofòbic, aconseguir una major dissolució de l'analit al medi. A més, s'amplia el camp de substàncies que es poden analitzar amb biosensors, i, a més a més, es poden provocar canvis en l'especificitat de l'enzim respecte el substrat, generant així noves reaccions biocatalítiques<sup>201</sup>. Aquests canvis es deuen a la diferència entre l'energia d'enllaç entre el substrat i l'enzim en l'aigua respecte a la que tenen en un dissolvent orgànic; és a dir, es modifiquen els paràmetres termodinàmics en aquestes reaccions. Un exemple d'aquests canvis en l'especificitat induïts pel dissolvent es troba en el cas de la reacció de transesterificació entre l'éster d'etil *N*-acetil-L-fenilalanina i alcohols primaris catalitzada per l' $\alpha$ -quimiotripsina. Dels experiments efectuats per A. Zaks i A. M. Klibanov<sup>203</sup>, es pot observar com s'aconsegueix una major especificitat de l'enzim respecte el substrat més hidrofílic en la seva transesterificació, degut al fet que la força promotora de la unió enzim-substrat en aigua és deguda a interaccions hidrofòbiques, les quals desapareixen quan es passa del medi aquós al medi orgànic, o, dit d'una altra manera, si l'activitat catalítica es defineix com el quocient entre la constant catalítica ( $K_{cat}$ ) i la constant de Michaelis-Menten ( $K_m$ ), en dissolvents orgànics pot augmentar la  $K_m$  de manera que disminueixi l'eficiència catalítica pel substrat en qüestió, i d'aquí que s'inverteixi l'especificitat de l'enzim per un tipus de substrat concret. Un altre exemple d'aquest fenomen de modificació de la reactivitat de l'enzim el trobem en el cas de la glucosa oxidasa en diferents solvents: acetonitril, acetona, 2-butanol i tetrahidrofurà (amb un 10% d'aigua en cada cas)<sup>204</sup>. En el cas de l'oxidació regioselectiva de fenols en cloroform emprant una polifenol-oxidasa<sup>205</sup>, aquesta regioselectivitat s'aconsegueix degut al fet que en medi orgànic les *o*-quinones no tendeixen a polimeritzar, mentre que en medi aquós tendeixen a formar pigments poliaromàtics que desactiven l'enzim.

Per una altra banda, en canviar de solvent, es pot aconseguir reduir el nombre de reaccions indesitjades i també la inhibició de l'enzim per part del producte o dels reactius. En alguns casos també es pot augmentar l'estabilitat tèrmica dels enzims degut a la pèrdua de flexibilitat de la seva estructura proteica en passar d'un medi aquós a un medi orgànic, la qual cosa dificulta la seva desnaturalització per un augment de la temperatura<sup>206</sup>. A més, fa possible procediments d'immobilització de l'enzim en la superfície del sensor més simples, generant biosensors més estables degut a la poca solubilitat d'aquestes proteïnes als dissolvents orgànics. En el cas que l'enzim es posés dins del medi<sup>207</sup> (no adsorbit sobre la superfície de cap transductor), la seva recuperació seria més fàcil. A més, s'aconsegueix eliminar la contaminació microbiana.

Però, evidentment, la utilització de dissolvents orgànics com a medis analítics comporten també tota una sèrie de desavantatges, a part del fet de ser més contaminants i tòxics que l'aigua. Un desavantatge clar és la seva capacitat per penetrar dins les estructures dels polímers, modificant les seves propietats mecàniques, amb les conseqüents dificultats a l'hora de trobar materials per construir els sensors.

Finalment, des del punt de vista electroquímic, la seva elevada resistència elèctrica provoca caigudes òhmiques elevades que distorsionen el valor del potencial aplicat. Una solució que s'ha proposat a aquest problema és la utilització de microelèctrodes<sup>185,208,209</sup>, ja que això permet treballar amb intensitats molt menors (iR). Aquest problema també es pot solucionar emprant concentracions de sal inert prou elevades com per fer que el medi sigui més conductor, que és l'opció que s'ha escollit a l'hora de dur a terme el present treball.

#### 1.4.2. Aplicacions actuals i possibles aplicacions per un futur

En l'actualitat, els sistemes enzimàtics en medi no aquós han trobat un ampli camp d'aplicació en la indústria farmacèutica, en l'anàlisi d'aliments, monitorització ambiental, aplicacions clíniques, indústria petroquímica i aplicacions militars, entre d'altres.

Molts dels productes orgànics d'interès industrial són poc solubles en aigua. Per un altre costat, moltes mostres de les indústries farmacèutiques, petroquímiques, de producció d'aliments o cosmètiques, requereixen pretractaments complexos abans de poder portar a terme l'anàlisi en medi aquós. Aquests pretractaments podrien ser innecessaris si s'empen sensors compatibles amb el medi orgànic. Es poden trobar aplicacions, doncs, molt diverses. Per exemple, dins del camp de l'alimentació s'han desenvolupat sistemes d'anàlisi per injecció en flux (FIA) per detectar fenols en olis d'oliva, utilitzant un elèctrode de tirosinasa<sup>210</sup>. Aquest sistema permet mantenir un control rigorós de la qualitat dels olis, control que també és possible dur-lo a terme seguint la quantitat de peròxids que es generen quan els olis es fan malbé, emprant també elèctrodes de peroxidasa de rave picant en medi de cloroform i hexà<sup>211</sup>. En general, és possible controlar l'estat dels aliments seguint la producció de substàncies produïdes en processos de fermentació. També s'han fet estudis de l'activitat enzimàtica en medis orgànics, no amb finalitats analítiques, sinó per generar un producte concret, com és el cas de D. Yang *et al.*, que van optimitzar un reactor basat en un rebliment de lipasa immobilitzada en DEAE-Sephadex A50<sup>212</sup>, tot emprant com a medi orgànic *n*-hexà o isooctà (sent aquest darrer el que permetia una major activitat enzimàtica) per portar a terme la hidròlisi en continu d'olis d'oliva.

També s'ha portat a terme la detecció de colesterol en mantegues i margarines emprant un sistema FIA basat en un sensor de colesterol oxidasa en una mescla hexà al 5% en cloroform amb detecció fosforimètrica<sup>213</sup> o en una mescla de cloroform/hexà 1:1 amb detecció amperomètrica<sup>214</sup>. De vegades cal detectar productes òpticament actius, cosa que es pot aconseguir en medis orgànics aprofitant l'estereoespecificitat que mostren alguns enzims en aquests medis. Inclús s'ha realitzat el control de la concentració de substàncies antioxidants que s'afegeixen als aliments<sup>215</sup>.

A la indústria farmacèutica també s'han trobat aplicacions dels biosensors, com en la detecció d'antisèptics de tipus fenòlic i peròxid en mostres d'antiinfectants, portada a terme amb un sistema FIA basat en un elèctrode bienzimàtic de tirosinassa i peroxidasa<sup>216</sup>.



Dins del camp de la indústria petroquímica, s'han monitoritzat alcohols secundaris en mostres de cru de petroli, emprant un elèctrode amperomètric de carboni vitrificat amb alcohol deshidrogenasa immobilitzada a la seva superfície mitjançant el polímer Eastman-AQ (àcid polièstersulfònic)<sup>217</sup>. En general, aquest és un camp potencial d'aplicació d'aquest tipus de biosensors ja que el metà, l'etanol, els aldehids i els èsters són possibles analits detectables amb assajos enzimàtics en medis orgànics.

Pel que fa al camp medioambiental, degut a la nova normativa sobre els residus industrials i els productes químics emprats en l'agricultura, cal un control sobre la concentració d'aquests tipus de contaminants en aigües dels rius. És possible, per exemple, detectar pesticides biodegradables, o inclús pesticides no biodegradables per inhibició enzimàtica, com la detecció de tiourea amb un elèctrode de peroxidasa en acetonitril, metanol o acetona<sup>218</sup>, o la detecció de tiourea, 2-mercaptoetanol o àcid benzoic emprant un biosensor de tirosinasa en cloroform, acetat d'etil, clorobenzè i 1,2-diclorobenzè<sup>219</sup>. Un altre exemple és la determinació de *p*-cresol en aigües residuals, feta en cloroform amb un biosensor enzimàtic de tirosinasa<sup>220</sup>. També s'han descrit biosensors amb tirosinasa immobilitzada en un polímer redox basat en un complex d'osmi, per a detectar azides, que es comporten com potents tòxics que s'incorporen a l'organisme mitjançant la respiració<sup>221</sup> i que són inhibidors d'aquest enzim. Un altre exemple és el biosensor de tirosinasa per a detectar amperomètricament el fenol, compost molt tòxic que afecta especialment als òrgans urinogenitals, però que pot ser un substrat per a la tirosinasa, en mostres provinents d'abocaments d'olis industrials a les aigües dels llacs i dels rius, tot i que l'anàlisi es porta a terme en medi aquós<sup>222</sup>. El 1995, però, M. R. Smyth *et al.*, van desenvolupar un biosensor de tirosinasa per a detectar fenol capaç d'operar en medi orgànic, concretament en acetonitril, acetona o tetrahidrofurà, immobilitzant l'enzim en una matriu formada pel polímer d'àcid polièstersulfònic (Eastman-AQ) que es diposita sobre un elèctrode de carboni vitrificat<sup>223</sup>. També s'han desenvolupat sensors en medi no aquós per detectar diferents tipus d'insecticides, com el desenvolupat per D.C. Coomber *et al.*<sup>224</sup>, que mitjançant un elèctrode de carboni vitrificat en acetonitril detecten insecticides de tipus piretroide.

Els biosensors enzimàtics també es poden aplicar en la detecció d'aigua en solvents orgànics<sup>35,225</sup>, sistema que es basa en la gran influència que tenen nivells baixos d'aigua sobre la velocitat de les reaccions biocatalítiques en medi no aquós, de manera que, mantenint una concentració de substrat constatat en el medi, es poden fer aquestes mesures. Aquesta possibilitat podria suposar una alternativa al mètode de Karl-Fischer, el qual requereix un equip especial i unes condicions molt estrictes donada la sensibilitat a la humitat ambiental dels reactius emprats. Aquest mètode també es pot aplicar al control de qualitat dels aliments, ja que el seu grau d'humitat pot ser significatiu de les condicions en les quals han estat emmagatzemats i del seu estat.

Per últim, es poden esmentar algunes aplicacions en el camp de la defensa per a detectar certes substàncies que presentin una elevada solubilitat en solvents orgànics. També existeixen aplicacions en l'àmbit clínic, com la monitorització del colesterol o la bilirubina.

De cara a futures aplicacions, és factible incorporar aquests biosensors analitzadors de flux continu per a portar a terme una monitorització a temps real de certs paràmetres químics, així com també analitzadors de vapors orgànics confeccionats sobre un suport de fibra de carboni<sup>226</sup>, o com a detectors en sistemes de cromatografia líquida, ja que són sistemes de baix cost, amb una elevada sensibilitat i que eliminen la necessitat d'un tractament post-columna, com és el cas de la detecció de compostos fenòlics emprant un sensor de tirosinasa<sup>227</sup>, o el cas del detector electroquímic post-columna basat en un biosensor de 3 $\alpha$ -hidroxiesteroide deshidrogenassa i el seu cofactor NAD<sup>+228</sup>. També s'han començat a fer aplicacions amb biosensors basats en anticossos<sup>229,230</sup>. Per un altre costat, s'ha comprovat que cèl·lules enteres també són capaces de sobreviure en medis no aquosos, com el cas del llevat *Pichia pastoris*, que s'ha comprovat que pot oxidar alcohol benzílic, en hexà amb un 3% de fase aquosa<sup>231</sup>.

Aquest, és, per tant, un camp obert a una gran diversitat d'aplicacions analítiques que poden permetre l'obtenció de mètodes simples, robusts, sensibles i ràpids i que es podrien arribar a considerar com a alternatives a alguns dels mètodes analítics actuals.

## 1.5. Objectius del present treball

Tal com s'ha vist en aquest capítol, els compòsits conductors rígids resulten una bona alternativa per la construcció de sensors modificats, tant químicament com biològicament. Aquests materials, tot i que relativament nous, es troben entre els més emprats en la construcció de sensors electroquímics. En el present treball s'ha optat per compòsits de dispersió en comptes dels de consolidació (com els basats en Tefló o Kel-F) ja que els primers, per la seva forma de preparació, tenen l'avantatge potencial que poden ser emmotllats per assolir formes i mides molt diverses. Així per exemple, els compòsits dispersius es poden emprar com a tintes, per ser aplicats en tècniques serigràfiques de fabricació massiva de sensors, o es poden introduir en petites cavitats per tal de construir microelèctrodes. Aquest darrer exemple s'ha il·lustrat experimentalment al present treball.

[a] Tot i que algun d'aquests compòsits ha mostrat bona estabilitat en solvents orgànics, tals com els compòsits de Tefló o Kel-F, la majoria pateixen modificacions irreversibles i perden el senyal en realitzar experiments en medis no aquosos. Donada la importància creixent de solvents orgànics com a medis analítics, així com els avantatges de construcció, cost, robustesa i renovació de la superfície dels compòsits, en el present treball es desenvoluparan nous compòsits conductors rígids basats en diferents tipus de resines i s'estudiarà la seva compatibilitat amb solvents no aquosos sovint emprats com a medis analítics. L'objectiu genèric d'aquest estudi és establir un mapa de compatibilitats compòsit-solvent de manera que serveixi de guia per treballs futurs d'aplicació en la construcció de sensors i biosensors per medis no aquosos.

[b] Per altra banda, aquests compòsits són materials complexos, de manera que el mecanisme de transferència electrònica no està clar. Es creu que el seu comportament electroquímic és similar a

l'obtingut amb un feix de microelèctrodes. En el present treball s'intentaran caracteritzar aquests materials des del punt de vista electroquímic i estructural, per tal d'obtenir informació d'on es produeix la transferència electrònica a la superfície del compost. Dit d'una altra manera, s'intentarà demostrar el seu comportament de feix de microelèctrodes. Aquests estudis es realitzaran mitjançant tècniques electroquímiques, com voltamperometria cíclica i cronoamperometria, i l'obtenció d'imatges per microscòpia electrònica i microscòpia electroquímica.

[c] Un cop desenvolupats i caracteritzats, aquests composts s'utilitzaran en el desenvolupament de microelèctrodes. L'objectiu d'aquesta part del treball és demostrar la viabilitat de la construcció de microelèctrodes basats en composts conductors rígids, que permetran l'aplicació d'aquests materials a medis altament hidrofòbics on la majoria d'electròlits suport presenten extremadament baixa solubilitat, o bé l'aplicació d'aquests materials en mostres petites, com és el cas de l'anàlisi clínica i en altres camps en els que es requereixi la utilització de microelèctrodes.

[d] També es comprovarà si el comportament de feix d'ultramicroelèctrodes s'estén a dimensions microscòpiques del compost, o si bé es perd en disminuir excessivament el diàmetre del compost. Aquest estudi es realitzarà aplicant les tècniques emprades per la caracterització dels composts en forma de macrosensors, excepte pel que fa a la microscòpia electroquímica, degut a problemes tècnics, tal com s'explicarà al capítol 7 d'aquesta tesis.

[e] Per últim, es realitzarà un exemple d'aplicació d'un d'aquests composts en la construcció d'un biosensor per medis no aquosos. L'objectiu d'aquests experiments serà simplement mostrar la viabilitat d'immobilitzar enzims en aquests materials, així com la possibilitat d'emprar enzims com a modificadors de sensors per medis no aquosos. Les condicions experimentals no s'optimitzaran, ja que el desenvolupament, optimització i aplicació de biosensors en medis no aquosos basats en els materials desenvolupats en el present treball es realitzarà en treballs futurs.

## 1.6. Bibliografia

1. Puig-Lleixà, C.; Ramírez-García, S.; Jiménez, C.; Bartrolí, J.; *Anal. Chim. Acta*, 386 (1999) 13-19
2. Alegret, S.; Martínez-Fàbregas, E.; *Biosensors*; 4 (1989), 287-297
3. Valdés, F.; Perezgasca, F.; Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; *Sens. Actuat. B.*; 15-16 (1993) 214-217
4. Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S.; *Trends Anal. Chem.*; 15 (1996), 296-304
5. Matthews, F. L.; Rawlings, R. D.; "Composite materials: Engineering and science"; Chapman & Hall, 1994, pg. 1-24
6. Caudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*; 54(1982), 2532
7. Nacamulli, L.; Gileadi, J.; *J. Appl. Electrochem.*; 12 (1982) 73
8. Caudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*; 54 (1982) 2532-2535

9. Alegret, S.; *Analyst*; 121 (1996) 1751-1758
10. Kalcher, K.; Kauffman, J.-M.; Wang, J.; Svancara, I.; Vytras, K.; Neuhold, C.; Yang, Z.; *Electroanalysis*; 7 (1995) 5-21
11. Puig, D.; Ruzgas, T.; Emméus, J.; Gorton, L.; Marko-Varga, G.; Barceló, D.; *Electroanalysis*; 8 (1996) 885-890
12. Céspedes, F.; Alegret, S.; *TrAC*, 19 (2000) 276-285
13. Stará, V.; Kopanica, M.; *Electroanalysis*; 1 (1989) 251-256
14. Matthews, F. L.; Rawlings, R. D.; "Composite materials: Engineering and science"; Chapman & Hall, 1994, pg. 169-201
15. Adams, R. N.; *Anal. Chem.*; 30 (1958) 1576
16. Gaylor, V. F.; Conrad, A. L.; Landerl, J. H.; *Anal. Chem.*; 29 (1957) 224-228
17. Marcoux, L. S.; Prater, K. B.; Prater, B. G.; Adams, R. N.; *Anal. Chem.*; 37 (1965) 1446-
18. Kissinger, P. T.; Refshauge, C.; Dreiling, R.; Adams, R. N.; *Anal. Letters*; 6 (1973) 465-477
19. Olson, C.; Adams, R. N.; *Anal. Chim. Acta*, 29 (1963) 358
20. Lindquist, J.; *J. Electroanal. Chem.*; 52 (1974) 37
21. Walkins, B. F.; Sehling, R. J.; Kariv, E.; Miller, L. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; 97 (1975) 3549
22. Korfhage, K. M.; Ravichandran, K.; Baldwin, R. A.; *Anal. Chem.*; 56 (1984) 1514-1517
23. Santos, L. M.; Baldwin, R. A.; *Anal. Chem.*; 58 (1986) 848-852
24. Stará, V.; Kopanica, M.; *Electroanal.*; 1 (1989) 251-256
25. Gun, G.; Tsionsky, M.; Lev, O.; *Anal. Chim. Acta*; 294 (1994) 261-270
26. Kutner, W.; *J. Electroanal. Chem.*; 259 (1988) 99-111
27. Taliene, V. R.; Ruzgas, T.; Razumas, V.; Kulys, J.; *J. Electroanal. Chem.*; 372 (1994) 85-89
28. Wang, J.; Taha, Z.; *Anal. Chem.*; 62 (1990) 1413-1416
29. Leech, D.; Wang, J.; Smyth, M. R.; *Electroanalysis*; 3 (1991) 37-42
30. Mannino, S.; Cosio, M. S.; Ratti, S.; *Electroanalysis*; 5 (1993) 145-148
31. Chen, Q.; Wang, J.; Rayson, G.; Tian, B.; Lin, Y.; *Anal. Chem.*; 65 (1993) 251-254
32. Wang, J.; Naser, N.; Angnes, L.; Wu, H.; Chen, L.; *Anal. Chem.*; 64 (1992) 1285-12288
33. Wang, J.; Martínez, T.; Yaniv, D. R.; McCormick, L.; *J. Electroanal. Chem.*; 286 (1990) 265-272
34. Wang, J.; Freiha, B.; Naser, N.; González-Romero, E.; *Anal. Chim. Acta*; 254 (1991) 81-88
35. Mannino, S.; Cosio, M. S.; Wang, J.; *Analyst*; 119 (1994) 2001-2003
36. Taliene, V. R.; Ruzgas, T.; Razumas, V.; Kulys, J.; *J. Electroanal. Chem.*; 372 (1994) 85-89
37. Kissinger, P. T.; Refshauge, C.; Dreiling, R.; Adams, R. N.; *Anal. Letters*; 6 (1973) 465-477
38. Wang, J.; Martínez, T.; Yaniv, D. R.; McCormick, L.; *J. Electroanal. Chem.*; 286 (1990) 265-272
39. Jacobs, E. S.; *Anal. Chem.*; 13 (1963) 2112-
40. Monien, H.; Zinke, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*; 240 (1968) 32
41. Adams, R. N.; *Rev. Polarog.* 11 (1963) 71
42. Brainina, Kh. Z.; Ahspur, V. V.; *Zavod. Lab.*; 45 (1979) 10

43. Brainina, Kh. Z.; Vydrevich, M. B.; *J. Electroanal. Chem.*; 121 (1981) 1
44. Kalcher, K.; *Electroanalysis*, 2 (1990) 419
45. Ulakhovich, N. A.; Medyantseva, E. P.; Budnikov, Zh.; *Anal. Khim.*; 48 (1993) 980
46. Kuwana, T.; Frech, W. G.; *Anal. Chem.*; 36 (1964) 241
47. Kalcher, K.; Kauffmann, J.-M.; Wang, J.; Švancara, I.; Vytřas, K.; Neuhold, C.; Yang, Z.; *Electroanalysis*, 7 (1995) 5-21
48. Gorton, L.; *Electroanalysis*; 7 (1995) 23-45
49. Pastor, T. J.; Vajgand, V. J.; Simonovic, Z.; Szepesváry, E.; *Anal. Chim. Acta*; 98 (1978) 233
50. Midgley, D.; Mulcahy, D. E.; *Ion-Sel. Electrode Rev.*; 5 (1983) 165
51. Egashira, N.; Kondoh, N.; Kurauchi, Y., Ohga, K.; *Denki Kagaku*; 60 (1992) 1148
52. Pungor, E.; Szepesváry, E.; *Anal. Chim. Acta*, 43 (1968) 289-296
53. Nagy, G.; Feher, Zs.; Pungor, E.; *Anal. Chim. Acta*, 52 (1970) 47-54
54. Anderson, J. E.; Tallman, D. E.; *Anal. Chem.*; 48 (1976) 209-212
55. Wang, J; *Anal. Chem.*; 53 (1981) 2280-2283
56. Falat, L.; Cheng, H.-Y.; *Anal. Chem.*; 54 (1982) 2108-2111
57. Henriques, H. P.; Fogg, A. G.; *Analyst*; 109 (1984) 1195-1199
58. Engstrom, R. C.; Weber, M.; Werth, J.; *Anal. Chem.*; 57 (1985) 933-936
59. Engstrom, R. C.; Johnson, K. W.; DesJarlais, S.; *Anal. Chem.*; 59 (1987) 670-673
60. Lipka, S. M.; Cahen, G. L.; Stoner, G. E.; Scribner, Jr.; Gileadi, E.; *J. Electrochem. Soc.*; 135 (1988) 368-372
61. Wang, J; Golden, T.; Varughese, K.; El-Rayes, I.; *Anal. Chem.*; 61 (1989) 508-512
62. Wang, J.; Varughese, K.; *Anal. Chem.*; 62 (1990) 318-320
63. Leech, D.; Wang, J.; Smyth, M. R.; *Analyst*; 115 (1990) 1447-1450
64. Skladal, P.; Mascini, M.; *Biosens. Bioelectr.*; 7 (1992) 335-343
65. Liberti, A.; Morgia, C.; Mascini, M.; *Anal. Chim. Acta*; 173 (1985) 157-164
66. Shaw, B. R.; Creasy, K. E.; *J. Electroanal. Chem.*; 243 (1988) 209-217
67. Wang, J; González-Romero, E.; Ozsoz, M.; *Electroanalysis*; 4 (1992) 539-544
68. Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta*; 284 (1993) 21-26
69. Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Bartrolí, J.; Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta*; 273 (1993) 409-417
70. Machado, A. A. S. C.; *Analyst*; 119 (1994) 2263-2274
71. Wang, J; Chen, Q.; *Electroanalysis*; 6 (1994) 850-854
72. Cox, J. A.; Lewinski, K.; *Electroanalysis*; 6 (1994) 976-981
73. Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S.; *Electroanalysis*; 6 (1994) 759-763
74. Martorell, D.; Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta*; 290 (1994) 343-348
75. Wang, J.; Fang, L.; López, D.; *Analyst*, 119 (1994) 455-458

76. Céspedes, F.; Valero, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Bartrolí, J.; Alegret, S.; *Analyst*; 120 (1995) 2255-2258
77. Zulfikar; Hibbert, Z. D. B.; Alexander, P. W.; *Electroanalysis*; 7 (1995) 722-725
78. Önerfjord, P.; Emnéus, J.; Marko-Varga, G.; Gorton, L.; Ortega, F.; Domínguez, E.; *Biosens. Bioelectr.*; 10 (1995) 607-619
79. Marko-Varga, G.; Emnéus, J.; Gorton, L.; Ruzgas, T.; *TrAC*; 14 (1995) 319-328
80. Lutz, E. S. M.; Domínguez, E.; *Electroanalysis*; 8 (1996) 117-123
81. Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; del Valle, M.; *Sens. Materials*; 8 (1996) 147-153
82. Kröger, S.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chim. Acta*; 347 (1997) 9-18
83. Cassagnol, C.; Cavarero, M.; Boudet, A.; Ricard, A.; *Polymer*; 40 (1999) 1139-1151
84. Hirano, S.; Kishimoto, A.; Miyayama, M.; *J. Europ. Ceramic Soc.*; 19 (1999) 2087-2095
85. O'Hare, D.; Macpherson, J. V.; Willows, A.; *Electrochem. Commun.*; 4 (2002) 245-250
86. Klatt, L. N.; Connell, D. R.; Adams, R. E.; Honigberg, I. L.; Price, J. C.; *Anal. Chem.*; 47 (1975) 2470-2472
87. Shah, M. H.; Honigberg, I. L.; *Anal. Letters*, 16 (1983) 1149-1163
88. Sleszynski, N.; Osteryoung, J.; *Anal. Chem.*; 56 (1984) 130-135
89. Wang, J.; Reviejo, A. J.; Angnes, L.; *Electroanalysis*; 5 (1993) 575-579
90. Fernández, C.; Reviejo, A. J.; Pingarrón, J. M.; *Anal. Chim. Acta*; 305 (1995) 192-199
91. Fernández, C.; Reviejo, A. J.; Pingarrón, J. M.; *Anal. Chim. Acta*; 305 (1995) 192-199
92. Fernández, C.; Reviejo, A. J.; Pingarrón, J. M.; *Anal. Chim. Acta*; 314 (1995) 12-22
93. Fernández, C.; Reviejo, A. J.; Polo, L. M.; Pingarrón, J. M.; *Talanta*; 43 (1996) 1341-1348
94. Puig, D.; Ruzgas, T.; Emnéus, J.; Gorton, L.; Marko-Varga, G.; Barceló, C.; *Electroanalysis*; 8 (1996) 885-890
95. Ortiz, G.; González, M. C.; Reviejo, A. J.; Pingarrón, J. M.; *Anal. Chem.*; 69 (1997) 3521-3526
96. Serra, B.; Reviejo, A. J.; Parrado, C.; Pingarrón, J. M.; *Biosens. Bioelectr.*; 14 (1999) 505-513
97. Morales, M. D.; Morante, S.; Escarpa, A.; González, M. C.; Reviejo, A. J.; Pingarrón, J. M.; *Talanta*, 57 (2002) 1189-1198
98. Serra, B.; Jiménez, S.; Mena, M. L.; Reviejo, A. J.; Pingarrón, J. M.; *Biosens. Bioelectr.*; 17 (2002) 217-226
99. Anderson, J. E.; Tallman, D. E.; Chesney, D. J.; Anderson, J. L.; *Anal. Chem.*; 50 (1978) 1051-1055
100. Anderson, J. L.; Chesney, D. J.; *Anal. Chem.*; 52 (1980) 2156-2161
101. Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; Anderson, J. L.; *Anal. Chem.*; 53 (1981) 1809-1813
102. Chesney, D. J.; Anderson, J. L.; Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; *Anal. Chim. Acta*; 124 (1981) 321-331
103. Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; *Anal. Chem.*; 55 (1983) 382-383

104. Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; *Anal. Chem.*; 55 (1983) 1146-1151
105. Anderson, J. L.; Whiten, K. K.; Brewster, J. D.; Ou, T.-Y.; Nonidez, W. K.; *Anal. Chem.*; 57 (1985) 1366-1373
106. Cox, J. A.; Kulkarni, K. R.; *Talanta*; 33 (1986) 911-913
107. Petersen, S. L.; Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; Schulze, R. K.; Evans, J. F.; DesJarlais, S.; Engstrom, R. C.; *Anal. Chem.*; 60 (1988) 2385-2392
108. Petersen, S. L.; Tallman, D. E.; *Journal of Electroanal. Chem.*; 60 (1988) 82-86
109. Petersen, S. L.; Tallman, D. E.; Shepherd, G.; Mackellar, W. J.; *J. Electroanal. Chem.*; 261 (1989) 249-262
110. Petersen, S. L.; Tallman, D. E.; *Anal. Chem.*; 62 (1990) 459-465
111. Wangsa, J.; Danielson, N. D.; *J. Chromatogr.*; 514 (1990) 171-178
112. Armentrout, D. N.; McLean, J. D.; Long, M. W.; *Anal. Chem.*; 51 (1979) 1039-1045
113. McLean, J. D.; *Anal. Chem.*; 54 (1982) 1169-1174
114. Debye, M. P.; Kauffmann, J. M.; Vire, J. C.; Patriarche, G. J.; Debye, B.; Geuskens, G.; *Anal. Letters* 17 (1984) 1391-1403
115. Liberti, A.; Morgia, C.; Mascini, M.; *Anal. Chim. Acta*; 173 (1985) 157-164
116. Nair, J. B.; Munk, M. N.; McLean, J. D.; *J. Chromatogr.*; 416 (1987) 340-346
117. Cataldi, T. R. I.; Centonze, D.; *Anal. Chim. Acta*; 326 (1996) 107-115
118. Cataldi, T. R. I.; Centonze, D.; Casella, I. G.; Desimoni, E.; *J. Chromatogr. A*; 773 (1997) 115-121
119. Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Benito, D.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 444 (1998) 173-186
120. Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 443 (1998) 41-48
121. Ruschau, G. R.; Newnham, R. E.; Smith, B. E.; *Sens. Actuators*; 20 (1989) 269-275
122. Tsionsky, M.; Gun, J.; Glezer, V.; Lev, O.; *Anal. Chem.*; 66 (1994) 1747-1753
123. Tsionsky, M.; Lev, O.; *Anal. Chem.*; 67 (1995) 2409-2414
124. Gun, J.; Tsionsky, M.; Rabinovich, L.; Golan, Y.; Rubinstein, I.; Lev, O.; *J. Electroanal. Chem.*; 395 (1995) 57-66
125. Sampath, S.; Lev, O.; *Anal. Chem.*; 68 (1996) 2015-2021
126. Sampath, S.; Lev, O.; *J. Electroanal. Chem.*; 426 (1997) 131-137
127. Guo, Y.; Guadalupe, A. R.; *Sens. Actuators B*; 46 (1998) 213-219
128. Wang, J.; Park, D. S.; Pamidi, P. V. A.; *J. Electroanal. Chem.*; 434 (1997) 185-189
129. Li, J.; Tan, S. N.; Oh, J. T.; *J. Electroanal. Chem.*; 448 (1998) 69-77
130. Li, J.; Chia, L. S.; Goh, N. K.; Tan, S. N.; *Anal. Chim. Acta*; 362 (1998) 203-211
131. Štulík, K.; Pacáková, V.; Stárková, B.; *J. Chromatogr.*; 213 (1981) 41-46

132. Saurina, J.; Hernández-Cassou, S.; Alegret, S.; Fàbregas, E.; *Biosens. Bioelectr.*; 14 (1999) 211-220
133. Valente, M. A.; Costa, L. C.; Mendiratta, S. K.; Henry, F.; Ramanitra, L.; *Solid State Commun.*; 112 (1999) 67-72
134. Vilčáková, J.; Sáha, P.; Quadrat, O.; *Eurp. Polym. Journal*; 38 (2002) 2343-2347
135. Cataldi, T. R. I.; Centonze, D.; *Anal. Chim. Acta*; 307 (1995) 43-48
136. Wang, J; Naser, N.; *Anal. Chim. Acta*; 316 (1995) 253-259
137. Petit, C.; González-Cortés, A.; Kauffmann, J.-M.; *Talanta*, 42 (1995) 1783-1789
138. Compagnone, D.; Schweicher, P.; Kauffmann, M.-M.; Guilbault, G. G.; *Anal. Letters*; 31 (1998) 1107-1120
139. Chen, P.-W.; Chung, D. D. L.; *Composites. Part B*; 27B (1996) 11-23
140. Doleman, B. J.; Lonergan, M. C.; Severin, E. J.; Vaid, T. P.; Lewis, N. S.; *Anal. Chem.*; 70 (1998) 4177-4190
141. Burl, M. C.; Sisk, B. C.; Vaid, T. P.; Lewis, N. S.; *Sens. Actuators B*; 87 (2002) 130-149
142. Telli, L.; Brahim, B.; Hammouche, A.; *Solid State Ionics*; 128 (2000) 255-259
143. Mascini, M.; Pallozzi, F.; Liberti, A.; *Anal. Chim. Acta*, 64 (1973) 126-131
144. Kauffmann, J.-M.; Linders, C. R.; Patriarce, G. J.; Smyth, M. R.; *Talanta*; 35 (1988) 179-182
145. Shaw, B. R.; Creasy, K. E.; *J. Electroanal. Chem.*; 243 (1988) 209-217
146. Shaw, B. R.; Creasy, K. E.; *Anal. Chem.*; 60 (1988) 1241-1244
147. Park, J.; Shaw, B. R.; *Anal. Chem.*; 61 (1989) 848-852
148. Petersen, S. L.; Tallman, D. E.; Shepherd, G.; Mackellar, W. J.; *J. Electroanal. Chem.*; 261 (1989) 249-262
149. Chitame, C.; Mclachlan, D. S.; *Physica B*; 279 (2000) 69-71
150. Tallman, D. E.; Petersen, S. L.; *Electroanalysis*; 2 (1990) 499-510
151. Tess, M. E.; Cox, J. A.; *J. Pharm. Biomed. Anal.*; 19 (1999) 55-68
152. Alegret, S.; *Analyst*; 121 (1996) 1751-1758
153. Gill, I.; Ballesteros, A.; *TIBTECH*; 18 (2000) 469-479
154. Machado, A. A. S. C.; *Analyst*; 119 (1994) 2263-2274
155. Lingane, P. J.; *Anal. Chem.*; 36 (1964) 1723-1726
156. Ramírez-García, S.; Alegret, S.; Céspedes, F.; Forster, R. J.; *Analyst*; 127 (2002) 1512-1519
157. Ramírez-García, S.; Céspedes, F.; Alegret, S.; *Electroanalysis*; 13 (2001) 529-535
158. Klivanov, A. M.; *Anal. Biochem.*, 93 (1979), 1-25
159. Santandreu, M.; Solé, S.; Alegret, S.; E. Martínez-Fàbregas, In Hock, Barceló, Cammann, Hancar and Turner, Eds, "Biosensors for Environmental Diagnostics", Teubner Stuttgart, Leipzig, 1998, pp. 64-89
160. Scher, H.; Zallen, R.; *J. Chem. Phys.*; 53 (1970) 3759-3761
161. Godovski, D. Y.; Koltypin, E. A.; Volkov, A. V.; Moskvina, M. A.; *Analyst*, 118 (1993) 997-999



162. Mamunya, Y. P.; Davydenko, V. V.; Pissis, P.; Lebedev, E. V.; *Eur. Polym. J.*; 38 (2002) 1887
163. Navaro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 399 (1995) 115-120
164. Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 422 (1997) 91-97
165. Navarro-Laboulais, J.; Vilaplana, J.; López, J.; García-Jareño, J. J.; Benito, D.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 484 (2000) 33-40
166. Lux, F.; *J. Mater. Sci.*; 28 (1993) 285
167. Weber, S. G.; *Anal. Chem.* 61 (1989) 295-302
168. Long, J.; Weber, S. G.; *Anal. Chem.* 60 (1988) 2309-2311
169. Fletcher, S.; Horne, M. D.; *Electrochem. Commun.*; 1 (1999) 502-512
170. Caudill, W. L.; Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* 54 (1982) 2532-2535
171. Phillips, C. G.; *J. Electrochem. Soc.*; 139 (1992) 2222-2230
172. Scharifker, B. R.; *J. Electroanal. Chem.*; 240 (1988) 61-76
173. Szabo, A.; Zwanzig, R.; *J. Electroanal. Chem.*, 314 (1991) 307-311
174. Thormann, W.; van den Bosch, P.; Bond, A. M.; *Anal. Chem.*; 57 (1985) 2764-2770
175. Byfield, M. P.; Abuknesha, R. A.; *Biosens. Bioelectron.*; 9 (1994) 373-400
176. Martínez Fàbregas, E.; tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1989
177. Céspedes, F.; tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1993
178. Turner, A. P. F.; Karube, I.; Wilson, G. S.; "Biosensors. Fundamentals and Applications", Oxford University Press, 1987, capítol 9
179. Harris, D. C.; "Análisis químico cuantitativo", Ed. Grupo Editorial Iberoamericano, 1992
180. Buck, R. P.; Hatfield, W. E.; Umaña, M.; Bowden, E. F.; "Biosensor Technology. Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, Inc., 1990, capítol 2
181. Hanazato, Y.; Nakako, M.; Maeda, M.; Shiono, S.; *Anal. Chim. Acta*, 193 (1987) 78
182. Buck, R. P.; Hatfield, W. E.; Umaña, M.; Bowden, E. F.; "Biosensor Technology. Fundamentals and Applications", Marcel Dekker, Inc., 1990, capítol 20
183. Turner, A. P. F.; Karube, I.; Wilson, G. S.; "Biosensors. Fundamentals and Applications", Oxford University Press, 1987, capítol 28
184. Turner, A. P. F.; Karube, I.; Wilson, G. S.; "Biosensors. Fundamentals and Applications", Oxford University Press, 1987, capítol 29
185. Kazandjian, R. Z.; Dordick, J. S.; Klibanov, A. M.; *Biotechnol. Bioeng.*; 28 (1986), 417-421
186. Habermüller, K.; Mosbach, M.; Schuhmann, W.; *Fresenius J. Anal. Chem.*; 366 (2000) 560-568
187. Clark, L. C.; Lyons, C.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.*; 102 (1962) 29-45
188. A. Zaks, A. M. Klibanov, *J. Biol. Chem.*; 263 (1988) 3194-3201
189. Zubay, G.; "Biochemistry", Wm. C. Brown Publishers, 1983, chapters 3, 4, 8, 9 and 10
190. Bone, S.; Pethig, R.; *J. Mol. Biol.*; 157 (1982) 571-575

191. Gaertner, H. F.; Puigserver, A. J.; *Biotechnol. Bioeng.*; 36 (1990) 601-607
192. Laane, C.; Boeren, S.; Vos, K.; Veeger, C.; *Biotechnol. Bioeng.*; 30 (1987) 81-87
193. Gorman, L. A. S.; Dordick, J. S.; *Biotechnol. Bioeng.*; 39 (1992) 392-397
194. Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; *Anal. Commun.*; 33 (1996) 23H-26H
195. Ryu, K.; Dordick, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.*; 111 (1989) 8026-8027
196. Natarajan, K. R.; *J. Chem. Educ.*; 68 (1991) 13-16
197. Dordick, J. S.; *Biotechnol. Prog.*; 8 (1992) 259-267
198. Campanella, L.; Favero, G.; Sammartino, M. P.; Tomassetti, M.; *Talanta*; 41 (1994) 1015-1023
199. Campanella, L.; Fortuney, A.; Sammartino, M. P.; Tomassetti, M.; *Talanta*; 41 (1994) 1397-1404
200. Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; Lyons, M. E. G.; *Biosens. Bioelectr.*; 12 (1997) 53-75
201. Saini, S.; Hall, G. F.; Downs, M. E. A.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chim. Acta*; 249 (1991) 1-15
202. Díaz-García, M. E.; Valencia-González, M. J.; *Talanta*; 42 (1995) 1763-1773
203. Zaks, A.; Klibanov, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 108 (1986), 2767-2768
204. Iwuoha, E. I.; Smyth, M.R.; Lyons, M. E.G.; *J. Electroanal. Chem.*; 390 (1995) 35-45
205. Kazandjian, R. Z.; Klibanov, A. M.; *J. Am. Chem. Soc.*; 107 (1985) 5448-5450
206. Wang, J.; *Talanta*; 40 (1993) 1905-1909
207. Wang, J.; Wu, L. H.; Angnes, L.; *Anal. Chem.*; 63 (1991) 2993-2994
208. Galal, A.; *Electroanalysis*, 10 (1998) 121-126
209. Howell, J. O.; Wightman, R. M.; *Anal. Chem.*; 56 (1984) 524-529
210. Wang, J.; Reviejo, J.; Mannino, S.; *Anal. Letters*; 28 (1992) 1399-1409
211. Mannino, S.; Cosio, M. S.; Wang, J.; *Anal. Letters*; 27(1994) 299-308
212. Yang, D.; Rhee, J. S.; *Biotechnol. Bioeng.*; 40 (1992) 748-752
213. M. J. Valencia-González, M. E. Díaz-García, *Anal. Chem.*, 66 (1994), 2726-2731
214. Hall, G. F.; Turner, A. P. F.; *Anal. Letters*, 24 (1991) 1375-1388
215. Ruíz, M. A.; Reviejo, A.J.; Parrado, C.; Pingarron, J. M.; *Electroanalysis*; 8 (1996) 529-533
216. Wang, J.; Lin, Y.; Chen, L.; *Analyst*; 118 (1993) 277-280
217. Wang, J.; Naser, N.; López, D.; *Biosens. Bioelectr.*; 9 (1994) 225-230
218. Adeyoju, O.; Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; *Anal. Chim. Acta*, 305 (1995) 57-64
219. Deng, Q.; Dong, S.; *Analyst*; 121 (1996) 1979-1982
220. Hall, G. F.; Best, D. J.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chim. Acta*; 213 (1988) 113-119
221. Robinson, G.; Leech, D.; Smyth, M. R.; *Electroanalysis*; 7 (1995) 952-957
222. Campanella, L.; Beone, T.; Sammartino, M. P.; Tomassetti, M.; *Analyst*, 118 (1993) 979-986
223. Iwuoha, E. I.; Adeyoju, O.; Dempsey, E.; Smyth, M. R.; Liu, J.; Wang, J.; *Biosens. Bioelectr.*; 10 (1995) 661-667
224. Coomber, D. C.; Tucker, D. J.; Bond, A. M.; *Electroanalysis*; 10 (1998) 163-172
225. Wang, J.; Reviejo, A. J.; *Anal. Chem.*; 65 (1993) 845
226. Wang, J.; Lin, Y.; *Anal. Chim. Acta*; 271 (1993) 53-58

227. Adeyoju, O.; Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; Leech, D.; *Analyst*; 121 (**1996**) 1885-1889
228. Eisenberg, E. J.; Cundy, K. C.; *Anal. chem.*; 63 (**1991**) 845-847
229. Sasaki, S.; Tokitsu, Y.; Ikebukuro, K.; Yokoyama, K.; Masuda, Y.; Karube, I.; *Anal. Letters*; 30 (**1997**) 429-443
230. Lu, B.; Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; O'Kennedy, R.; *Biosens. Bioelectr.*; 12 (**1997**) 619-625
231. Duff, S. J. B.; Murray, W. D.; *Biotech. Bioengin.*; 34 (**1989**) 153-159

## ***PART II***

---

### ***PREPARACIÓ I CARACTERITZACIÓ D'ELÈCTRODES BASATS EN COMPÒSITS CONDUCTORS RÍGIDS DE DISPERSIÓ***

## *Capítol 2*

---

### *Elaboració de transductors basats en compòsits conductors rígids*

#### **2.1. Introducció**

Els compòsits són una mescla de dos o més substàncies cadascuna de les quals roman amb les seves característiques físiques i químiques inalterades, però generen un nou material amb característiques noves. Els compòsits que s'han desenvolupat en aquest treball es basen en mescles polímer-grafit, de manera que es forma un compòsit conductor rígid del tipus dispersiu que pot ser aplicat en la construcció de sensors electroquímics. En aquest capítol es descriu com es van desenvolupar aquests materials i com es van utilitzar en la construcció de sensors amperomètrics.

### 2.1.1. Criteris de selecció dels polímers

En la construcció dels compòsits es pot emprar una àmplia varietat de polímers, i segons el tipus de curat dels mateixos donaran lloc a matrius rígides o toves, com ja s'ha comentat en epígrafs anteriors. En el present treball només es desenvoluparan compòsits dispersos conductors rígids amb l'objectiu de fabricar sensors electroquímics. Alguns exemples dels polímers més freqüents en la construcció de compòsits conductors rígids són les resines epoxi, metacrilat, silicona, poliuretà, poliestirè, tefló, etc.

El polímer és escollit segons les aplicacions que es vulguin donar al sensor electroquímic. Cal tenir en compte si el modificador immobilitzat en el sensor es fa malbé amb els additius o l'enduridor del polímer o bé si interfereix en el seu procés de curació. També cal tenir en compte si el polímer ha de ser curat a temperatures elevades atès que el modificador immobilitzat es podria descompondre a dites temperatures. Per un altre costat cal tenir en compte els efectes corrosius del medi emprat (solució aquosa o orgànica) sobre el polímer.

A l'hora de construir el sensor també cal tenir en compte la viscositat del compòsit abans de curar. Aquesta ve determinada en gran part per la viscositat del polímer. Si el compòsit és fluid es pot emprar com a tinta en les tècniques de serigrafia. De vegades, l'elevat contingut de material conductor fa que la fluïdesa del compòsit disminueixi. Si interessa augmentar la fluïdesa del compòsit, quan el procés de polimerització és per evaporació del solvent, es pot afegir algun dissolvent volàtil, com el cloroform o el n-pentanol. Si no, cal disminuir el percentatge de material conductor, o bé emprar un polímer de menor viscositat. Si la pasta abans de curar és massa fluïda no és pràctica per emmotlla-la, però si és massa espessa pot generar dificultats d'homogeneïtzació, i si és de curació ràpida, com en el cas del poliuretà o dels metacrilats, podria solidificar-se abans d'aconseguir una bona homogeneïtzació.

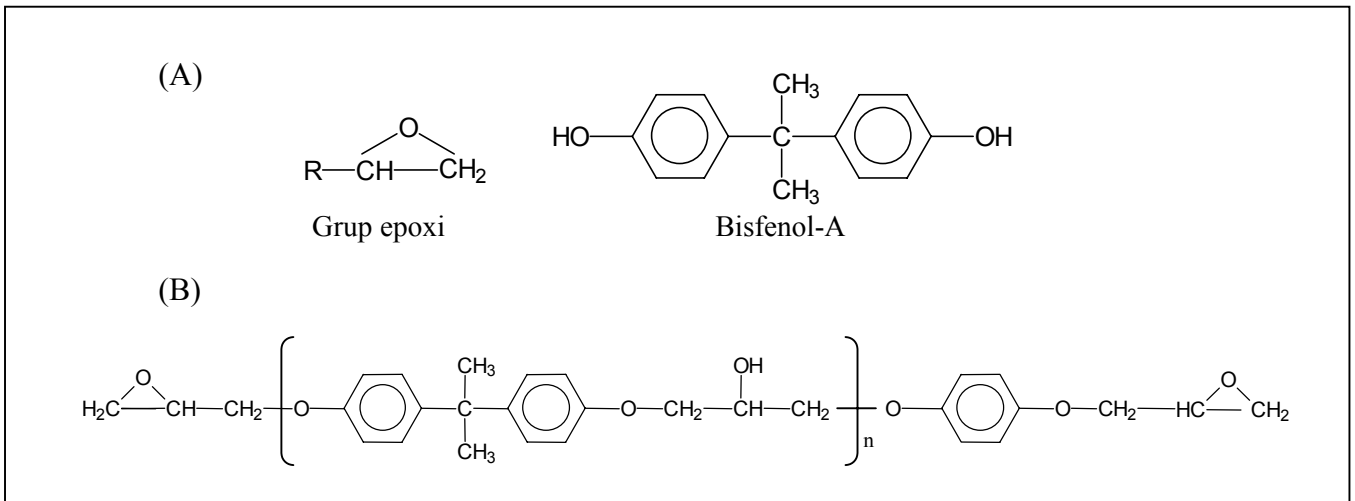
Per tant, en la selecció del polímer més adequat cal tenir en compte tant reactivitat química amb els modificadors dels sensors, com estabilitat física i electroquímica en el medi d'anàlisi, així com la consistència desitjada pel compòsit per assolir la forma i mida desitjada per al sensor i compatibilitat de les condicions de polimerització o d'enduriment amb l'estabilitat dels modificadors.

### 2.1.2. Polímers emprats

Els compòsits que s'han desenvolupat en aquest treball entren en la classificació de compòsits dispersos, que es va donar a §1.1.1. Els polímers que s'han utilitzat són de quatre tipus: resines epoxi (Araldite-M, Araldite-CW2215, Epo-tek H77, Araldite-GY250 i Araldite-PY302-2), silicona (RTV-2, Elastosil M-4514), un poliéster insaturat (9944) i un poliuretà (sistema rígimèr 9560). Totes aquestes resines curen a temperatura ambient o aplicant una temperatura de 40°C, com es veurà a §2.3.

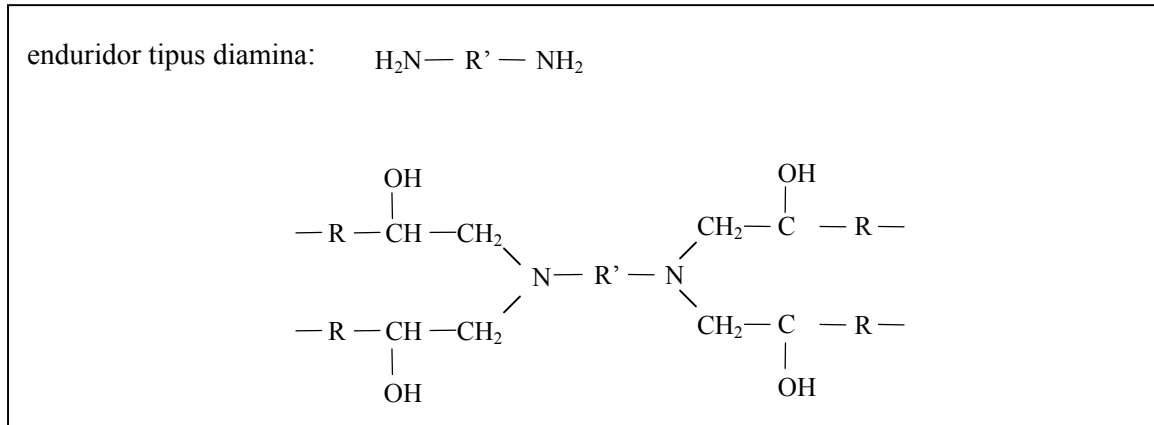
Entre els polímers emprats, les resines epoxi i el polièster insaturat són del tipus termoestables, ja que un cop curen per aplicació de calor adquireixen una estructura macromolecular amb xarxes riques en entrecreuaments entre cadenes, de manera que no esdevenen reemmotllables per aplicació de calor, sinó que es descomponen abans d'esdevenir toves. La silicona és de tipus elastòmer, de manera que es pot deformar per aplicació d'un estrès mecànic i recupera la seva forma inicial quan l'estrès mecànic cessa. El poliuretà és una resina més difícil de classificar, com es veurà més endavant.

Les **resines epoxi**<sup>1-3</sup> són més viscoses que els polièsters abans de curar, però en curar encongeixen menys que els polièsters, normalment entre 1-5 %. Els monòmers precursors dels polímers tipus epoxi són, en general, del tipus mostrat a la figura 2.1.2-1 (A), que quan polimeritzen, adquireixen primer una disposició lineal mostrada a la figura 2.1.2-1 (B).



**Figura 2.1.2-1.** Esquema general de (A) els precursors dels polímers epoxi i (B) d'un exemple d'un polímer tipus epoxi.

Segons el grup R de l'epoxi, es poden obtenir diversos tipus de polímers amb característiques físiques, químiques i mecàniques diferents. Aquestes propietats també es poden modular mitjançant additius, com els plastificants, per exemple els derivats dels ftalats, que donen noves propietats mecàniques a la resina, com flexibilitat, o els enduridors, sent, aquests darrers, els responsables de l'entrecreuament de les cadenes polimèriques, i per tant regulen la duresa i la termoestabilitat del reticle tridimensional. A les resines epoxi, aquests enduridors acostumen a ser, entre d'altres, productes que contenen N, com amines alifàtiques, poliamines cicloalifàtiques o poliamines aromàtiques; substàncies que contenen O, com àcids carboxílics i anhídrids, resines fenol-formaldehid (P-F) o resines amino-formaldehid, i substàncies amb sulfurs, com polisulfurs o polimercaptans, entre d'altres. Acostumen a ser de baix pes molecular. Un exemple del tipus de resina epoxi resultant d'emprar un enduridor basat en una diamina seria el que es mostra a la figura 2.1.2-2.

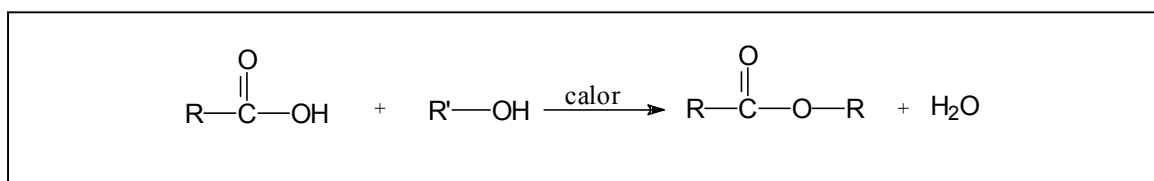


**Figura 2.1.2-2.** Estructura general de l'entrecreuament en una resina epoxi originat emprant un enduridor basat en una diamina.

De les resines epoxi que s'han emprat en el present treball no es coneix la formulació exacta ja que són productes comercials, però el que sí se sap és que en tots els casos l'enduridor emprat és un tipus diferent d'amina (HY-850 i HY-830 són amines aromàtiques, i HY-943 i HY-956 són amines alifàtiques).

Les aplicacions de les resines epoxi acostumen a ser de recobriments protector i decoratiu, ja que presenten una bona adhesió i una elevada resistència mecànica i química. També s'utilitzen per a recobriments de circuits elèctrics i adhesius, gràcies a la seva elevada resistència elèctrica, a la seva baixa contracció en el curat (1-5%) i a la seva bona adhesió.

La resina de **polièster insaturat**<sup>4</sup> es forma a partir de la reacció d'un àcid orgànic i un alcohol, tal com es mostra a la figura 2.1.2-3.



**Figura 2.1.2-3.** Esquema del procés de polimerització del polièster

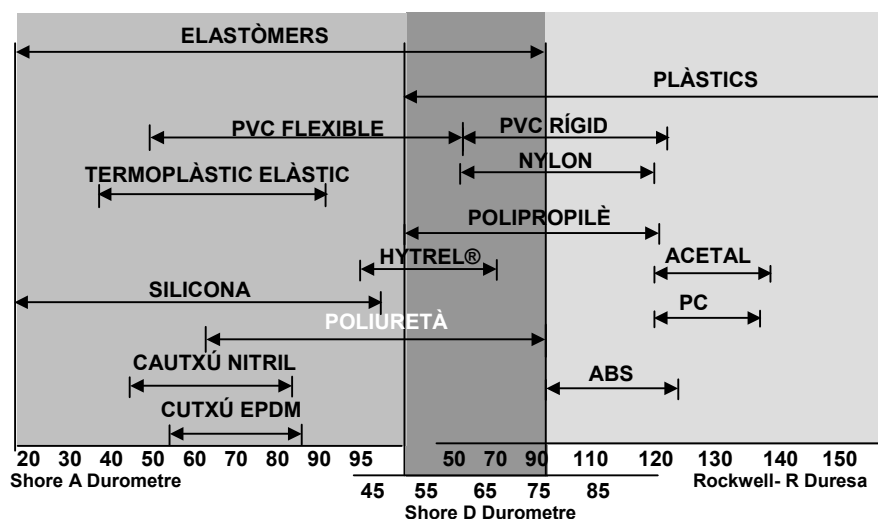
Els polièsters insaturats acostumen a estar formats per poliols amb diàcids que contenen dobles enllaços C-C reactius. Les resines comercials són, doncs, barreges de diversos poliols i diàcids per aconseguir les característiques físiques, químiques i mecàniques necessàries. Els additius que actuen d'enduridors, és a dir, que generen entrecreuaments entre les diverses cadenes, acostumen a ser de naturalesa vinílica, com l'estirè, que requereixen la presència d'iniciadors radicalaris; o de tipus peròxid, que permeten el curat de la resina a temperatura ambient. La curació de la resina acostuma a



ser activada mitjançant una petita quantitat de naftanat de cobalt, que s'afegeix com a additiu als monòmers.

Els polièsters insaturats acostumen a emprar-se, reforçats amb vidre, per fabricar pròtesis i peces d'automòbils, així com els cascos de bots petits i en la indústria de la construcció, en components dels banys. També es construeixen canonades, tancs i conductes resistents a la corrosió. La seva baixa viscositat els fa adequats per impregnació de teixits. El procés de curació genera un encongiment d'entre 4 i 8%<sup>2</sup>.

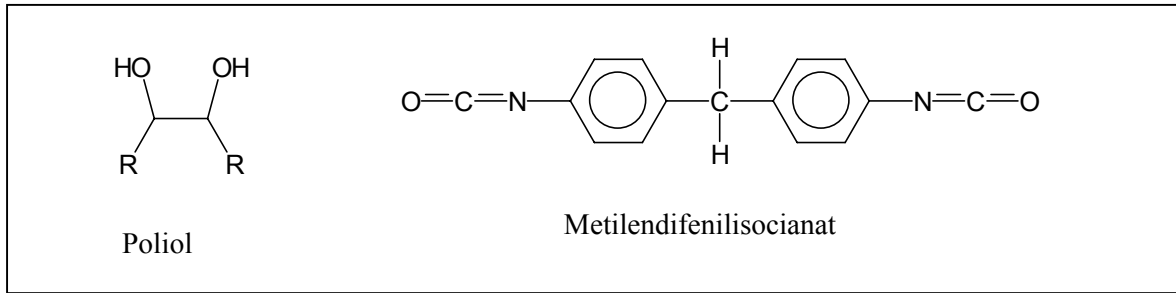
La majoria dels **poliuretans** són termoestables, tot i que les seves característiques de duresa i flexibilitat fan que també es puguin classificar dins dels elastòmers<sup>5-6</sup>, tal com es mostra a la figura 2.1.2-4, però la versatilitat en la síntesi de poliuretans fa que també sigui possible la generació de poliuretans termoplàstics. Per tant, és possible dissenyar diferents tipus de poliuretans per cobrir diferents necessitats.



**Figura 2.1.2-4.** Mapa de duresa dels polímers.

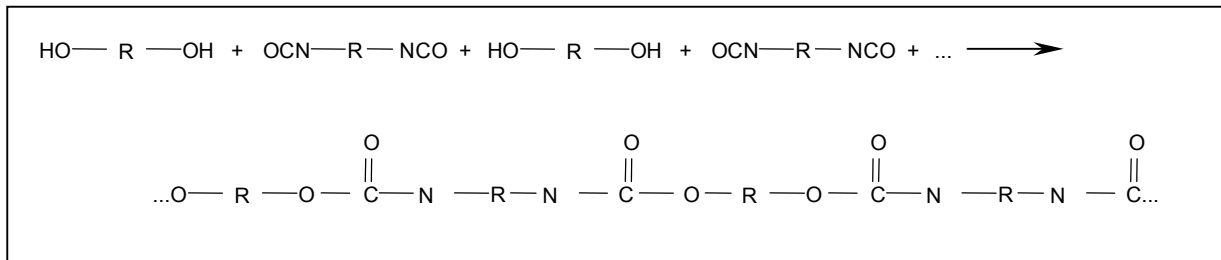
Els poliuretans es poden trobar en forma compacta o d'escuma, tous, semi-rígids o rígids. Aquesta gran versatilitat en les seves propietats prové de la gran variabilitat que presenten els productes de partida. Aquests consisteixen bàsicament en molècules polifuncionals amb hidroxils o grups amina que reaccionen amb di- o poliisocianats<sup>7</sup>.

El poliuretà emprat en el present treball consisteix bàsicament d'una barreja comercial de poliols i un diisocianat, l'estructura general dels quals es mostra a la figura 2.1.2-5. Se sap que el diisocianat és metilendifenilisocianat, però el tipus i proporcions dels poliols es desconeixen.



**Figura 2.1.2-5.** Esquema dels precursors del poliuretà

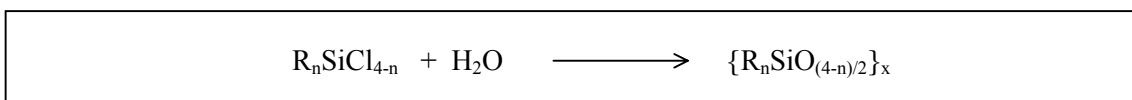
La polimerització d'aquests monòmers origina polímers per formació de grups amina, tal com es pot veure a la figura 2.1.2-6. En aquest cas, no s'empren agents de curat. Les propietats dels diferents poliuretans es poden modificar combinant diferents tipus de poliols o emprant diferents diisocianats, de manera que també es poden generar entrecreuaments.



**Figura 2.1.2-6.** Estructura molecular d'un poliuretà provinent de la poliadició de diols en diisocianats.

Les aplicacions dels poliuretans són molt àmplies, i poden anar des de la confecció de figures i motlures fins a barres i peces per a la indústria de la construcció, peces de joguines, motlles, peces d'automòbils, entre d'altres, degut a l'elevada versatilitat de les propietats físiques que es poden assolir amb aquest tipus de polímer.

Les resines de **silicona**<sup>8</sup> són de tipus elastòmer. Les silicones, tenen monòmers tipus  $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ , però els que generen polímers tipus resina tenen  $n \leq 2$ . Aquests monòmers, per addició d'aigua polimeritzen generant estructures de tipus siloxà, tal com es mostra a la figura 2.1.2-7.



**Figura 2.1.2-7.** Esquema de la polimerització de la silicona.

La unitat estructural bàsica d'aquests polímers, doncs, són els siloxans. L'entrecruament entre polisiloxans pot ser induït a temperatura ambient mitjançant l'addició d'un iniciador, com el peròxid de benzoïl (de fet se sap que la silicona emprada al present treball utilitza aquest enduridor, tot i que no es coneix l'estructura dels monòmers), de manera que es formen ponts Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si. Es podrien obtenir altres tipus de silicones aplicant temperatures més elevades.

Les aplicacions més freqüents de les silicones són con a adhesius, aïllants elèctrics, additius de pintures gràcies a la seva bona resistència a les radiacions ultraviolades, pròtesis i dispositius d'ús clínic, gràcies a la seva baixa activitat biològica. També s'han emprat silicones als camps de la cosmètica, en productes farmacèutics, lubricants, acabats en la indústria tèxtil, tintes per imprimir, en agents surfactants i espumants, etc.

Com s'ha dit, tots els polímers emprats són comercials, per tant es desconeix exactament la fórmula tant dels monòmers com dels enduridors.

Tots aquests polímers són termoestables i elastòmers. En futures recerques caldrà treballar amb polímers termoplàstics per tal d'obtenir un mapa més complet de compòsits en solvents orgànics.

### **2.1.3. Selecció dels dissolvents**

Per començar aquest estudi, la primera cosa que cal fer és seleccionar els solvents amb els quals es treballarà, ja que cada compòsit presentarà un comportament diferent a cada un dels solvents. Es van seguir, doncs, diferents criteris per realitzar aquesta selecció.

En primer lloc, cal que aquests solvents siguin interessants des del punt de vista analític, és a dir, que obrin possibilitats analítiques no factibles en medi aquós. Per tant, han de ser bons dissolvents d'analits orgànics d'elevat pes molecular, i que per tant siguin insolubles en medi aquós. Entre aquestes substàncies es troben els pesticides i productes contaminats mediambientals en general, molts dels additius dels aliments, i productes que es generen de la degradació oxidativa d'aliments, com per exemple peròxids orgànics d'elevat pes molecular, així com substàncies d'interès clínic.

Però quan es pretén utilitzar com a sistema analític un biosensor enzimàtic, que és una de les aplicacions considerades en el present treball pels compòsits conductors rígids desenvolupats, hi ha altres paràmetres a tenir en compte a l'hora d'escollir el solvent. La catàlisi enzimàtica depèn de l'estructura terciària de la proteïna<sup>9</sup>, que no és més que un plegament de les cadenes d'aminoàcids degut a interaccions hidrofíliques i hidrofòbiques entre aminoàcids i el medi, que proporcionen la conformació adequada a l'enzim per interaccionar amb el substrat, tal com es va veure a §1.4.1. Així doncs, l'estructura terciària de la proteïna podria veure's afectada en canviar de medi aquós a medi orgànic, resultant en una desnaturalització de l'enzim que quedaria inactivat. De fet, cal esperar que aquestes interaccions entre aminoàcids i solvent siguin diferents depenent del solvent emprat, i en qualsevol cas serien diferents a les que s'establirien amb aigua. Tot i així, s'ha vist que certs enzims mantenen la seva activitat catalítica en medi orgànic<sup>10-17</sup>. Aquest fenomen es deu al fet que els enzims

mantenen una capa d'aigua unida a la seva cadena peptídica formant el que s'ha denominat clústers d'aigua. Aquests clústers són els responsables de mantenir l'estructura terciària dels enzims més o menys intacta, i per tant de mantenir la seva activitat catalítica en medis no aquosos, de manera que es poden considerar com l'aigua d'hidratació essencial de l'enzim. Per tant, si es liofilitza l'enzim a partir d'una solució aquosa amb el pH òptim per tenir màxima activitat catalítica, l'enzim reté aquesta conformació un cop liofilitzat, i per tant mantindrà una activitat màxima en els solvents orgànics on es vulgui utilitzar<sup>18</sup>. Tot i així, cal tenir en compte que alguns solvents poden extreure aquesta aigua essencial de l'enzim, de manera que l'activitat catalítica dependrà de la capacitat que tinguin els solvents d'extreure els clústers d'aigua<sup>19</sup>.

S'han realitzat treballs amb l'objectiu de trobar una correlació entre l'activitat enzimàtica i les propietats físiques del solvent, com el seu moment dipolar ( $\mu$ ), la constant dielèctrica ( $\epsilon$ ) i la viscositat ( $\eta$ ). S'ha trobat una certa correlació amb el moment dipolar, que és una propietat que depèn de l'estructura molecular del solvent, i també una certa correlació amb la constant dielèctrica del solvent, que és una propietat macroscòpica del solvent, tot i que en tots dos casos la correlació trobada és purament qualitativa<sup>18</sup>.

Per tant, s'han buscat altres paràmetres físics dels solvents que permetin predir l'activitat catalítica que mantindran els enzims en aquests medis. A la bibliografia es troben essencialment dos tipus d'estudis que han aconseguit una millor correlació que en els casos anteriors. Per una banda, s'ha utilitzat el paràmetre de solubilitat de Hiderbrand<sup>20</sup>,  $\delta$ , que és una mesura de la densitat d'energia de cohesió d'un solvent, és a dir, és una mesura de la cohesió molecular total per unitat de volum que es produeix en un solvent. Aquest paràmetre es calcula seguint l'equació 2.1.3-1.

$$\delta = \left( \frac{\rho \cdot (\Delta H_{vap} - RT)}{M_r} \right)^{1/2} \quad (2.1.3-1)$$

En aquesta equació  $\Delta H_{vap}$  és l'entalpia de vaporització del solvent,  $M_r$  és el pes molecular de solvent i  $\rho$  és la densitat del solvent. S'ha trobat que per  $\delta < 8$  i  $M_r > 150$ , l'enzim presenta una elevada activitat enzimàtica. Però aquest paràmetre presenta moltes limitacions en la mesura de la polaritat del solvent, especialment en els solvents no polars, ja que és la suma de totes les forces polars i els enllaços d'hidrogen que es donen dins del solvent. Per una altra banda, a mida que  $M_r$  augmenta,  $\delta$  disminueix, és a dir, aquests paràmetres no es poden tractar per separat<sup>1</sup>.

Per una altra banda, també s'han fet correlacions entre l'activitat enzimàtica i el valor del paràmetre de Laane<sup>10</sup>,  $\log(P)$ , el logaritme del coeficient de partició del solvent en un sistema bifàsic estàndard format per octanol i aigua, tal com ja es va veure a §1.4.1. Vegem ara com podem utilitzar aquest paràmetre per seleccionar els solvents. El  $\log(P)$  és una mesura de la hidrofobicitat del solvent. S'ha trobat que per solvents amb un valor del  $\log(P) > 4$ , els enzims presenten una elevada activitat enzimàtica, metre que per solvents amb un valor del  $\log(P) < 2$ , l'activitat enzimàtica és baixa, i depèn molt del percentatge d'aigua que tingui el solvent, de manera que augmenta l'activitat catalítica a mida

que augmenta el contingut d'aigua. El motiu d'aquest fenomen és que els solvents amb un  $\log(P) < 2$  són força hidrofílics i poden extreure les molècules d'aigua que es troben interaccionant amb l'enzim i que permeten que aquest mantingui la seva estructura terciària inclús en solvents que no siguin aigua. Però si el solvent pot extreure l'aigua d'hidratació essencial de l'enzim, aquest perd la seva activitat catalítica. Al quadre 2.1.3-1 es dona un valor aproximat de la solubilitat d'aquests solvents en aigua en funció del seu valor de  $\log(P)$ .

**Quadre 2.1.3-1. Correlació entre el  $\log(P)$  i la solubilitat dels solvents en aigua**

<b><i>Log(P)</i></b>	<b><i>Solubilitat en aigua (20°C) (%pes)</i></b>
$\log(P) \leq 2$	> 0.4
$2 < \log(P) < 4$	0.04-0.4
$\log(P) \geq 4$	< 0.04

Aquest paràmetre té una bona correlació amb l'activitat de l'enzim en medis orgànics, i és el més utilitzat per escollir el solvent adequat.

Tot i que aquesta correlació és força bona, no sempre es compleix, i s'han trobat enzims que presenten una elevada activitat en solvents amb un  $\log(P) < 2$ , ja que l'extracció de l'aigua d'hidratació essencial, a més de ser funció de la hidrofilitat del solvent orgànic, també depèn del tipus d'interaccions que tingui aquesta aigua amb els grups funcionals dels aminoàcids de l'enzim. Per tant, la selecció final caldrà fer-la en funció de dades empíriques.

A la bibliografia s'han trobat aplicacions d'anàlisis amb biosensors en cloroform<sup>21-24</sup>, acetonitril<sup>24-28</sup>, acetona<sup>24, 26-28</sup>, tetrahidrofurà<sup>24,26,28</sup>, metanol<sup>24,29-31</sup> i etanol<sup>24,30,31</sup>, entre d'altres. Per aquest motiu es començarà aquest estudi amb aquests solvents. També s'estudiarà hexà com a medi analític ja que la seva elevada hidrofobicitat el converteix en un medi adequat per mantenir l'estructura terciària dels enzims pràcticament intacta. Al quadre 2.1.3-2, es dona els valors dels paràmetres físics esmentats dels solvents que s'empraran al llarg del present treball.

Per tal d'assegurar que el medi sigui prou conductor, s'emprarà una concentració de sal inert de 0.1 M. Com que l'estudi que es realitzarà al llarg del present treball és sobre l'estabilitat dels compòsits en els diferents solvents, no es va considerar necessari optimitzar la concentració de sal inert per cada un dels solvents estudiats. En futures aplicacions dels transductors estudiats, però, caldrà optimitzar la concentració de sal inert per cada un dels sistemes analítics en concret.

**Quadre 2.1.3-2. Constants físiques dels solvents emprats en el present treball**

<i>Solvent</i>	$\mu^{32}$ (D)	$\epsilon^{32}$ (293.2K)	$\eta^{32}$ (25°C, mPas)	$\rho^{32}$ (20°C, g cm <sup>3</sup> )	<i>Log(P)</i> <sup>10</sup>
Metanol	1.70	21.01	0.544	0.7914	-0.76
Acetonitril	3.92	36.64	0.369	0.7857	-0.33
Etanol	1.69	7.52 (285.2 K)	1.074	0.7893	-0.24
Acetona	2.88	25.3	0.306	0.7899	-0.23
Tetrahidrofurà	1.75	33.0	0.456	0.8892	0.49
Cloroform	1.04	4.81	0.545	1.4732	2.00
Hexà	0.08	1.890	0.2923	0.65937	3.50

Pel que fa a la temperatura de treball, a la bibliografia es va trobar que s'acostuma a treballar a temperatura ambient. Per tant, es va decidir treballar a temperatura ambient amb tots els solvents excepte amb tetrahidrofurà, acetona i cloroform, ja que s'evaporen ràpidament, provocant problemes en la reproducció dels resultats experimentals, degut a la variació de les concentracions de la sal inerta i de la substància electroactiva al llarg d'un mateix experiment. Amb aquests tres solvents, doncs, es va treballar a 0°C mitjançant la utilització d'un bany de gel. La temperatura de treball, també és un paràmetre que caldrà optimitzar quan aquests transductors s'utilitzin en la construcció de biosensors.

## 2.2. Reactius i instruments

Els epoxis Araldite-M, CW-2215, GY-250 i PY-302-2 així com els corresponents enduridors (HY5162, HY943, HY956 i HY830/HY850) es van adquirir a Ciba-Geigy, i l'epoxi Epo-tek H77 a l'Epoxy Technology. Els polímers de silicona, poliuretà i poliéster es van adquirir a una tenda local de productes de construcció (Servicio Estación, Barcelona). El grafit es va obtenir de BDH Laboratory Suppliers. Tots els solvents emprats són de grau de puresa HPLC, i es van obtenir de Panreac. El material de tipus elèctric (connectors, cables, plaques de coure, etc) es van adquirir a una tenda local especialitzada de productes electrònics. Els tubs de vidre tou emprats com a cos (6 mm diàmetre intern, 2 cm longitud) en la construcció dels elèctrodes van ser proporcionats per Trallero & Schlee, S. L.

## 2.3. Estudi de la composició i de les condicions de curat de cada compòsit

Un compòsit conductor rígid de dispersió es construeix mesclant diferents proporcions de grafit i de polímer. Per tant, per desenvolupar nous compòsits conductors rígids el primer que cal fer és optimitzar el contingut de grafit que s'afegeix al polímer abans de que aquest endureixi. Per fer-ho,

es van barrejar diferents percentatges de grafit amb cada un dels polímers estudiats. Amb la pasta resultant de cada proporció de grafit es van construir 7 cilindres (un per cada un dels solvents estudiats) i es van deixar endurir, de manera que es va controlar el temps requerit pel compòsit per curar a temperatura ambient o a 40°C (una temperatura compatible amb la majoria d'enzims utilitzats en la construcció de biosensors, que és una de les aplicacions possibles pels compòsits desenvolupats i que es veurà més endavant en aquesta tesi).

Els polímers emprats en aquest treball es generen *in situ* barrejant el monòmer (líquid viscos) amb substàncies generadores d'entrecreuaments, com és el cas dels epoxis, poliéster i silicona, o bé amb els altres monòmers que formen el polímer, com és el cas del poliuretà. El procés de polimerització en tots els casos és tèrmic. Els percentatges en pes de cada un d'aquests components s'especifiquen al quadre 2.3-1. En el cas del poliuretà, les dues components que cal barrejar són els dos monòmers que generen el polímer, que en aquest cas concret són, per una banda una barreja de poliols i per l'altra banda metilendifenilisocianat en una proporció de 1:1 en pes, segons els fabricants. Els temps de curació també es detallen al quadre 2.3-1.

<b>Quadre 2.3-1. Composició i temps de curat dels polímers</b>				
	<b>Percentatges en pes</b>		<b>Temps de curat</b>	
	<b>% polímer (w:w)</b>	<b>% enduridor (w:w)</b>	<b>Temperatura ambient</b>	<b>40° C</b>
<b>Araldite-M HY-6251</b>	71.43	28.57	1 dia	< 1 dia
<b>Araldite-CW2215 HY-6251</b>	83.3	16.7	1 dia	< 1 dia
<b>Epo-tek H77</b>	86.87	13.13	> 5 dies	5 dies
<b>Silicona</b>	95	5	1 dia	< 1 dia
<b>Poliéster</b>	98.5	1.5	> 2 dies	2 dies
<b>Poliuretà</b>	mescla de poliols 50%	metildifenil- isocianat 50%	< 1 dia	< 1 dia
<b>Araldite-GY 250 HY 830/HY 850</b>	62.5	28.13 9.37	< 1 dia	< 1 dia
<b>Araldite-PY 302-2 HY 830/HY 850</b>	60.6	29.5 9.9	1 dia	< 1 dia
<b>Araldite-GY 250 HY 943</b>	83.33	16.67	1 dia	< 1 dia
<b>Araldite-GY 250 HY 956</b>	83.33	16.67	1 dia	< 1 dia
<b>Araldite-PY 302-2 HY 943</b>	81.97	18.03	1 dia	< 1 dia

Un cop confeccionades les pastilles, aquestes es van sotmetre a contacte amb cada un dels solvents estudiats durant un dia. Al llarg d'aquest temps s'observava que algunes pastilles es disgregaven en forma de capes i d'altres quedaven totalment polvoritzades. En alguns casos, no s'observava cap modificació en la pastilla, però quan es treia del solvent es comprovava que havia adquirit una textura tova, fet indicatiu d'una degradació del compòsit per efecte del solvent. Com a resultat positiu es va considerar una inalteració aparent del cilindre. Aquella proporció grafit-polímer que generava compòsits aparentment resistents químicament a un major nombre de solvents possible es va considerar la composició òptima per construir el compòsit conductor rígid.

Els percentatges de grafit provats a cada cas van des del 30 % fins al 70%, excepte per l'epoxi Epo-tek H77, el percentatge de grafit del qual es va optimitzar en treballs anteriors<sup>33</sup>, resultant un 20% el percentatge més adient en aquest cas. Continguts de grafit massa elevats generen unes pastes molt seques que no es poden homogeneïtzar. A més, massa grafit fa que hi hagi menys entrecreuaments dins del polímer, de manera que aquest esdevé menys resistent als solvents. Per un altre costat, interessa que el compòsit tingui la màxima quantitat de grafit possible per tal de fer-lo el més conductor possible.

Així doncs, cal arribar a una solució de compromís, de manera que es van seleccionar aquells percentatges grafit-polímer que presentaven bona resistència al major nombre de solvents possible, però amb el percentatge de grafit més elevat possible. Els percentatges finals es mostren al quadre 2.3-2. Els epoxis Araldite-M, GY-250 i PY-302-2, el poliéster insaturat, la silicona i el poliuretà, són resines que abans de curar presenten una baixa viscositat, cosa que els permet ser barrejades amb grans quantitats de grafit, tal com es pot veure als resultats mostrats al quadre 2.3-2. En canvi, l'Araldite-CW2215 presenta una viscositat més elevada, per aquest motiu no ha estat possible utilitzar percentatges superiors al 40% de grafit.

<i>Polímer</i>	<i>Araldite-M HY-6251</i>	<i>Araldite-CW2215 HY-6251</i>	<i>Epo-tek H77</i>	<i>Silicona</i>	<i>Poliéster</i>	<i>Poliuretà</i>	<i>Araldite-GY 250 HY 830/HY 850</i>	<i>Araldite-PY 302-2 HY 830/HY 850</i>	<i>Araldite-GY 250 HY 943</i>	<i>Araldite-PY 302-2 HY 943</i>	<i>Araldite-GY 250 HY 956</i>
<i>Percentatge de grafit en pes</i>	60	40	20	50	40	50	60	60	60	60	50

Cal dir que en el present treball l'objectiu és caracteritzar un nombre elevat de compòsits compatibles amb solvents orgànics. Per aquest motiu només s'ha estudiat amb profunditat una composició per cada compòsit. Un cop es coneguin les característiques físiques i electroquímiques d'aquests compòsits, i de cara a treballs futurs, aquestes composicions es podran variar per adequar-se



als diferents problemes analítics. Per tant, estudis més profunds de l'efecte dels continguts de grafit en el compòsit seran necessaris en aquests casos.

A partir d'aquest mateix estudi qualitatiu, no només es van escollir els percentatges de grafit de cada compòsit, sinó que es va obtenir una idea preliminar de la compatibilitat dels compòsits amb cada un dels solvents orgànics. Aquests resultats es mostren al quadre 3.2-3.

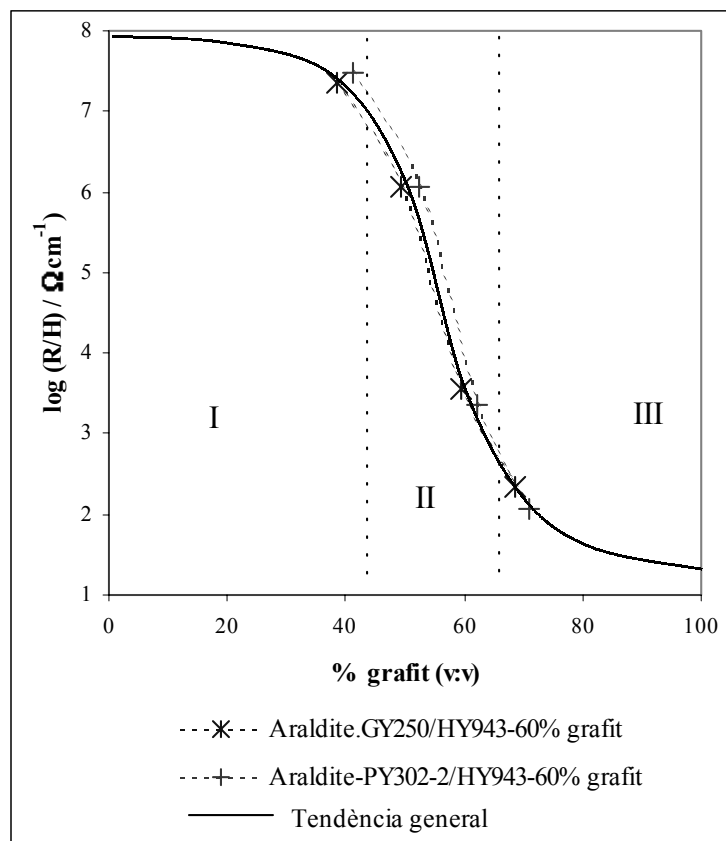
<b>Quadre 2.3-3: Proves qualitatives</b>							
<i>Polímer</i>	<i>Acetonitril</i>	<i>Etanol</i>	<i>Metanol</i>	<i>Acetona</i>	<i>Tetrahidrofurà</i>	<i>Cloroform</i>	<i>Hexà</i>
<i>Araldite-M HY-6251</i>	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	×	×	×
<i>Araldite-CW2215 HY-6251</i>	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	×	×	×
<i>Epo-tek H77</i>	×	×	×	×	×	×	×
<i>Silicona</i>	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	×	×	×
<i>Poliéster</i>	×	×	×	×	×	×	×
<i>Poliuretà</i>	×	×	×	×	×	×	×
<i>Araldite-GY 250 HY 830/HY 850</i>	✓	✓✓	✓✓	×	×	×	×
<i>Araldite-PY 302-2 HY 830/HY 850</i>	✓	✓✓	✓✓	×	×	×	×
<i>Araldite-GY 250 HY 943</i>	✓	✓✓	✓✓	×	×	×	✓✓
<i>Araldite-GY 250 HY 956</i>	✓	✓✓	✓✓	✓	×	×	✓✓
<i>Araldite-PY 302-2 HY 943</i>	✓	✓✓	✓	×	×	×	✓✓

- ✓ el compòsit s'estova molt poc, però no es disgrega
- ✓✓ el compòsit no es disgrega ni s'estova
- ×

A partir de les dades del quadre 2.3-3 es pot fer una primera selecció compòsits que s'estudiaran, ja que només es construïran elèctrodes amb aquells compòsits que mostren una aparent compatibilitat química amb un o més solvents. Per tant, els compòsits amb els quals es continuarà aquest estudi seran l'Araldite-M/HY-5162, l'Araldite-CW2215/HY5162, la silicona, l'Araldite-GY250/HY943, l'Araldite-GY250/HY956 i l'Araldite-PY302-2/HY943. Tal com es veurà també a §3.3, els compòsits basats en els polímers Araldite-GY250/HY-830/HY850 i Araldite-PY302-2/HY-830/HY850 mostren certa estabilitat química en alguns solvents, però aquests polímers contenen alguna substància que és electroactiva i que, per tant, interferiria en la mesura dels analits, i el compòsit basat Araldite-250/HY956 no és compatible electroquímicament amb cap dels solvents estudiats. Per tant, aquests compòsits tampoc s'estudiaran electroquímicament.

Un cop escollits els compòsits i els solvents en els que s'estudiaran més profundament, es va realitzar una primera caracterització basada en microscòpia electrònica i en corbes de percolació, per tal d'estudiar l'efecte del percentatge de grafit en l'estructura física i en la conductivitat dels compòsits.

En primer lloc es parlarà de les corbes de percolació. Es va construir un cilindre amb diferents percentatges de grafit per cada un dels polímers seleccionats (els que presenten compatibilitat química amb un o més solvents). Aquests cilindres es van cobrir amb una pintura de plata-epoxi per tal de mesurar la seva resistència. També es va mesurar la densitat dels diferents polímers i emprant també la densitat del grafit es van convertir els percentatges en pes en percentatges en volum que es van utilitzar a l'eix d'ordenades de la corba de percolació. L'eix de coordenades és el logaritme de la resistència mesurada en cada cas normalitzada pel gruix dels compòsits (H), per tal de fer aquests valors comparables. La figura 2.3-1 mostra dos exemples dels resultats obtinguts amb els compòsits estudiats així com la tendència general de l'evolució del logaritme de la resistència dels compòsits en variar el percentatge de grafit.



**Figura 2.3-1.** Corba de percolació dels compòsits basats en les resines Araldite GY-250/HY 943 i Araldite PY-302-2/HY 943. Les resistències es van normalitzar pel gruix del cilindre (H). La línia sòlida correspon a la tendència general de la corba de percolació.

El comportament de la conductivitat d'aquests compòsits segueix la típica corba sigmoïdal trobada amb altres compòsits estudiats prèviament<sup>34,35</sup>. Els límits de percolació es van determinar com a valors aproximats on es produeix el pas de la zona I de la gràfica de la figura 2.3-1 a la zona II. Aquests valors es mostren al quadre 2.3-4.

<b>Quadre 2.3-4. Primer límit de percolació</b>					
<b>Polímer</b>	<b>Araldite-M HY-6251</b>	<b>Araldite-CW2215 HY-6251</b>	<b>Silicona</b>	<b>Araldite-GY 250 HY 943</b>	<b>Araldite-PY 302-2 HY 943</b>
<b>Percentatge de grafit en pes</b>	40	30	30	30	30
<b>Percentatge de grafit en volum</b>	55	35	40	41	39

Els percentatges que es van escollir als tests d'estabilitat física corresponen a la zona III de la gràfica, és a dir, la zona on el compòsit presenta màxima conductivitat. Tal com es pot veure a la corba teòrica, un percentatge més elevat de grafit hauria contribuït molt poc en la conductivitat del material i hauria dificultat el procés d'homogeneïtzació, disminuint la reproductibilitat en la construcció dels sensors. Alhora, si el compòsit es satura amb grafit, no seria possible la modificació del sensor mitjançant l'addició de modificadors sòlids en la pasta abans de curar ja que el compòsit perdria la seva integritat física, o dit d'una altra manera, es traspassaria el segon límit de percolació, que tal com es va descriure a §1.1.4 correspon al percentatge màxim de sòlid que es pot barrejar amb el polímer sense que aquest perdi integritat física. Per tal que el compòsit sigui conductor cal escollir un percentatge de grafit per sobre del primer límit de percolació (quadre 2.3-4). A més, un percentatge elevat de grafit és necessari ja que en cas contrari la caiguda ohòmica al llarg dels experiments, especialment en voltamperometria cíclica, seria massa important i afectaria els resultats experimentals<sup>36,37</sup>. Per tant, tal com s'ha dit anteriorment, els percentatges de grafit seleccionats per aquests compòsits corresponen a una solució de compromís, entre obtenir màxima conductivitat i mantenir la integritat física del compòsit.

També es va estudiar l'efecte del percentatge de grafit en l'estructura física dels compòsits estudiats, emprant microscòpia electrònica (SEM). L'Apèndix 1 mostra les fotografies obtingudes pels compòsits seleccionats amb diferents percentatges de grafit. Es pot observar que l'estructura física és molt similar entre els diferents epoxis, cosa que no resulta sorprenent ja que en aquests casos la natura de la matriu polimèrica és molt similar. En el cas de la silicona, però, es pot observar una estructura completament diferent, estructura que recorda les escames d'un peix.

Un tret comú a tots els casos és que quan el percentatge de grafit és baix, el compòsit presenta un gran nombre de forats, segurament deguts a aire atrapat al polímer durant el procés d'enduriment (veure fotografies (A) de l'Apèndix 1). Les partícules de grafit es troben molt separades entre si. Per distribució estadística és lògic pensar que en el si de la matriu polimèrica les partícules de

grafit també es trobaran separades. Aquesta hipòtesi concorda amb les mesures de resistència i amb el que prediu la teoria de la percolació.

A mida que el percentatge de grafit augmenta (fotografies (B), (C) i (D), i en el cas de l'Araldite-M, (E), de l'Apèndix 1) els forats disminueixen en nombre i mida i les partícules de grafit cada cop es troben més properes entre si. Quan el percentatge de grafit és massa elevat (50% en pes en el cas de l'Araldite-CW2215, 70% en el cas de l'Araldite-M, Araldite-GY250 i Araldite-PY302-2 i 60% en el cas de la silicona), la homogeneïtzació de la pasta grafit-polímer resulta difícil ja que la pasta queda ja molt seca i el compòsit resultant presentà baixa estabilitat física. Per aquest motiu no es van construir compòsits amb un percentatge de grafit més elevat. Es podria dir que amb aquests percentatges de grafit tan elevats el compòsit es troba proper al segon límit de percolació. En aquest punt (fotografies (D) i (E) de l'Apèndix 1) el compòsit podria arribar a presentar esquerdes en endurir com a resultat d'un percentatge excessiu de grafit.

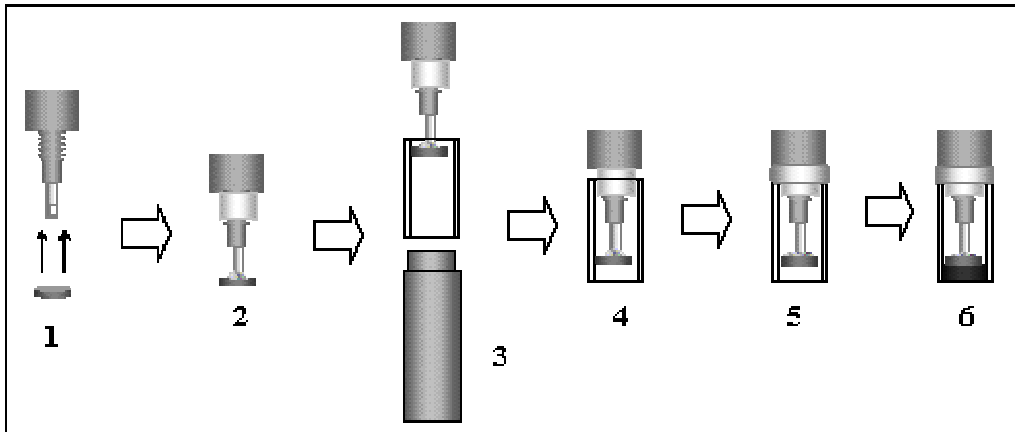
Un cop escollits els percentatges de grafit per cada compòsit, es van construir sensors tal com s'explica a continuació.

#### **2.4. Construcció dels elèctrodes**

La construcció bàsica dels elèctrodes es basarà en un sistema bàsic explicat a treballs anteriors<sup>38</sup>, amb lleugeres modificacions. Aquesta construcció bàsica consisteix en soldar una placa de coure a un connector femella que s'introdueix dins d'un tub de 2 cm aproximadament de longitud i de diàmetre intern 6 mm (el cos), deixant un espai entre l'extrem del tub i la placa de coure de 3mm de longitud (al qual s'anomena copa), que és on es dipositarà el compòsit (aproximadament 0.4 g de compòsit per cada elèctrode).

Degut al fet de treballar amb solvents no aquosos, l'elecció del cos és especialment important, ja que la funció del mateix és la d'aïllar les connexions de la solució on es troba la mostra. En treballs previs<sup>33</sup>, aquests cossos eren de poli(clorur de vinil) (PVC) o inclús es poden construir de metacrilat, però en aquest cas no és factible emprar aquests materials ja que són químicament incompatibles amb la majoria de dissolvents. Així doncs, cal escollir un material que sigui compatible amb tots els dissolvents i que a la vegada sigui assequible i econòmic. Per tant, el material escollit per construir els cossos dels elèctrodes és vidre tou, que és més fàcil de manipular.

Els cossos es van tallar amb una longitud aproximadament de 2 cm. Degut a la dificultat a l'hora de treballar amb vidre, resulta molt difícil que els cossos tinguin exactament aquesta longitud, de manera que en general es procura que siguin de longituds lleugerament inferiors, ja que d'aquesta manera es pot controlar la mida de la copa fent que el connector quedi més o menys endinsat en el tub, tal com es mostra a la figura 2.4-2.



**Figura 2.4-2.** Etapes en la construcció d'un transductor amperomètric. **1.** connector amb la placa de coure soldada, **2.** connector recobert de parafilm a la zona de la rosca, **3.** ajust del connector al tub de vidre amb l'ajut d'una peça de plàstic (atacador), **4.** aspecte del connector encaixat al tub de vidre, **5.** segellament del dispositiu amb l'ajut d'un polímer, **6.** sensor final.

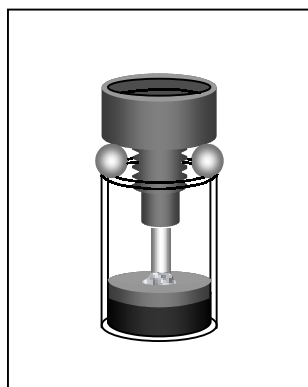
Per controlar la mida de la copa, s'emprà una peça de plàstic (PVC) amb forma cilíndrica d'on sobresurt un cilindre més petit de diàmetre lleugerament inferior a 6 mm i de longitud 3 mm, a la qual es farà referència amb el nom d'«atacador». La part més petita d'aquesta peça s'introdueix per un extrem del tub de vidre i el connector nº 2 de la figura 2.4-2 s'introdueix per l'altre extrem fins que la placa de coure toqui aquesta peça. Per tal d'encaixar el connector al cos i que aquest no caigui, es recobreix la zona de la rosca amb una mica de parafilm. Per últim, es recobreix la zona de contacte entre el connector i el tub de vidre amb una resina resistent als dissolvents orgànics. Aquest segellament té dues funcions:

- per una banda la de mantenir el connector ben enganxat al cos perquè a l'hora de posar el compòsit no rellisqui cap a l'exterior del tub de vidre
- i per l'altra banda, la d'aïllar les connexions internes de l'elèctrode

El problema d'aquest tipus de construcció, però, és que quan es diposita el compòsit dins de la copa i es posa a l'estufa a 40°C perquè la resina curi, com que l'aire que queda atrapat dins del cos també s'escalfa, es dilata i puja la pressió dins del cos, de manera que, en algunes ocasions, el compòsit és expulsat cap a l'exterior. Per tant, s'ha de dissenyar alguna altra forma de construir els sensors que permeti la sortida de l'aire.

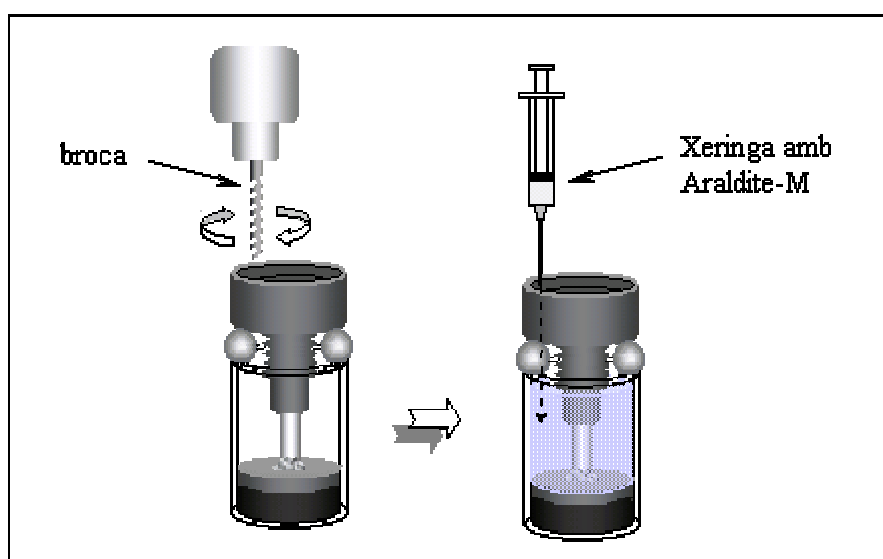
Per solucionar-ho, en lloc de recobrir totalment la part de la rosca del connector amb parafilm, es va decidir posar dues boles de parafilm enganxades al connector amb líquid adhesiu, i el cos de vidre també s'enganxà amb líquid adhesiu a les boles de parafilm de manera que el connector no es desplaça respecte el cos de vidre durant la introducció del compòsit (veure figura 2.4-3), però

queda espai entre el connector i el cos de vidre per on pot sortir l'aire en dilatar-se. Per últim, es curà el compòsit.



**Figura 2.4-3.** Esquema de la construcció definitiva dels sensors amperomètrics.

Es van fer algunes proves amb els elèctrodes confeccionats d'aquesta manera, i es va observar que penetrava dissolvent a l'interior del cos, possiblement a través de la interfície vidre-compòsit, ja que l'adsorció del compòsit al cos de vidre és baixa, tot i que també podria penetrar a través del compòsit, que és lleugerament porós. Això fa que les connexions es mullin. Per evitar-ho, s'omplí tot el cos amb Araldite-M un cop curat el compòsit (figura 2.4-4), de manera que les connexions queden totalment aïllades. Primer es curà el compòsit perquè l'Araldite-M, en escalfar-se, passa per una primera fase on esdevé més fluid, de manera que penetraria dins l'estructura del compòsit, ja que el polímer emprat en el compòsit també esdevé més fluid durant la primera fase de curació.



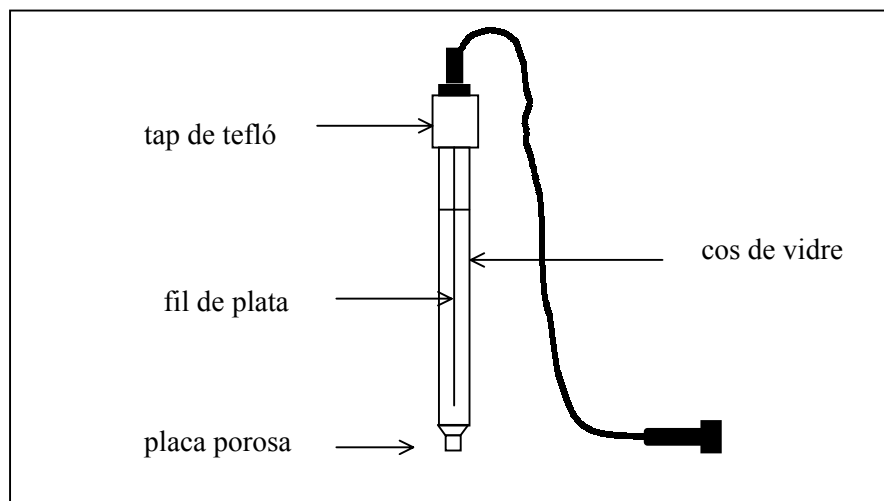
**Figura 2.4-4.** Esquema del mètode d'introducció del polímer dins del sensor amb el compòsit ja curat.

El polímer que es va escollir va ser l'Araldite-M ja que per omplir el cos de polímer, aquest s'ha d'injectar a través d'un forat que es fa al connector (figura 2.4-4), i l'Araldite-M és el que presenta una viscositat més baixa abans de curar, de manera que permet ser injectat a través d'aquest forat. L'ompliment del cos de vidre amb Araldite-M no només aïlla perfectament les connexions internes de l'elèctrode, sinó que a més, s'aconsegueix una millor estabilitat mecànica de l'elèctrode ja que totes les seves parts constituents queden més ben unides.

## **2.5. Problemàtica de l'elèctrode de referència**

Una cel·la amperomètrica consta de tres elèctrodes: un elèctrode de treball, que és el que s'ha confeccionat al llarg del present treball i on es produeix la reacció redox indicadora que permet determinar la concentració d'analít, un elèctrode auxiliar, que tanca el circuit, i que en aquest cas concret és de platí, i un elèctrode de referència, que normalment és un elèctrode de Ag/AgCl o de calomelans.

El present cas, però, presenta un problema pel que fa a la utilització dels elèctrodes de referència esmentats degut a l'aparició de potencials d'unió líquida, ja que els ponts salins no funcionarien en medis orgànics. Per tant, es va utilitzar un elèctrode de referència especial per medis no aquosos, al qual es referirà com a elèctrode de Ag/Ag<sup>+</sup>. Aquest elèctrode consisteix en un fil de Ag dins d'un cos de vidre on hi ha una solució en el mateix solvent en el que es treballa, de Ag<sup>+</sup> (0.01M) (que s'introdueix en forma de AgNO<sub>3</sub> o de AgClO<sub>4</sub>, segons la solubilitat de cada sal en cada solvent), i de la sal inert a la mateixa concentració que s'empra al medi de treball. Aquesta és la solució de referència, i permet minimitzar potencials d'unió líquida. L'elèctrode de referència es connecta amb la solució de treball a través d'una placa porosa de vidre fritat. L'esquema d'aquest elèctrode es mostra a la figura 5.1-1. La solució de referència es renovà cada 2-3 dies i l'elèctrode s'emmagatzemà protegit de la llum, ja que l'oxidació de la plata per formar òxid de plata s'inicia fotoquímicament. L'oxidació de la plata s'ha d'evitar ja que l'òxid de plata és insoluble i taponaria els porus del vidre fritat, a la vegada que disminuiria la concentració d'ions Ag<sup>+</sup> a la solució de referència.



**Figura 5.1-1.** Esquema de l'elèctrode de referència de  $Ag/Ag^+$

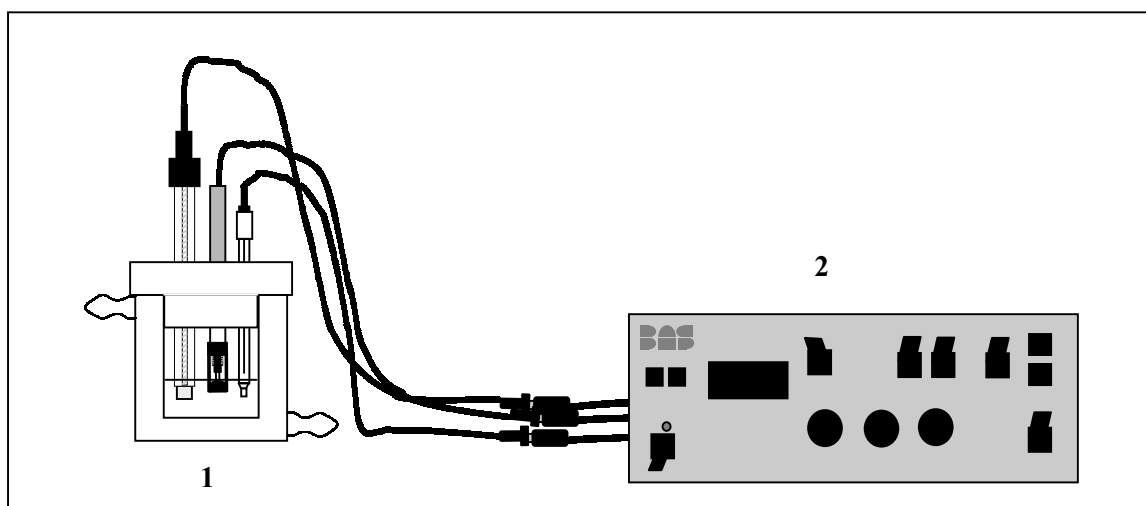
El potencial de l'elèctrode de  $Ag/Ag^+$  respecte un elèctrode de referència de  $Ag/AgCl$  mesurat en acetonitril amb una concentració de sal inerta (perclorat de tetrabutilamoni) de 0.1 M és aproximadament 375 mV.

## 2.6. Disseny de la cel·la electroquímica

Tenint en compte la facilitat amb la qual s'evaporen els solvents orgànics, cal que la cel·la de treball estigui tapada el més hermèticament possible. Per aquest motiu, es va construir un tap de tefló amb els forats corresponents a les posicions dels elèctrodes amb la mida justa, de manera que quedés el mínim d'espai per on pogués escapar el solvent. L'esquema de la cel·la de treball es mostra a la figura 2.6-1.

Quan es treballà amb tetrahidrofurà, acetona i cloroform, es va refrigerar la cel·la, per tant aquesta ha de tenir una camisa externa per on es fa passar aigua a  $0^{\circ}C$  mitjançant una bomba connectada a un bany d'aigua també a  $0^{\circ}C$ . Per refrigerar es treballà amb aigua a  $0^{\circ}C$  perquè aquestes condicions són força reproduïbles, però a la vegada resulten econòmiques. No obstant això, si es decidís emprar aquests solvents per realitzar anàlisis amb biosensors, es treballaria amb un bany termostatitzat refrigerant que permetés treballar a una temperatura més elevada, ja que un enzim a una temperatura tan baixa presentaria una activitat massa baixa. Pel que fa a la resta de solvents estudiats (acetonitril, etanol i metanol) es va treballar a temperatura ambient. En tots els casos, l'electròlit suport va ser perclorat de *t*-butilamoni (TBAP) o *p*-toluensulfonat de tetrabutilamoni (TBTS), en una concentració de 0.1 M per minimitzar la resistència del medi.





**Figura 2.6-1.** Esquema de la cel·la de treball. 1. cel·la de treball tapada amb una tapadora de tefló, d'esquerra a dreta es troba l'elèctrode auxiliar, l'elèctrode de treball i l'elèctrode de referència, 2. amperímetre

## 2.7. Bibliografia

1. Ellis, B.; "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Blackie Academic & Professional, **1993**.
2. Matthews, F. L.; Rawlings, R. D.; "Composite materials: Engineering and science", Chapman & Hall, **1994**, pg. 171-172
3. "Handbook of composites", Ed. George Lubin, Van Nostrand Reinhold Company, Inc. **1982**, pg 57-88
4. Smith, W. F.; "Fundamentos de la ciencia e ingenieria de materiales", Ed. McGraw-Hill, **1993**, pg 343-437
5. Osswald, T. A.; Menges, G.; "Materials Science of Polymers for Engineers", Ed. Hanser Publishers, **1996**.
6. [www.polyurethane.org/polyurethane\\_material/tpu/physical\\_properties.html](http://www.polyurethane.org/polyurethane_material/tpu/physical_properties.html)
7. Oertel, G.; "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, **1985**, pg 7-41
8. Smith, A. L.; "The Analytical Chemistry of Silicones", Vol 112 in Chemical Analysis: A Series of Monographs; Ed. John Wiley & Sons, Inc. **1991**, pg. 3-17
9. Zubay, G.; "Biochemistry", Wm. C. Brown Publishers, **1983**, chapters 3, 4, 8, 9 and 10
10. Laane, C.; Boeren, S.; Vos, K.; Veeger, C.; *Biotech. and Bioeng.*; 30 (**1987**) 81-87.
11. Zaks, A.; Klibanov, A. M.; *J Biol. Chem.*; 263 (**1988**) 3194-3201.
12. Stahl, M.; Mansson, M.-O.; Mosbach, K.; *Biotech. Letters*; 12 (**1990**) 161-166.
13. Gaertner, H. F.; Puigserver, A. J.; *Biotech. and Bioeng.*; 36 (**1990**) 601-607.
14. Yang, D.; Rhee, H. S.; *Biotech. and Bioeng.*; 40 (**1992**) 748-752.

15. Estrada, P.; Baroto, W.; Castillon, M. P.; Acebal, C.; Arche, R.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.*; 56 (1993) 59-65.
16. Burton, S. G.; Duncan, J. R.; Kaye, P. T.; Rose, P. D.; *Biotech. and Bioeng.*; 42 (1993) 938-944.
17. Ye. Y.-H.; Tian, G.-L.; Xing, G.-W.; Dai, D.-C.; Chen, G.; Li, C.-X; *Tetrahedron*; 54 (1998) 12585-12596.
18. Natarajan, K. R.; *J. Chem. Educ.*; 68 (1991) 13-16.
19. Gorman, L. A. S.; Dordick, J. S.; *Biotech. and Bioeng.*; 39 (1992) 392-397.
20. Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; Lyons, M. E. G.; *Biosens. & Bioelectr.*; 12 (1997) 53-75.
21. Hipólito-Moreno, A.; León-González, M. E.; Pérez-Arribas, L. V.; Polo-Díez, L. M.; *Anal. Chim. Acta*, 362 (1998) 187-192.
22. Deng, Q.; Dong, S.; *Anal. Chem.*, 67(1995) 1357-1360.
23. Deng, Q.; Dong, S.; *Analyst*, 121 (1996) 1979-1982.
24. Dong, S.; Guo, Y.; *Anal. Chem.*, 66 (1994) 3895-3899.
25. Wang, J.; Dempsey, E.; Eremenko, A.; Smyth, M. R.; *Anal. Chim. Acta*, 279 (1993) 203-208.
26. Iwuoha, E. I.; Saenz de Villaverde, D.; García, N. P.; Smyth, M. R.; Pingarron, J. M.; *Biosens. & Bioelectr.*, 12 (1997) 749-761.
27. Tatsuma, T.; Ariyama, K.; Oyama, N.; *Anal. Chim. Acta*, 318 (1996) 297-301.
28. Iwuoha, E. I.; Smyth, M. R.; Lyons, M. E. G.; *J. Electroanal. Chem.*, 390 (1995) 35-45.
29. Schubert, F.; Saini, S.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chim. Acta*, 245 (1991) 133-138.
30. Wang, J.; Lin, Y.; Eremenko, A. V.; Ghindilis, A. L.; Kurochkin, I. N.; *Anal. Letters*, 26 (1993) 197-207.
31. Kröger, S.; Setford, S. J.; Turner, A. P. F.; *Anal. Chim. Acta*, 368 (1998) 219-231.
32. Lid, D.R.; “*Handbook of Chemistry and Physics*”, Ed. CRC, 1999.
33. Céspedes, F.; tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, 1993.
34. Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S.; *TrAC* 15 (1996) 296-303.
35. Céspedes, F.; Alegret, S.; *TrAC*, 19 (2000) 276-285.
36. Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F.; *J Electroana. Chem.*; 422 (1997) 91-97.
37. Navarro-Laboulais, J.; Vilaplana, J.; Gaertner, H. F.; García-Jareño, J. J.; Benito, D.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 484 (2000) 33-40.
38. Céspedes, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Bartrolí, J.; Alegret, S.; *Anal. Chim. Acta*, 273 (1993) 409.

## *Capítol 3*

---

### *Compatibilitat electroquímica de compòsits conductors rígids amb solvents orgànics*

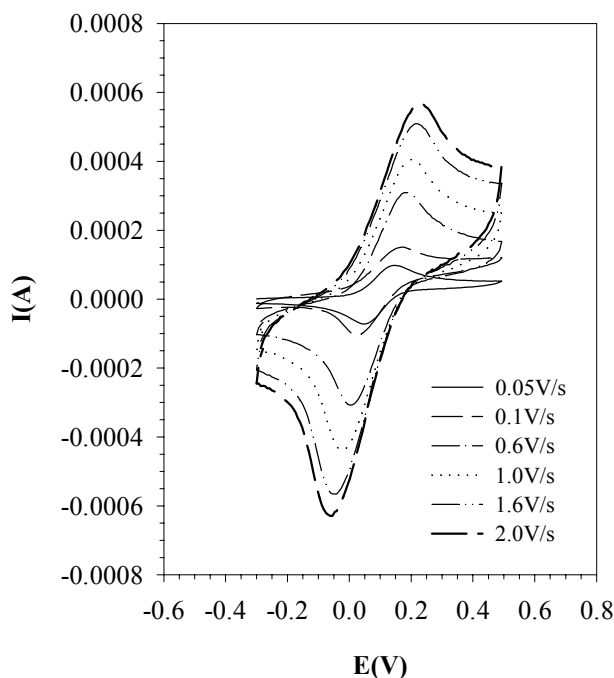
#### **3.1. Introducció**

L'estudi electroquímic realitzat sobre el comportament dels compòsits en medi no aquós s'ha portat a terme en dues etapes. En la primera etapa s'ha realitzat una selecció dels polímers que presentaven bones característiques de resposta i que mantenien la seva resposta després d'estar submergits en un medi no aquós durant un període de temps d'un dia, ja que per poder ser aplicats en la confecció de transductors electroquímics cal que la seva resposta no es modifiqui durant el temps d'estabilització previ a la realització d'un calibrat, ni durant el mateix calibrat.

En una segona etapa, s'han avaluat els compòsits seleccionats en la primera etapa d'estudi mitjançant calibrats i voltamperometria cíclica d'escombrat lineal, que permet estudiar el grau de modificació que pateixen els compòsits per penetració del solvent dins de la seva estructura. D'aquesta manera s'estudien els temps de vida dels compòsits quan es guarden submergits en cada un dels solvents estudiats i quan es guarden secs, mitjançant un estudi de la reproductibilitat de

les característiques dels voltamperogrames cíclics i dels paràmetres de calibrat. A més, s'estudiarà la reproductibilitat de les superfícies successives en anar polint els compòsits, també a partir de la reproductibilitat dels voltamperogrames cíclics i de les corbes de calibrat.

Per tal de seleccionar la velocitat d'escombrat més adequada per realitzar els voltamperogrames cíclics, es van registrar diversos registres a diferents velocitats d'escombrat. La figura 3.1-1 mostra els resultats obtinguts amb el compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit en acetonitril amb una concentració de sal inert (perclorat de tetrabutilamoni (TBAP)) de 0.1 M, en presència de ferroccè 0.9 mM. Com es pot veure, 0.1 V/s és una velocitat prou baixa com per evitar problemes de caiguda òhmica, i alhora, aquesta velocitat és prou elevada com per poder treballar còmodament.



**Figura 3.1-1.** Evolució de la forma dels voltamperogrames cíclics en augmentar la velocitat d'escombrat. Es van realitzar amb acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferroccè 0.9 mM, a temperatura ambient.

Els resultats obtinguts amb la resta de compòsits i en la resta de dissolvents és similar als mostrats a la figura 3.1-1. Per tant, la velocitat d'escombrat rutinària emprada per realitzar els voltamperogrames cíclics serà 0.1 V/s en l'estudi del temps de vida i la reproductibilitat de les superfícies successives en polir el compòsit.

La concentració de sal inerta emprada a la major part de la bibliografia consultada està compresa entre 0.05 M<sup>1</sup> i 0.1 M<sup>2</sup> (tot i que en algunes ocasions també és de 0.15 M<sup>3</sup>). En el present treball s'ha seleccionat una concentració de 0.1 M de sal inerta per cada solvent. Aquesta concentració

està en suficient excés com per aconseguir una resposta electroquímica independent de les petites dilucions que es produeixen al llarg de processos de calibrat. Les sals inerts utilitzades en aquesta part del treball són el *p*-toluensulfonat de tetrabutilamoni (TBTS) i perclorat de tetrabutilamoni (TBAP).

En general, com es va esmentar a §2.1.3, els experiments s'han realitzat a temperatura ambient, excepte en els casos dels experiments fets amb tetrahidrofurà, cloroform i acetona, ja que s'evaporen massa ràpid a temperatura ambient, de manera que les concentracions de ferroccè i sal inerta anirien variant al llarg del temps invertit en realitzar els voltamperogrames cíclics o els calibrats. En aquests tres casos s'ha treballat a 0°C, ja que aquesta temperatura es pot aconseguir fàcilment amb un bany de gel.

Les anàlisis amperomètriques es basen en la mesura de la intensitat de polarització per difusió,  $i_D$ , i aquesta és proporcional a la concentració de l'espècie electroactiva present al medi de reacció<sup>4</sup>, seguint l'equació (3.1-1)

$$i_D = K \cdot C_0 \quad (3.1-1)$$

on  $K$  és una constant de proporcionalitat que s'obté empíricament com a pendent de la recta de calibrat,  $i_D$  és la intensitat limitada per la difusió i  $C_0$  és la concentració de l'espècie electroactiva al si de la solució.

Per tant, es poden fer dos tipus de representacions gràfiques possibles de les dades obtingudes a un calibrat. Per una banda, es podrien representar directament els valors mesurats de  $i_D$  respecte els valors de la concentració. En aquest cas s'obtidria com a pendent la constant de proporcionalitat entre la intensitat i la concentració. Però quan el rang de concentracions de l'espècie electroactiva estudiat té diversos ordres de magnitud, és més pràctic representar el  $\log(i_D)$  respecte el  $\log(C_0)$ <sup>5</sup>, ja que d'aquesta manera els punts queden distribuïts de manera més uniforme a la gràfica i permet observar amb més globalment la resposta de l'elèctrode. En aquest cas la corba de calibrat seguirà una funció del tipus que es mostra a l'equació (3.1-2):

$$\log(i_D) = \log(K) + m \cdot \log(C_0) \quad (3.1-2)$$

on  $m$  és el pendent de la corba i hauria de ser 1.

En el present treball la representació de les dades dels calibrats es realitzaran sempre amb el  $\log(i_D)$  respecte el  $\log(C_0)$ , atès que, tot i que no tots els calibrats realitzats cobreixen un rang de més d'un ordre de magnitud en concentracions, s'ha vist que aquesta representació permet fer un tractament dels calibrats més detallat, ja que els punts queden distribuïts més uniformement al llarg dels eixos i així s'observen millor els punts que no s'ajusten a la recta. D'aquesta manera, a partir de les ordenades a l'origen s'obtidrà el  $\log(K)$ , i el pendent hauria de ser aproximadament 1.

Els potencials escollits per fer els calibrats s'han obtingut a partir dels voltamperogrames cíclics. S'escollí un potencial lleugerament més positiu que el potencial on apareixia el pic d'oxidació del ferroccè, per tal d'aconseguir un senyal més estable. En aquest estudi, no cal tenir en compte les interferències, ja que les mostres són preparades al laboratori, i per tant no són mostres complexes.

### 3.2. Reactius i instruments

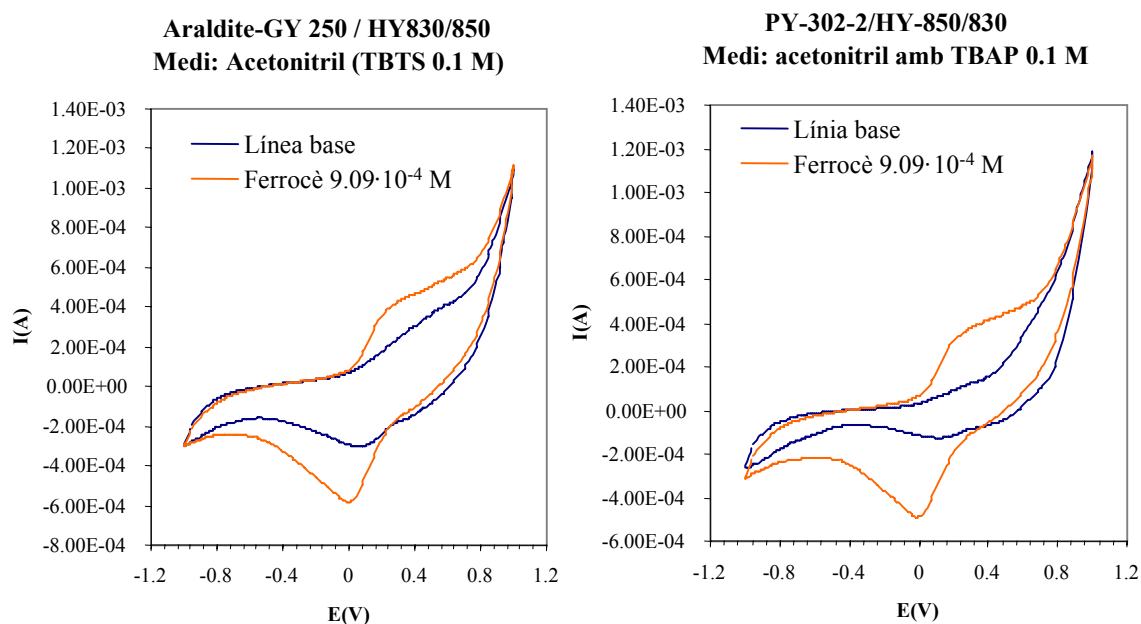
Tots els solvents emprats són de grau de puresa HPLC, i es van obtenir de Panreac. Els experiments de voltamperometria cíclica i les corbes de calibrat es van portar a terme en solucions de perclorat de tetrabutilamoni (TBAP) 0.1 M (Fluka), en cada un dels solvents emprats. El ferroçè es va obtenir d'Aldrich. Tots els experiments es van realitzar a temperatura ambient. Com a elèctrode de referència es va utilitzar un elèctrode de primera espècie de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , de la casa BAS, model MF-2062, i com a auxiliar es va emprar un fil de platí (Crison).

Es van emprar tres tipus de potenciostat. Els voltamperogrames cíclics registrats pels composts basats en Araldite-M/HY5162, Araldite-CW2215/HY5162, silicona, poliéster, poliuretà, Epo-tek H77, Araldite-GY250/HY-830/HY850 i Araldite-PY302-2/HY-830/HY850 es van obtenir emprant un AUTOLAB, model PGSTAT-10 (Eco Chemie), i els corresponents calibrats es van realitzar emprant un potenciostat BAS, model LC-4C. Els experiments realitzats amb els composts d'Araldite-GY250/HY956, Araldite-GY250/HY943 i Araldite-PY302-2/HY943 es van realitzar amb un potenciostat de CH Instruments, model 660. En els experiments en els quals es va refrigerar es va emprar una bomba obtinguda de SBS Instruments.

### 3.3. Proves inicials

Els solvents que s'han estudiat són acetona, acetonitril, etanol, metanol, cloroform, tetrahidrofurà i hexà. La selecció d'aquests solvents va ser feta amb l'objectiu de cobrir un rang ample de polaritats i valors de  $\log(P)$ , tal com es va explicar més detalladament a §2.1.3.

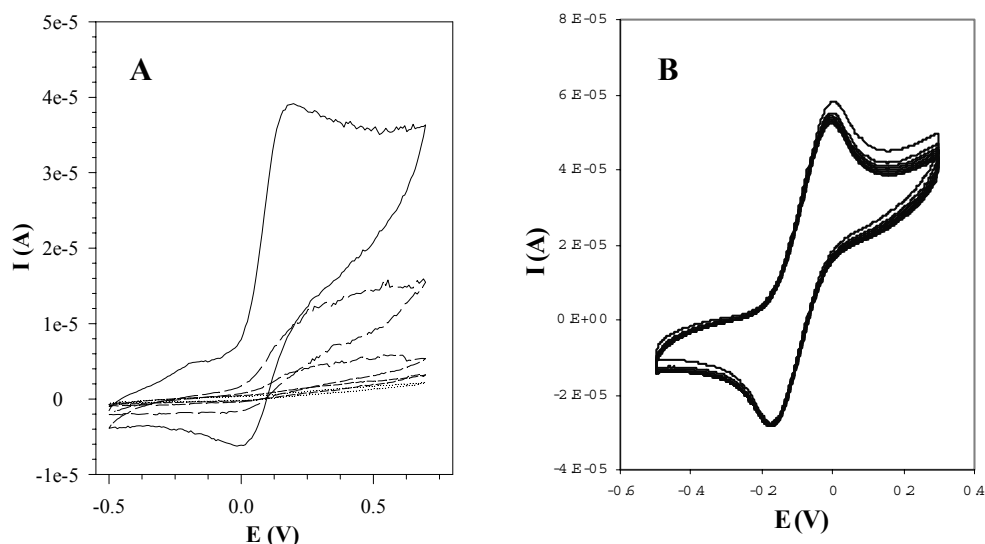
Amb els diferents elèctrodes construïts amb els composts de proporcions seleccionades es van realitzar voltamperogrames cíclics en els solvents on mostraven bona estabilitat física per determinar la seva compatibilitat electroquímica. Es va observar que els composts curats amb enduridors HY830/HY850 presentaven pics en absència de mediador, tal com es mostra a la figura 3.3-1. Això significa que aquests enduridors contenen material electroactiu, que interferiria amb les anàlisis, per tant els composts basats en les resines Araldite GY-250/HY830/HY850 i Araldite PY-302-2/HY830/HY850 van ser descartats.



**Figura 3.3-1.** Voltamperogrames cíclics obtinguts amb els compòsits basats en les resines Araldite GY-250/HY 830/HY 850 i Araldite PY-302-2/HY 830/HY 850. Es van realitzar a temperatura ambient, en acetonitril amb TBAP 0.1 M, sense ferrocè i amb 0.9 mM de ferrocè. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar.

La resta de compòsits van resultar ser inerts electroquímicament. Aquests elèctrodes, doncs, van ser estudiats en els diferents solvents on mostraven estabilitat física. En alguns casos es va trobar que l'elèctrode no presentava estabilitat electroquímica ja que el solvent penetrava l'estructura del polímer provocant un inflament que trencava els camins de conducció fent que el compòsit deixés de ser conductor. Aquest fenomen es traduïa en una pèrdua ràpida de la resposta electroquímica obtinguda en realitzar voltamperogrames cíclics successius, tal com es mostra a la figura 3.3-2.A.

En uns altres casos es va obtenir bona estabilitat electroquímica durant un període de temps d'un dia, obtenint-se voltamperogrames cíclics reproduïbles, tal com es mostra a la figura 3.3-2.B.



**Figura 3.3-2.** Voltamperogrames cíclics obtinguts amb els compòsits estudiats on es mostra un exemple de compòsit no compatible amb un solvent orgànic, (A), i un exemple de compòsit estable compatible electroquímicament amb un solvent orgànic, (B). (A) voltamperogrames cíclics obtinguts amb el compòsit basat en la resina Epo-tek H77 en acetonitril; (B) voltamperogrames cíclics obtinguts amb el compòsit basat en la resina d' Araldite GY-250/HY 943 en metanol. Aquests voltamperogrames es van realitzar a temperatura ambient amb TBAP 0.1 M com a electrolit suport i ferroçè 0.9 mM com a material electroactiu. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar.

Els resultats d'estabilitat electroquímica obtinguts amb aquests compòsits es mostren a la taula 3.3-1. Aquells compòsits que van mostrar bona estabilitat electroquímica, es van estudiar més profundament, tal i com es veurà a continuació.

**Quadre 3.3-1: Estabilitat electroquímica dels compòsits en els solvents**

	Araldite-M /HY5162	Araldite-CW2215 /HY5163	Silicona	Araldite-GY250 /HY-943	Araldite-GY250 /HY-956	Aralite-PY302- 2 /HY-943
Acetonitril	✓✓	✓✓	✓✓	✗	✗	✗
Metanol	✗	✓✓	✓✓	✓✓	✗	✓✓
Acetona	✓✓	✓✓	✗	✗	✗	✗
Etanol	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓	✗	✓✓
Cloroform	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Tetrahidro- furà	✗	✗	✗	✗	✗	✗
Hexà:Etanol (1:1)	✗	✗	✗	✓✓	✗	✓✓

✓✓ Bona estabilitat electroquímica al llarg d'un dia

✗ Es perd la resposta electroquímica en menys d'un dia



### **3.4. Temps de vida**

Un cop es van trobar compòsits compatibles electroquímicament amb certs solvents orgànics, es va procedir a estudiar els períodes de temps que aquests compòsits mantenen la seva estabilitat electroquímica en els solvents, ja que de cara a la construcció de sensors aquesta dada serà important a l'hora de determinar el temps de vida del sensor. L'estudi es va realitzar emprant dos elèctrodes per cada compòsit i per cada solvent. Un d'aquests elèctrodes es va emmagatzemar sec i l'altre en el solvent en el qual s'està estudiant. D'aquesta manera es va poder estudiar l'estabilitat del compòsit quan s'exposa a cada un dels solvents orgànics durant un període de temps perllongat, factor que resultarà determinant si aquests compòsits s'apliquen com a sensors en sistemes FIA o com a detectors cromatogràfics.

Com a mesura de l'estabilitat d'aquests compòsits al llarg del temps es va prendre la reproductibilitat dels paràmetres de regressió de les corbes de calibrat. També es van realitzar voltamperogrames cíclics al llarg dels períodes de temps en els quals els compòsits van ser estudiats i es va comparar la forma i l'alçada de pic obtingudes en cada cas.

Per tal de seleccionar els potencials més adequats per realitzar les corbes de calibrat per cada elèctrode en cada solvent, es van realitzar voltamperogrames cíclics. El quadre 3.4-1 mostra els potencials d'oxidació i de reducció del ferroçè obtinguts per cada compòsit en cada un dels solvents estudiats (amb una concentració de ferroçè de 0.9 mM i d'electròlit suport de 0.1 M), a una velocitat d'escombrat de potencials de 0.1 V/s.

El potencial escollit per fer els calibrats amperomètrics va ser més positiu que el potencial de pic d'oxidació, per tal d'aconseguir un senyal més estable. El potencial aplicat per realitzar els calibrats, doncs, s'especificarà en cada cas.

#### **3.4.1. Araldite-M/HY5162 – 60% grafit**

##### ***Acetonitril***

A partir dels voltamperogrames cíclics que s'han realitzat amb els elèctrodes d'Araldite-M/HY5162 – 60% grafit, figura 3.4.1-1, es pot predir una bona estabilitat d'aquest material quan s'emmagatzemà en acetonitril. Per tant, cal esperar també una bona reproductibilitat dels resultats quan aquest elèctrode es guardà sec. Aquesta extrapolació és possible degut al fet que aquest solvent no sembla modificar l'estructura del compòsit de manera que afecti el seu comportament electroquímic ja que la separació dels pics d'oxidació i de reducció no augmenta al llarg del temps i la intensitat dels pics per una concentració de ferroçè determinada no decreix amb el temps. Les corbes de calibrat mostrades a les figures 3.4.1-2 i 3.4.1-3 confirmen aquesta teoria.

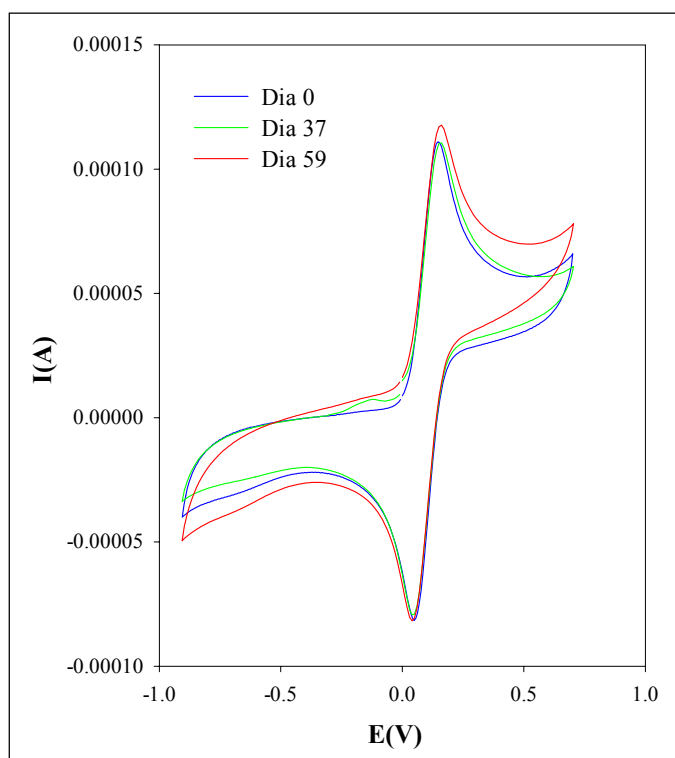
Per tal d'obtenir una visió més quantitativa, és interessant examinar els paràmetres d'aquests calibrats donats als quadres 3.4.1-1 i 3.4.1-2, de manera que es pot observar una bona reproductibilitat dels resultats dels calibrats realitzats amb els composts d'Araldite-M al llarg del temps, emmagatzemats en acetonitril i secs, respectivament.

Composit	Acetonitril			Acetona			Etanol			Metanol			Hexà:Etanol (1:1)		
	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)	$E^o$ (mV)	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)	$E^o$ (mV)	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)	$E^o$ (mV)	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)	$E^o$ (mV)	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)	$E^o$ (mV)
<i>Araldite-M / HY5162 - 60% grafit</i>	148	54	101	-120	-255	-188	-15	-190	-103	-	-	-	-	-	-
<i>Araldite-CW2215 / HY5162 - 40% grafit</i>	154	44	99	-120	-245	-183	-32	-184	-108	-79	-199	-139	-	-	-
<i>Silicona - 50% grafit</i>	252	-38	107	-	-	-	13	-227	-107	-84	-211	-148	-	-	-
<i>Araldite-GY250 / HY-943 - 60% grafit</i>	-	-	-	-	-	-	-24	-171	-98	-89	-181	-135	52	-270	-109
<i>Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit</i>	-	-	-	-	-	-	-23	-169	-96	-81	-189	-135	15	-236	-111
<b>DER</b>			4%			2%			5%			4%			1%

$E_{ox}$ : Potencial de pic de d'oxidació del voltamperograma cíclic obtingut a  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

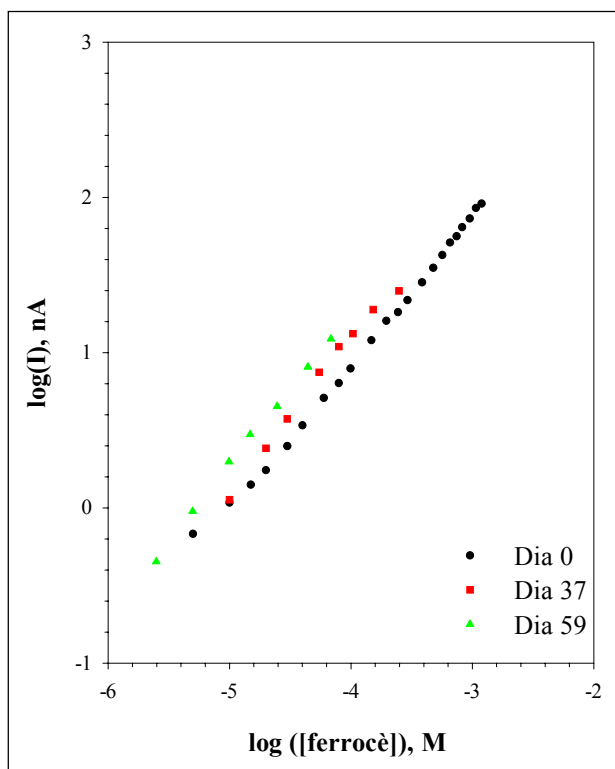
$E_{red}$ : Potencial de pic de reducció del voltamperograma cíclic obtingut a  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

$E^o$ : Potencial formal del ferrocè obtingut com a potencial mig entre el potencial de pic d'oxidació i el de pic de reducció



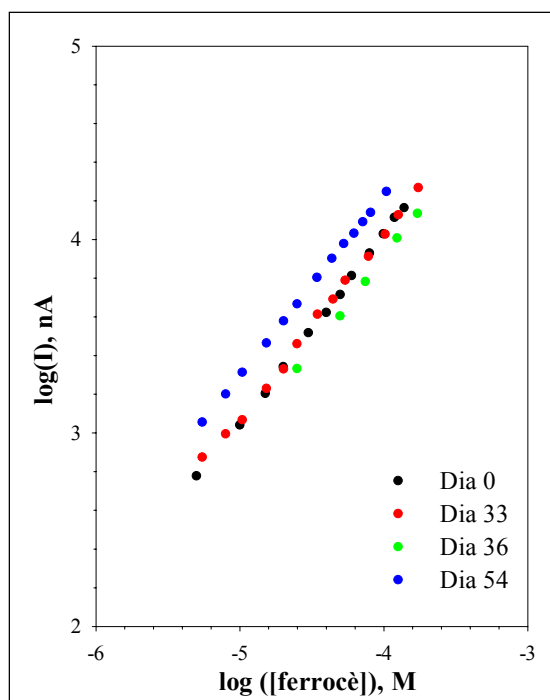
**Figura 3.4.1-1.** Voltamperogrames cíclics realitzats en acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-M/HY5162–60% grafit emmagatzemat en acetonitril. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Per tant, en base als resultats obtinguts, es pot afirmar que el transductor d'Araldite-M mostra una bona estabilitat en aquest solvent al llarg d'un període d'aproximadament dos mesos, tant si s'emmagatzema sec o en acetonitril, ja que com es pot observar als quadres 3.4.1-1 i 3.4.1-2, s'obté una bona reproductibilitat dels pendents i de les ordenades a l'origen. Cal tenir en compte que les condicions experimentals, com la temperatura, no van ser optimitzades, de manera que, com que els experiments estan separats per períodes amplis de temps, certes condicions ambientals es veuran modificades, donant lloc a una variabilitat experimental relativament elevada.



**Figura 3.4.1-2.** Corbes de calibrat realitzades en acetonitril amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – Grafit (60%) emmagatzemat en acetonitril. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 220 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.1-1</b>				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
<i>Araldite-M/HY5162 - 60% grafit, emmagatzemat en acetonitril</i>				
<i>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M</i>				
<i>Potencial aplicat 220 mV</i>				
<i>Període de temps (Dies)</i>	<i><math>I_{\text{residual}}</math> (nA)</i>	<i>r</i>	<i>Pendent</i>	<i><math>\log(K)</math> (<math>K = \text{nA}/\text{M}</math>)</i>
0	310	0.9990 (n=6)	0.98	8.11
37	430	0.998 (n=7)	1.04	8.30
59	460	0.9990 (n=7)	0.99	8.22
<i>Coefficient de variació</i>			1%	3%

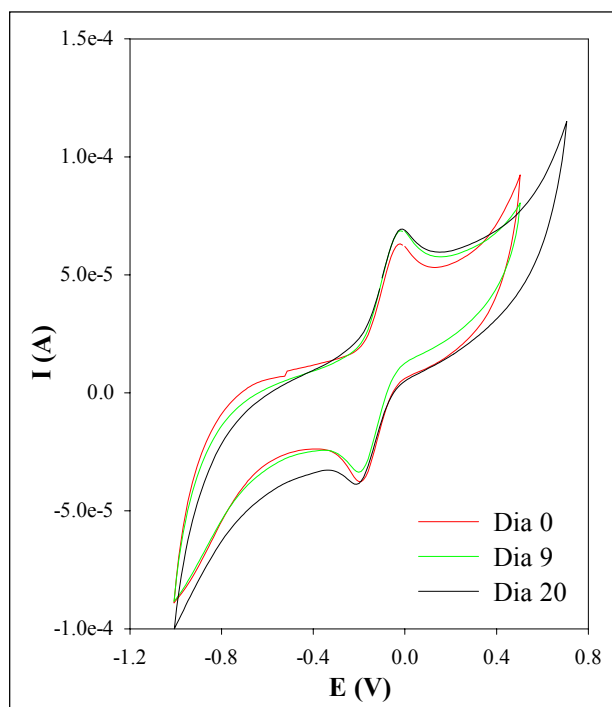


**Figura 3.4.1-3.** Corbes de calibrat realitzades en acetonitril amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – Grafit (60%) emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 220 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.1-2				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-M/HY5162 - 60% grafit, emmagatzemat sec				
Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M				
Potencial aplicat 220 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	580	0.9997 (n=28)	0.99	8.00
33	630	0.9995 (n=12)	0.98	7.94
36	630	0.9997 (n=5)	0.97	7.78
54	600	0.99995 (n=16)	0.93	7.96
<b>Coeficient de variació</b>			1%	3%

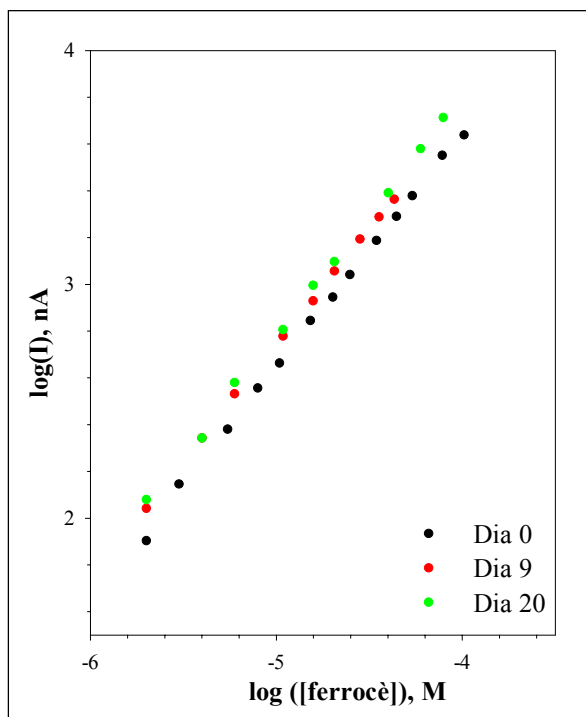
**Etanol**

La figura 3.4.1-4 mostra els voltamperogrames cíclics obtinguts amb un compost d'Araldite-M/HY5162 – 60% grafit en etanol al llarg de diferents períodes de temps, emmagatzemant aquest elèctrode en etanol durant els períodes de temps entre voltamperogrames.



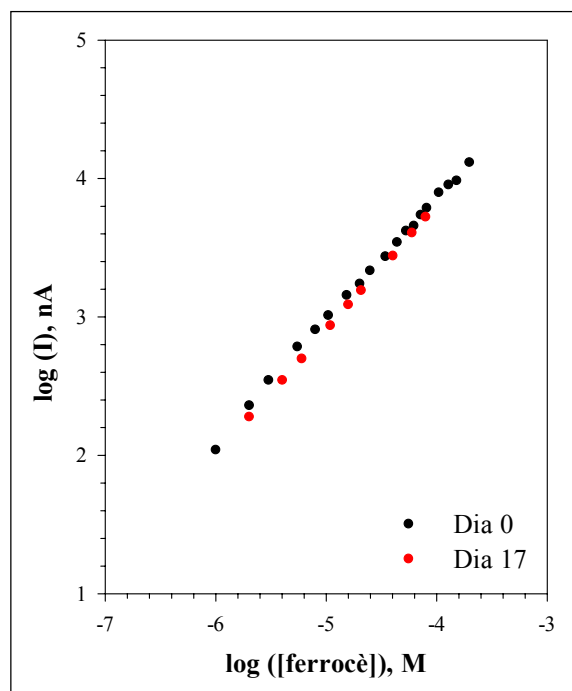
**Figura 3.4.1-4.** Voltamperogrames cíclics realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-M/HY5162–Grafit (60%) emmagatzemat en etanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Tal com s'ha vist en el cas de l'acetonitril, s'ha obtingut una bona reproductibilitat dels voltamperogrames cíclics al llarg d'un període de 20 dies, cosa que permet predir una bona reproductibilitat dels calibrats realitzats al llarg del temps, tant emmagatzemant aquest elèctrode en etanol com sec, tal com es pot veure a les figures 3.4.1-5 i 3.4.1-6, i més quantitativament als quadres 3.4.1-3 i 3.4.1-4, on es mostren els paràmetres de calibrat i la variabilitat obtingut dels mateixos.



**Figura 3.4.1-5.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – 60% grafit emmagatzemat en etanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 30 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.1-3				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-M/HY5162 - 60% grafit, emmagatzemat en etanol				
Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1M				
Potencial aplicat 30 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	2560	0.9996 (n=19)	0.99	7.60
9	2330	0.99990 (n=9)	0.99	7.70
20	2600	0.9995 (n=9)	1.03	7.91
<b>Coefficient de variació</b>			2%	2%



**Figura 3.4.1-6.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-M/HY5162–60% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 30 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

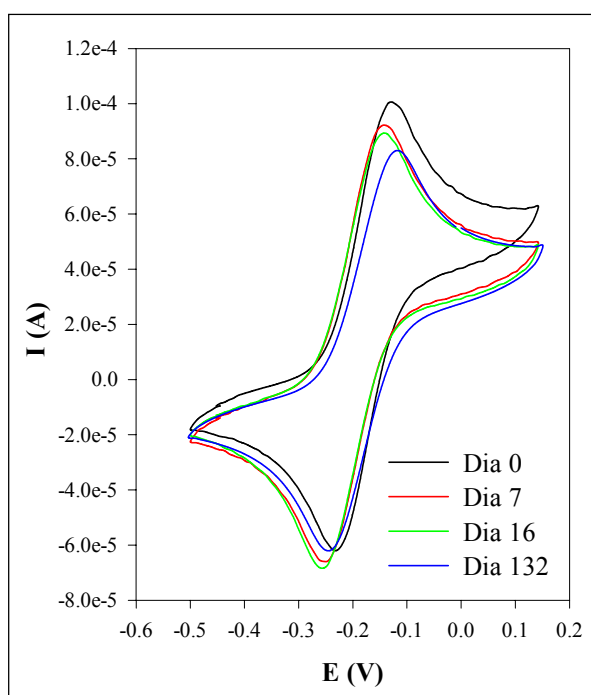
<b>Quadre 3.4.1-4</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-M/HY5162 - 60% grafit, emmagatzemat sec</b>				
<b>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1M</b>				
<b>Potencial aplicat 30 mV</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
0	1930	0.9995 (n=18)	0.89	7.42
17	1670	0.99990 (n=9)	0.90	7.43

Per motius de temps, no es va estudiar el comportament d'aquest elèctrode en etanol per un període de temps superior a 20 dies, però donada l'excel·lent reproductibilitat dels resultats al llarg d'aquest període de temps és lògic esperar una bona estabilitat d'aquest elèctrode en etanol al llarg de períodes de temps més amplis a l'estudiat en aquest treball.

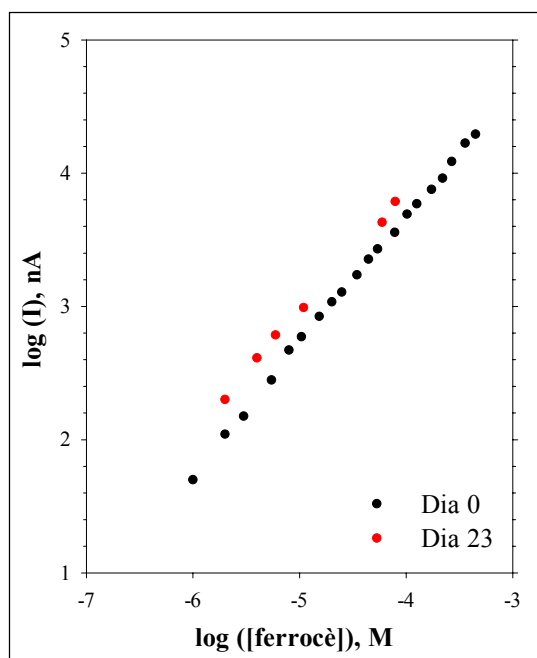


### Acetona

Els voltamperogrames cíclics obtinguts amb l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – 60% grafit, figura 3.4.1-7, mostren bones característiques de resposta, així com una bona estabilitat d'aquest elèctrode en acetona al llarg de diferents períodes de temps d'exposició al solvent. Per tant, un cop més cal esperar una bona reproductibilitat de les corbes de calibrat realitzades amb aquest elèctrode en acetona. Efectivament, les figures 3.4.1-8 i 3.4.1-9, així com els quadres 3.4.1-5 i 3.4.1-6 confirmen una bona estabilitat electroquímica de l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – 60% grafit en acetona tant emmagatzemant-lo en aquest solvent com sec durant un període de gairebé un mes.

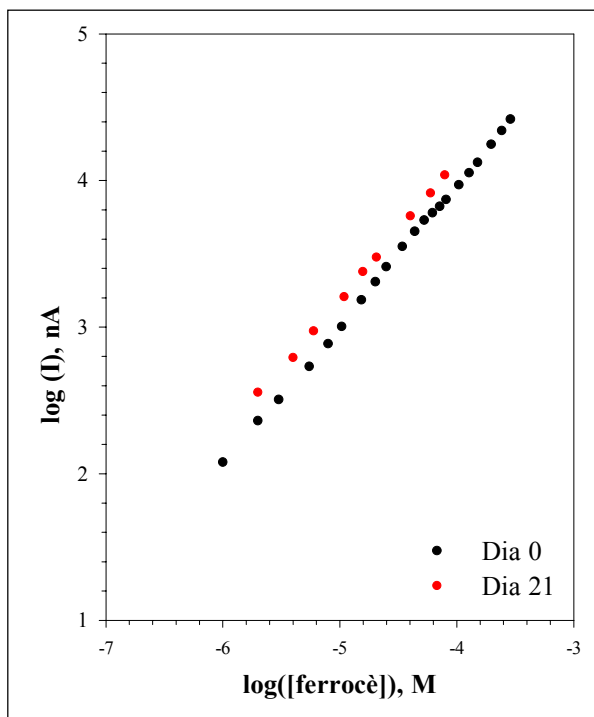


**Figura 3.4.1-7.** Voltamperogrames cíclics realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-M/HY5162–60% grafit emmagatzemat en acetona. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.1-8.** Corbes de calibrat realitzades en acetona amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – Grafit (60%) emmagatzemat en acetona. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 100 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a 0°C.

<b>Quadre 3.4.1-5</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-M/HY5162 - 60% grafit, emmagatzemat en acetona</b>				
<b>Calibrats realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 100 mV, 0°C</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	740	0.9995 (n=20)	0.96	7.52
23	1220	0.9990 (n=6)	0.90	7.48



**Figura 3.4.1-9.** Corbes de calibrat realitzades en acetona amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-M / HY5162 – Grafit (60%) emmagatzemat en acetona. Es van fer addicions de ferroccè. El potencial aplicat va ser 100 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a 0°C.

<b>Quadre 3.4.1-6</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-M/HY5162 - 60% grafit, emmagatzemat sec</b>				
<b>Calibrats realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 100 mV, 0°C</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	240	0.9996 (n=21)	0.96	7.79
21	240	0.9996 (n=9)	0.94	7.88

Cal destacar la dificultat afegida que presenta aquest solvent per reproduir les condicions experimentals, ja que es treballa a 0°C mitjançant la termostatització de la cel·la electroquímica bombejant aigua a 0°C dins de la camisa externa de la mateixa, tal com es va descriure a §2.1.3. La preparació de les solucions també es feia amb el solvent a aquesta temperatura, ja que la densitat de l'acetona depèn en gran mesura de la temperatura de treball. Per tant, si tot el solvent no es troba a 0°C

es produirà un error en la preparació de les solucions. Per un altre costat, quan es pipeteja la solució per introduir-la a la cel·la de treball, es produeix un cert escalfament de l'acetona per bescanvi de calor amb l'atmosfera, patint una certa dilatació que provocarà error en la mesura del volum. Aquest factors generen una disminució de la reproductibilitat dels calibrats, tant quan es treballa amb el transductor d'Araldite-M, com quan es treballa amb el d' Araldite CW-2215, tal com es veurà a §3.4.2.

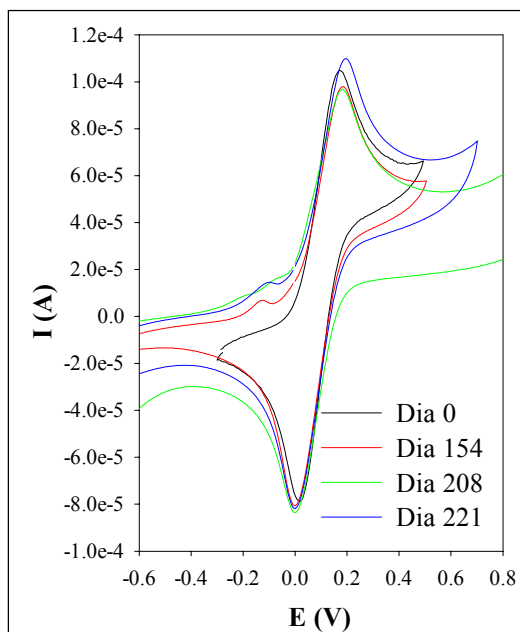
Degut als problemes tècnics derivats de treballar amb acetona, i a una limitació del temps, no es van realitzar calibrats al llarg d'un període de temps superior a 1 mes, però donat l'estudi qualitatiu realitzat a partir dels voltamperogrames cíclics que es van registrar al llarg de quatre mesos i mig es pot predir una bona estabilitat electroquímica d'aquest elèctrode en acetona al llarg d'aproximadament 4 mesos.

### **3.4.2. Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit**

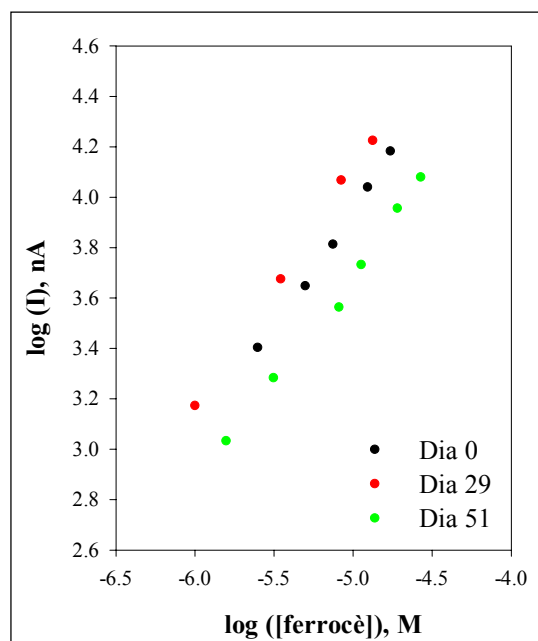
#### ***Acetonitril***

L'Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit, es comporta de manera semblant en acetonitril al compost d'Araldite-M/HY5162 – 60% grafit, tal com es pot observar a partir dels voltamperogrames cíclics de la figura 3.4.2-1 que es van registrar al llarg de diferents períodes de temps d'exposar el compost a acetonitril.

Una mesura més quantitativa de l'estabilitat electroquímica d'aquest compost en acetonitril es va obtenir mitjançant la realització de corbes de calibrat emmagatzemant aquest solvent en acetonitril i sec. Aquests calibrats es mostren a les figures 3.4.2-2 i 3.4.2-3. Als quadres 3.4.2-1 i 3.4.2-2 es mostren els paràmetres de calibrat i el coeficient de variació dels resultats. Es va obtenir una bona reproductibilitat dels resultats al llarg d'un mes en tots dos casos, de manera que es pot afirmar que aquest compost és estable en acetonitril tant emmagatzemat sec com en el mateix solvent. Tot i així, cal esmentar que és preferible emmagatzemar aquest compost sec, ja que quan s'exposa a contacte amb acetonitril durant períodes de temps superiors a 15 dies, es registren línies base cada cop més elevades, factor que suggereix una certa degradació del material per penetració del solvent.

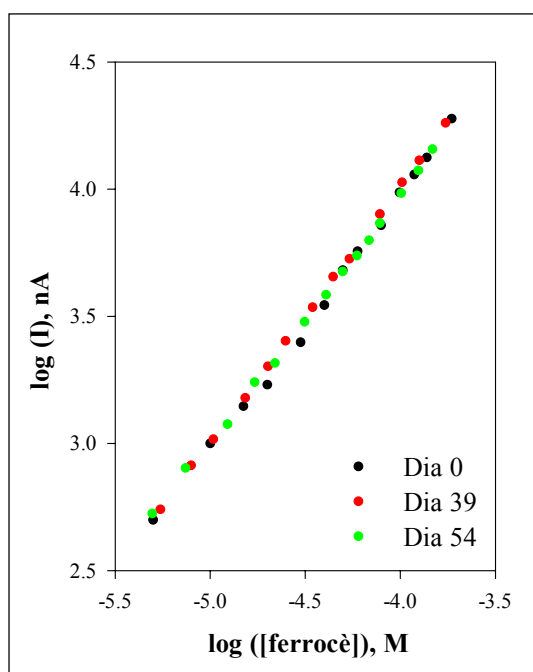


**Figura 3.4.2-1.** Voltamperogrames cíclics realitzats en acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215/HY5162–40% grafit emmagatzemat en acetonitril. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.2-2.** Corbes de calibrat realitzades en acetonitril amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat en acetonitril. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 245 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.2-1				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat en acetonitril Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M Potencial aplicat 245 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	1470	0.997 (n=5)	0.94	8.63
29	3440	0.998 (n=4)	0.95	8.90
51	6000	0.998 (n=6)	0.97	8.07
Coeficient de variació			2%	5%

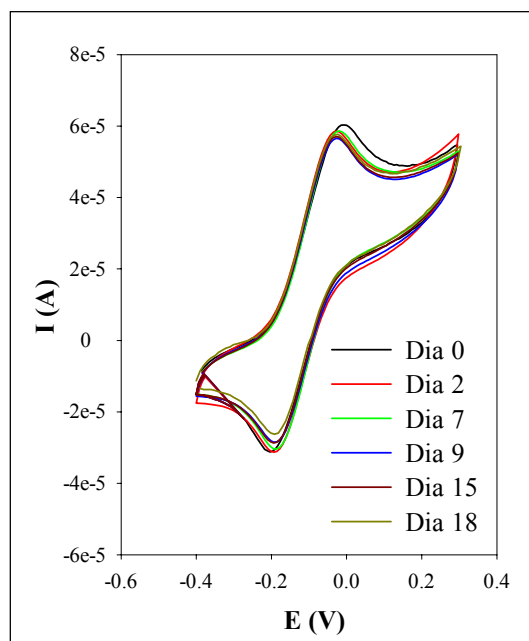


**Figura 3.4.2-3.** Corbes de calibrat realitzades en acetonitril amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 245 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.2-2				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat sec				
Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M				
Potencial aplicat 245 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	280	0.9995 (n=23)	1.04	8.16
39	250	0.99990 (n=19)	1.01	8.04
54	250	0.998 (n=15)	1.00	7.97
<b>Coefficient de variació</b>			2%	1%

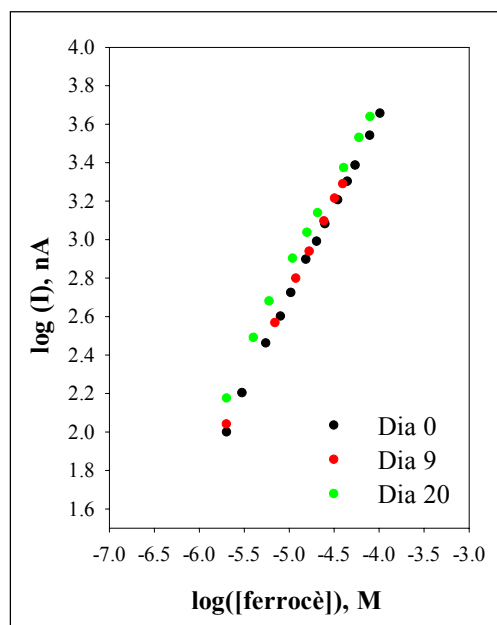
### Etanol

L'estudi de l'elèctrode d' Araldite-CW2215 / HY5162 – 40% grafit en etanol també es va iniciar registrant voltamperogrames cíclics al llarg de diferents períodes de temps de ser emmagatzemat en aquest solvent, figura 3.4.2-4.



**Figura 3.4.2-4.** Voltamperogrames cíclics realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215/HY5162–40% grafit emmagatzemat en etanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

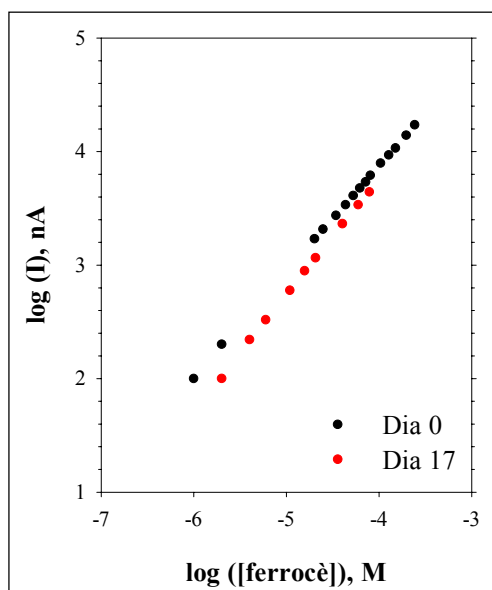
Un cop més, per tal d'obtenir dades més quantitatives de l'estabilitat d'aquest material en etanol, es van realitzar corbes de calibrat amb dos elèctrodes construïts a partir del compost d'Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit, un emmagatzemat en etanol i l'altre emmagatzemat sec, durant els períodes de temps entre calibrats. Les corbes de calibrat obtingudes es mostren a les figures 3.4.2-5 i 3.4.2-6 respectivament.



**Figura 3.4.2-5.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat en etanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 30 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.2-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat en etanol</b>				
<b>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 30 mV</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (K = nA/M)</b>
0	1770	0.9998 (n=21)	0.96	7.51
9	2550	0.99995 (n=7)	0.97	7.56
20	2310	0.998 (n=6)	0.94	7.56
<b>Coeficient de variació</b>			2%	0.4%





**Figura 3.4.2-6.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferroccè. El potencial aplicat va ser 30 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

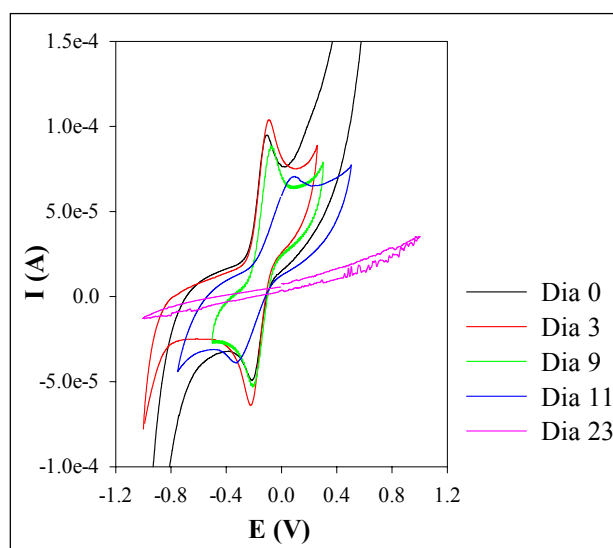
<b>Quadre 3.4.2-4</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat sec</b>				
<b>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 30 mV</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (K = nA/M)</b>
0	190	0.99995 (n=15)	0.93	7.60
17	160	0.9998 (n=9)	1.04	7.86

Els quadres 3.4.2-3 i 3.4.2-4 mostren els paràmetres de calibrat quan l'elèctrode s'emmagatzema en etanol o sec, respectivament. En tots dos casos es va obtenir bona reproductibilitat dels paràmetres de calibrat al llarg de 17-20 dies. Tal com va succeir amb el compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, no es va realitzar un estudi més extensiu pel que fa a temps de vida d'aquest compòsit en aquest solvent. Per tant, només es pot afirmar que aquest compòsit és estable en etanol al llarg d'un període mínim de temps de pràcticament un mes. Al llarg d'aquest temps, però, es va observar que, tal com va succeir en acetonitril, és preferible emmagatzemar aquest compòsit sec, ja que en emmagatzemar-lo en etanol es va observar un augment del corrent residual (línia base dels

calibrats), factor significatiu d'una certa degradació d'aquest compòsit per penetració d'etanol. Es va observar, però, que si es poleix l'elèctrode es recupera el senyal, cosa que implica que la modificació del compòsit és relativament superficial.

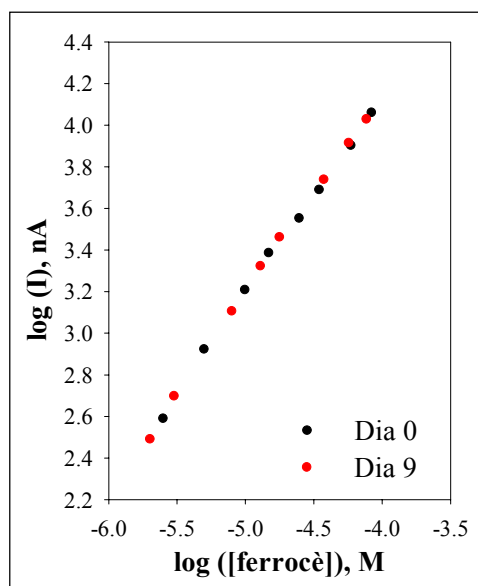
### Metanol

El compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit presenta bona estabilitat en metanol durant un temps més curt que en els dos solvents anteriors. Tal com es pot veure als voltamperogrames que es mostren a la figura 3.4.2-7, a partir dels 11 dies la resposta d'aquest elèctrode comença a deteriorar fins al punt de perdre's totalment en un temps inferior a un mes.

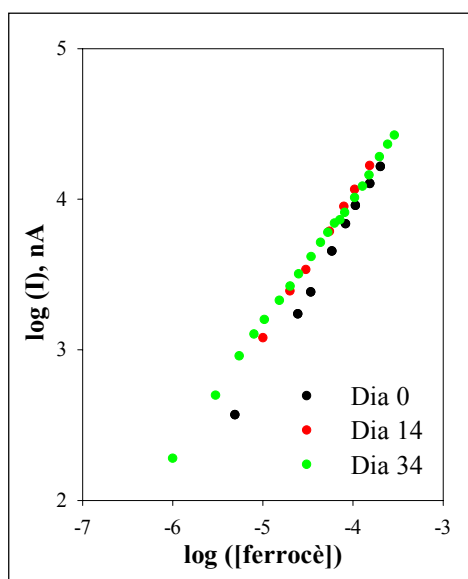


**Figura 3.4.2-7.** Voltamperogrames cíclics realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215/HY5162–40% grafit emmagatzemat en metanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Durant el temps que aquest elèctrode és estable emmagatzemat en metanol, s'obté una reproductibilitat dels calibrats (figura 3.4.2-8) força bona. Els paràmetres de calibrat es mostren al quadre 3.4.2-5. En canvi, si aquest elèctrode s'emmagatzema sec, s'aconsegueixen calibrats reproduïbles al llarg d'un període de temps superior a un mes (veure figura 3.4.2-9 i quadre 3.4.2-6). Per tant, és preferible emmagatzemar aquest solvent sec quan es realitzen anàlisis en metanol, ja que a partir d'aproximadament dues setmanes el solvent penetra dins de l'estructura del compòsit, deteriorant la seva resposta electroquímica.



**Figura 3.4.2-8.** Corbes de calibrat realitzades en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat en metanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 25 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.2-9.** Corbes de calibrat realitzades en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 25 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

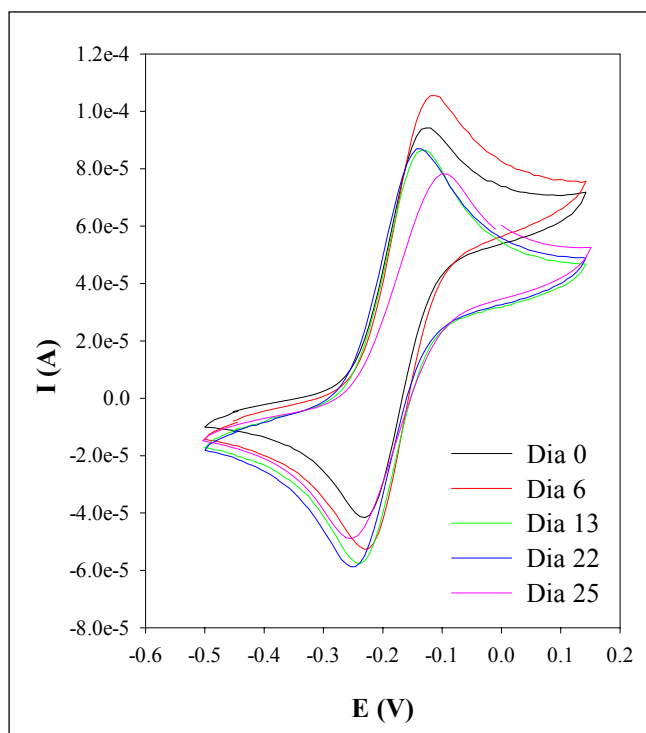
<b>Quadre 3.4.2-5</b>				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
<i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat en metanol</i>				
<i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i>				
<i>Potencial aplicat 25 mV</i>				
<i>Període de temps (Dies)</i>	<i>I<sub>residual</sub> (nA)</i>	<i>r</i>	<i>Pendent</i>	<i>log (K) (K = nA/M)</i>
0	6490	0.9990 (n=8)	0.94	7.91
9	5440	0.9996 (n=7)	0.94	7.93
21	es perd el senyal			

<b>Quadre 3.4.2-6</b>				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
<i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat sec</i>				
<i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i>				
<i>Potencial aplicat 25 mV</i>				
<i>Període de temps (Dies)</i>	<i>I<sub>residual</sub> (nA)</i>	<i>r</i>	<i>Pendent</i>	<i>log (K) (K = nA/M)</i>
0	7260	0.99096 (n=8)	1.04	8.06
14	9730	0.9997 (n=7)	0.96	7.89
34	8640	0.9995 (n=5)	0.92	7.77
<i>Coefficient de variació</i>			6%	2%

### Acetona

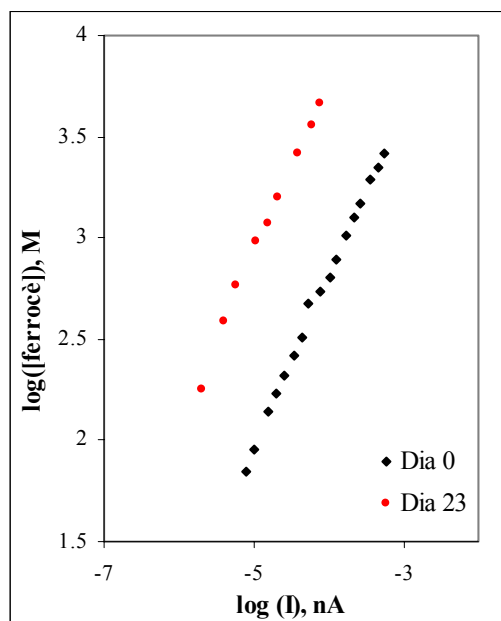
Per últim, el compost d'Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit es va estudiar en acetona. La figura 3.4.2-10 mostra els voltamperogrames cíclics registrats al llarg de pràcticament un mes, mantenint l'elèctrode emmagatzemat en acetona. Es pot veure que es produeix una lleugera pèrdua gradual del senyal, ja que els pics d'oxidació i de reducció del ferroçè apareixen cada cop més separats i més aplanats.

Per tal de quantificar aquesta pèrdua de senyal, es van registrar calibrats amb aquest elèctrode en acetona, emmagatzemant-lo en el mateix solvent o sec. Aquests calibrats es mostren a les figures 3.4.2-11 i 3.4.2-12, i els paràmetres de calibrat es resumeixen als quadres 3.4.2-7 i 3.4.2-8.

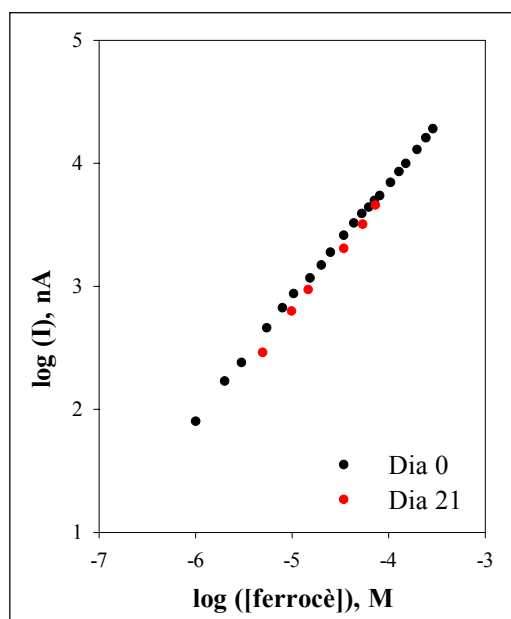


**Figura 3.4.2-10.** Voltamperogrames cíclics realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit emmagatzemat en acetona. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.2-7</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat en acetona</b>				
<b>Calibrats realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 100 mV, 0°C</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{\text{residual}}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = \text{nA}/\text{M}</math>)</b>
0	360	0.996 (n=19)	0.90	6.40
23	450	0.997 (n=9)	0.85	7.17



**Figura 3.4.2-11.** Corbes de calibrat realitzades en acetona amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat en acetona. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 100 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.2-12.** Corbes de calibrat realitzades en acetona amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-CW2215 / HY5162 – Grafit (40%) emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 100 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.2-8</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit, emmagatzemat sec</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 100 mV, 0°C</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
0	450	0.9997 (n=21)	0.95	7.64
21	560	0.9995 (n=6)	1.00	7.76

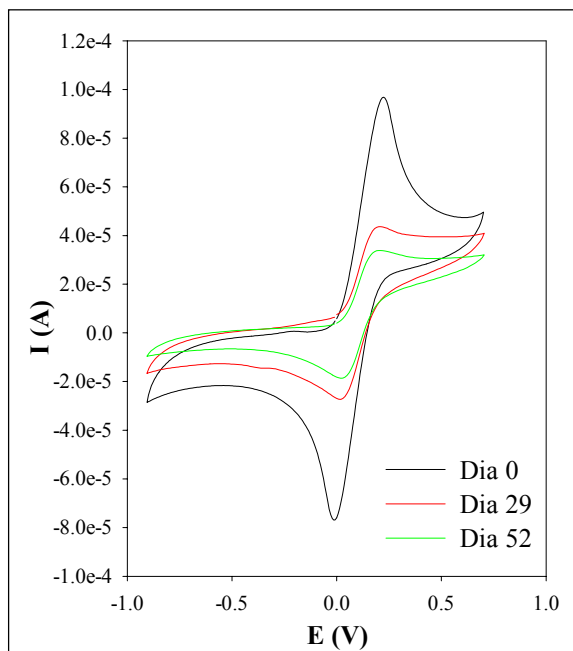
Aquests calibrats mostren clarament que aquest compòsit presenta una major estabilitat quan s'emmagatzema sec. Quan s'emmagatzema en acetona s'observa una variabilitat superior. Aquesta variabilitat pot provenir de la dificultat de treballar amb acetona, però sobretot degut a una certa penetració del solvent. Aquesta penetració no sembla ser tant dràstica com en el cas del metanol, ja que tal com es pot observar a partir dels voltamperogrames cíclics de la figura 3.4.2-10, la pèrdua de senyal és petita. D'aquí que les corrents residuals pràcticament no augmentin al llarg del temps. Per tant, tot i que es pot afirmar que aquest compòsit presenta bona estabilitat emmagatzemat en acetona al llarg de pràcticament un mes, és preferible emmagatzemar-lo sec, ja que d'aquesta manera s'obté una millor reproductibilitat al llarg del mateix període de temps.

### 3.4.3. Silicona – 50% grafit

#### *Acetonitril*

Quan els elèctrodes de silicona s'emmagatzemaren secs, es van obtenir resultats dels voltamperogrames cíclics molt semblants als obtinguts amb Araldite-M, és a dir, els cicles es reproduïen molt bé al llarg de períodes diferents de temps, tant pel que fa a les intensitats de pic i el potencial al qual apareixen, com pel que fa a l'amplada d'aquest pic. En canvi, quan aquests transductors s'emmagatzemen en contacte amb acetonitril succeeix un fenomen semblant a l'observat amb els transductors d'Araldite-CW2215, emmagatzemats en metanol; és a dir, els voltamperogrames s'aplanen, les intensitats dels pics disminueixen i els pics cada cop estan menys definits, tal com es pot veure a la figura 3.4.3-1, és a dir, es produeix una lleugera modificació de la superfície. En realitzar calibrats, s'ha observat una molt bona reproductibilitat dels paràmetres de calibrat per l'elèctrode de silicona-50% grafit quan s'emmagatzema sec (figura 3.4.3-3 i quadre 3.4.3-2), tal com s'espera a partir dels resultats dels voltamperogrames cíclics. En canvi, l'elèctrode de silicona emmagatzemat en acetonitril presenta una variabilitat en els paràmetres de la recta més elevada que la obtinguda amb

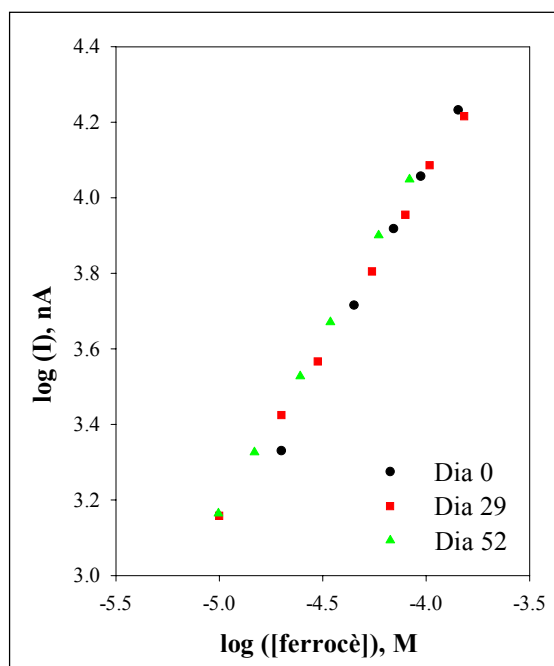
Araldite-M, és a dir, presenta una major inestabilitat en mantenir-lo submergit en acetonitril al llarg d'un període de temps elevat. Aquests resultats es mostren a la figura 3.4.3-2 i al quadre 3.4.3-1.



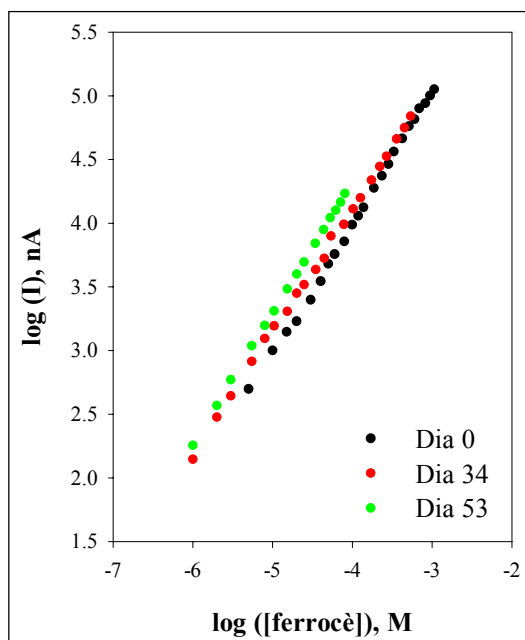
**Figura 3.4.3-1.** Voltamperogrames cíclics realitzats en acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat en acetonitril. La velocitat d'escombrat va ser 0.1 V·s<sup>-1</sup> respecte l'elèctrode de referència de Ag/Ag<sup>+</sup> i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.3-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Silicona - 50% grafit, emmagatzemat en acetonitril</b>				
<b>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 245 mV</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (K = nA/M)</b>
0	120	0.9997 (n=5)	1.03	8.19
29	260	0.9995 (n=7)	0.93	7.77
52	190	0.9998 (n=8)	0.96	7.95
<b>Coefficient de variació</b>			5%	3%





**Figura 3.4.3-2.** Corbes de calibrat realitzades en acetonitril amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat en acetonitril. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 245 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



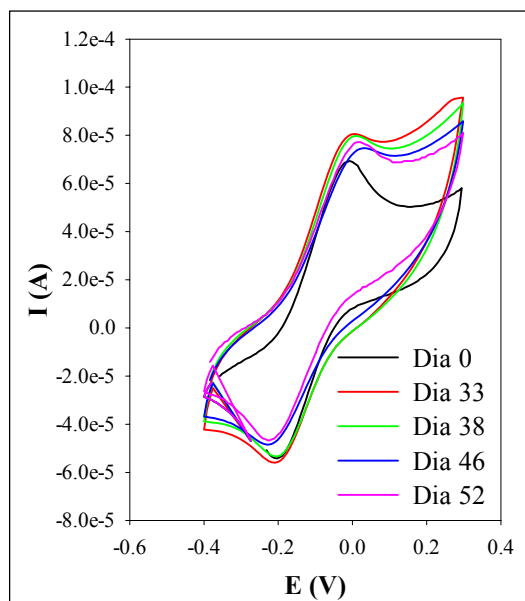
**Figura 3.4.3-3.** Corbes de calibrat realitzades en acetonitril amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 245 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.3-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Silicona - 50% grafit, emmagatzemat sec</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 245 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
0	500	0.9995 (n=24)	1.04	8.16
34	280	0.9997 (n=6)	1.03	8.34
53	630	0.99990 (n=15)	1.03	8.43
<b><i>Coficient de variació</i></b>			1%	2%

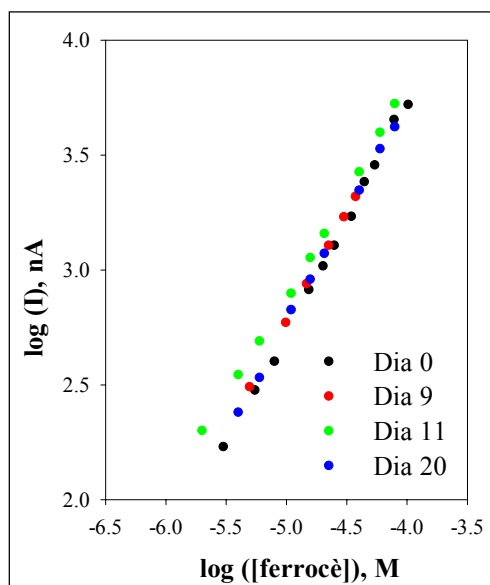
### ***Etanol***

La reproductibilitat dels voltamperogrames obtinguts amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat en etanol es força bona, tal com es pot veure a la figura 3.4.3-4. Es pot observar, però, que el primer voltamperograma cíclic registrat amb el transductor emmagatzemat sec, presenta pics més ben definits i menor inclinació de la línia base que els registrats després de diferents temps d'haver sotmès aquest compòsit a contacte constant amb l'etanol. Aquest fenomen s'ha atribuït a una lleugera modificació de la superfície de l'elèctrode. Tot i això, s'obtenen resultats dels calibrats molt reproduïbles, com s'observa al quadre 3.4.3-3. Una possible explicació és que la modificació de la superfície es produeix al llarg de les primeres hores d'estar submergit en etanol, de manera que un cop aquestes modificacions s'han produït, el compòsit no pateix més canvis, donant lloc a calibrats reproduïbles. Aquesta explicació ve recolzada per l'observació, mitjançant microscòpia electrònica, de l'aparició d'esquerdes en alguns compòsits a partir del primer dia d'emmagatzemar-los en certs solvents, però aquestes esquerdes no va semblar que creïessin en mida o nombre al llarg dels diferents temps d'exposició d'aquests compòsits en aquests solvents, tal com es veurà al capítol 5. En el cas de la silicona, però, aquestes esquerdes no es van observar, però tal com es dirà més endavant, això podria ser degut a que la silicona és un polímer força elàstic de manera que tot i que el solvent penetrés generant un cert inflament que generaria deformacions en els voltamperogrames cíclics, aquest inflament podria ser prou petit com per no generar esquerdes en aquest compòsit en concret.

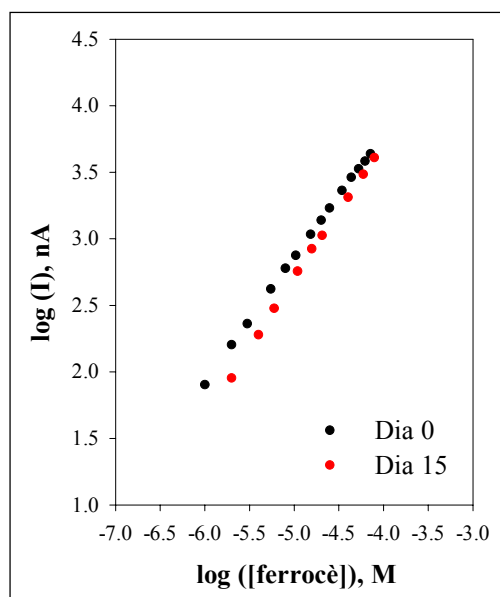
Dades més quantitatives de l'estabilitat de l'elèctrode de silicona-50% grafit s'obtenen a partir de les corbes de calibrat, emmagatzemant-lo en etanol o sec, que es mostren a les figures 3.4.3-5 i 3.4.3-6 respectivament, i els paràmetres de calibrat es mostren als quadres 3.4.3-3 i 3.4.3-4 respectivament.



**Figura 3.4.3-4.** Voltamperogrames cíclics realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat en etanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.3-5.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat en etanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.3-6.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.3-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Silicona - 50% grafit, emmagatzemat en etanol</b>				
<b>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 50 mV</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (K = nA/M)</b>
0	350	0.9995 (n=19)	0.98	7.61
9	390	0.99996 (n=6)	0.95	7.51
11	320	0.9998 (n=6)	0.95	7.63
20	1110	0.9995 (n=9)	0.99	7.68
<b>Coeficient de variació</b>			2%	1%

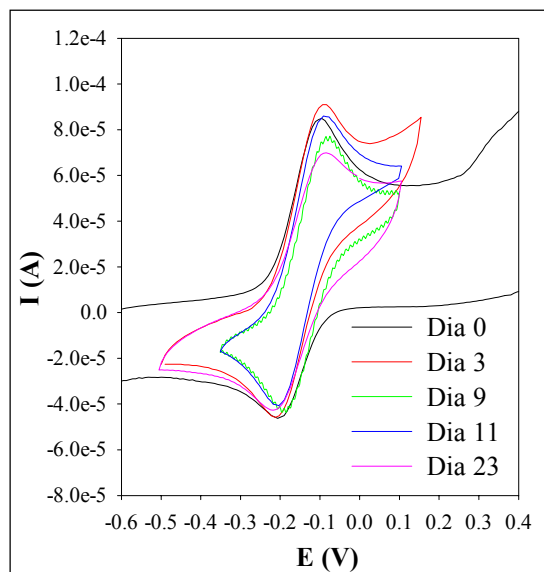
<b>Quadre 3.4.3-4</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Silicona - 50% grafit, emmagatzemat sec</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
0	300	0.9998 (n=21)	0.93	7.53
15	320	0.9996 (n=9)	1.03	7.85

En vista d'aquests resultats, el compòsit de silicona-50% grafit és compatible amb etanol, permetent realitzar anàlisis en continu al llarg d'un període aproximadament d'un mes. En vista dels resultats mostrats als quadres 3.4.3-3 i 3.4.3-4 també es pot observar que la reproductibilitat dels resultats és aparentment superior quan aquest material s'emmagatzema en etanol que no pas sec.

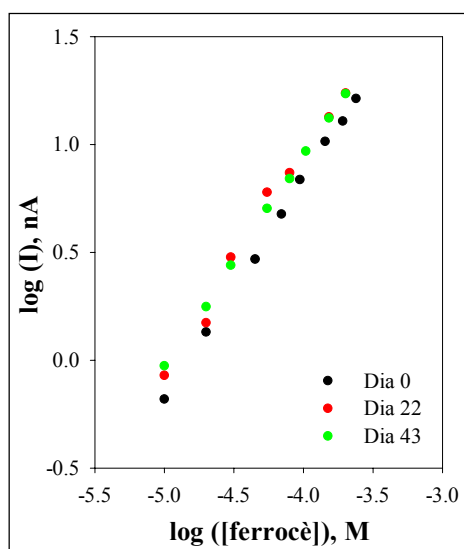
### ***Metanol***

Per últim, es va estudiar el temps al llarg del qual el compòsit silicona-50% grafit és estable en metanol. En primer lloc, tal com s'ha fet en els casos anteriors, es van realitzar voltamperogrames cíclics emmagatzemant aquest compòsit en metanol i sec. La figura 3.4.3-7 mostra els resultats obtinguts al llarg d'un període de 23 dies de mantenir aquest compòsit submergit en metanol. Es va obtenir bona reproductibilitat dels voltamperogrames al llarg d'aquest temps tant quan el transductor s'emmagatzema en sec, com quan s'emmagatzema amb metanol.

Tal com es va fer als casos anteriors, es van realitzar corbes de calibrat tant emmagatzemant l'elèctrode en metanol com sec, ja que cal establir el temps màxim al llarg del qual aquest compòsit és prou estable com per realitzar calibrats reproduïbles sense haver-se de polir la superfície. Les figures 3.4.3-8 i 3.4.3-9 mostren els calibrats realitzats amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat en metanol i sec respectivament, i els paràmetres de calibrat es mostren als quadres 3.4.3-5 i 3.4.3-6, respectivament.

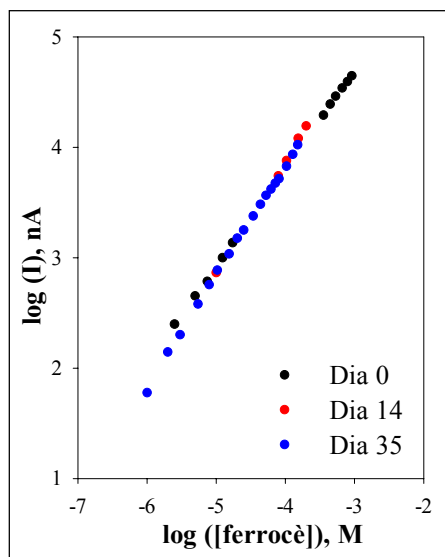


**Figura 3.4.3-7.** Voltamperogrames cíclics realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M i ferroccè 0.9 mM amb l'elèctrode de sílicona-50% grafit emmagatzemat en metanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.3-8.** Corbes de calibrat realitzades en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode de sílicona-50% grafit emmagatzemat en metanol. Es van fer addicions de ferroccè. El potencial aplicat va ser 60 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.3-5				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Silicona - 50% grafit, emmagatzemat en metanol Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M Potencial aplicat 60 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	300	0.9995 (n=8)	1.01	7.90
22	370	0.996 (n=8)	1.00	7.95
43	280	0.9998 (n=8)	0.97	7.84
<b>Coeficient de variació</b>			1%	2%



**Figura 3.4.3-9.** Corbes de calibrat realitzades en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode de silicona-50% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferroccè. El potencial aplicat va ser 60 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.3-6</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Silicona - 50% grafit, emmagatzemat sec</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 60 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><math>\log(K)</math> (K = nA/M)</b>
0	170	0.99995 (n=11)	0.89	7.35
14	120	0.9995 (n=5)	1.02	7.96
35	180	0.9995 (n=18)	1.00	7.84
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			7%	4%

S'obté una bona reproductibilitat tant amb els transductors emmagatzemats secs, com amb els emmagatzemats en metanol al llarg d'un període de temps superior a un mes, cosa que concorda amb els resultats obtinguts amb voltamperometria cíclica.

#### 3.4.4. Araldite-GY250/HY943 – 60% grafit

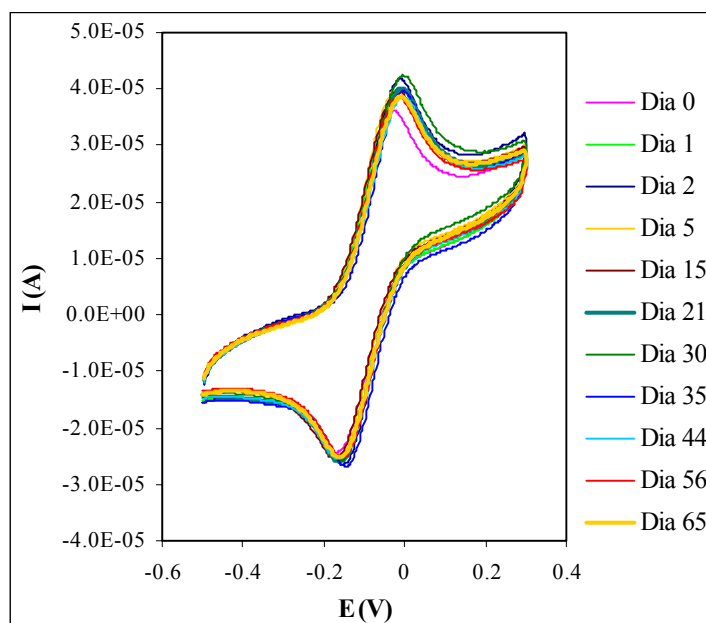
##### ***Etanol***

La figura 3.4.4-1 mostra voltamperogrames cíclics obtinguts amb el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 amb un 60% de grafit emmagatzemat en etanol. L'estudi es va realitzar al llarg d'un període de temps per sobre de dos mesos. D'acord amb aquests voltamperogrames, sembla que el compòsit presenta bona estabilitat en aquest solvent. Tot i així, una mesura més quantitativa es va obtenir realitzant corbes de calibrat.

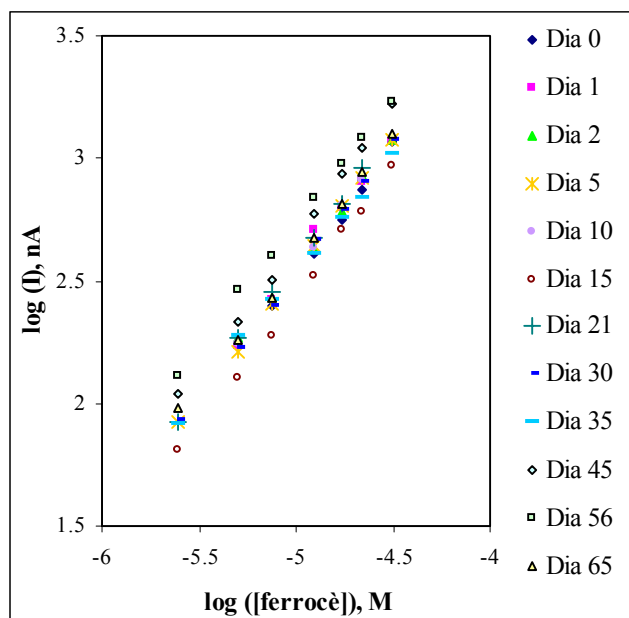
La reproductibilitat de les corbes de calibrat també va ser alta, tal i com es mostra a la figura 3.4.4-2, i va proporcionar una mesura quantitativa de l'estabilitat electroquímica d'aquest compòsit en etanol, tal com mostra el quadre 3.4.4-1. El mateix estudi es va realitzar emmagatzemant l'elèctrode sec. Els resultats de les corbes de calibrat obtingudes en aquest cas es mostren a la figura 3.4.3-3 i al quadre 3.4.4-2.

La sensibilitat de les corbes de calibrat ve donada per l'ordenada a l'origen, tal i com es va explicar anteriorment. En aquest cas, la variabilitat d'aquest paràmetre és de l'1 %, variabilitat més que acceptable per un mètode analític. El pendent de les corbes de calibrat ha de ser 1, que és justament el que s'obté, tenint en compte la variabilitat dels resultats. L'elevada reproductibilitat dels resultats, doncs, demostra que l'elèctrode basat en el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit és estable en etanol durant un període mínim de dos mesos tant emmagatzemant-lo sec com en el mateix solvent.





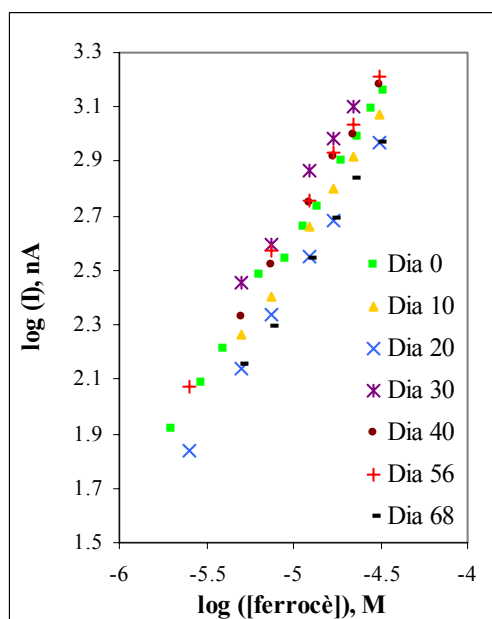
**Figura 3.4.4-1.** Voltamperogrames cíclics realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – Grafit (60%) emmagatzemat en etanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.4-2.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – Grafit (60%) emmagatzemat en etanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.4-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en etanol</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log (K) (K = nA/M)</i></b>
0	137	0.9989 (n=5)	1.01	7.87
1	58	0.9969 (n=6)	1.03	7.71
2	87	0.9985 (n=6)	1.02	7.65
5	59	0.9997 (n=7)	1.06	7.85
10	52	0.9994 (n=4)	1.04	7.76
15	99	0.9991 (n=7)	1.06	7.73
21	83	0.9988 (n=5)	1.06	7.87
30	48	0.9995 (n=7)	1.05	7.78
56	64	0.9992 (n=7)	1.00	7.76
65	57	0.9992 (n=7)	1.03	7.71
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	1%

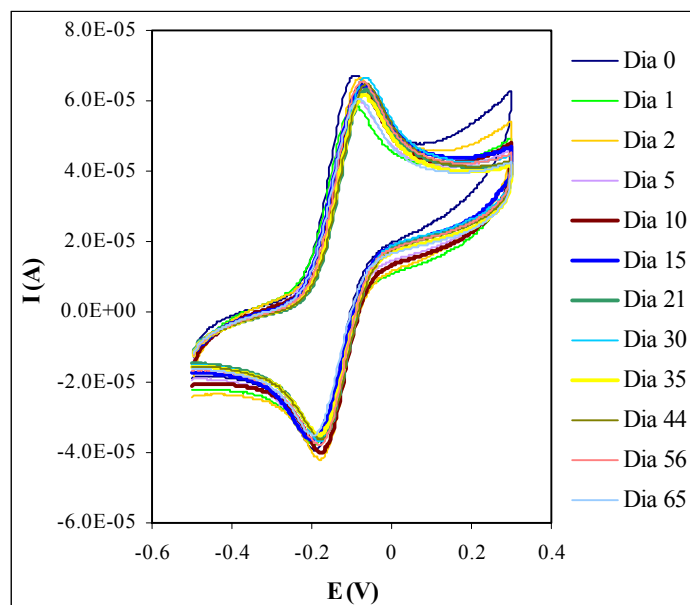
<b>Quadre 3.4.4-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat sec</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log (K) (K = nA/M)</i></b>
0	715	0.9991 (n=23)	1.06	7.90
10	195	0.999 (n=6)	1.03	7.73
20	58	0.9996 (n=6)	1.02	7.57
30	69	0.9974 (n=5)	1.01	7.82
40	49	0.9994 (n=6)	1.05	7.92
56	75	0.9993 (n=6)	1.02	7.80
65	97	0.9983 (n=6)	1.05	7.71
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	2%



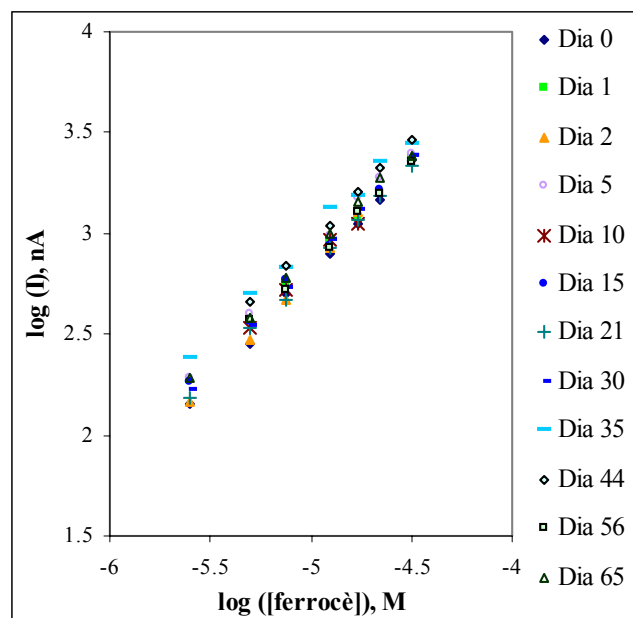
**Figura 3.4.4-3.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – Grafit (60%) emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

### Metanol

El mateix estudi realitzat en etanol es va realitzar en metanol. En primer lloc, a la figura 3.4.4-4 es mostren els voltamperogrames cíclics obtinguts en metanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode basat en el compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit, emmagatzemat en metanol. Un cop més, es va obtenir bona reproductibilitat, factor que reflecteix una bona estabilitat d'aquest compòsit en metanol. Aquesta bona estabilitat també va repercutir en una bona reproductibilitat de les corbes de calibrat, tal com mostra la figura 3.4.4-5 i el quadre 3.4.4-3. El mateix es va observar quan aquest elèctrode es va emmagatzemar sec (figura 3.4.4-6 i quadre 3.4.4-4).



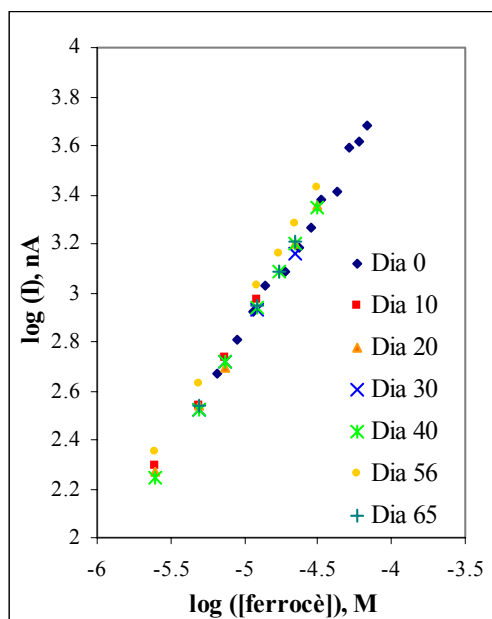
**Figura 3.4.4-4.** Voltamperogrames cíclics realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en metanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.4.4-5.** Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en metanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser  $-50 \text{ mV}$  respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.4-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en metanol</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat -50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
0	2797	0.9985 (n=4)	1.01	7.84
1	575	0.9986 (n=5)	1.00	7.87
5	359	0.9986 (n=6)	1.01	7.98
10	272	0.9969 (n=5)	1.01	7.89
15	213	0.9991 (n=7)	1.00	7.85
21	203	0.9989 (n=6)	1.03	7.97
30	187	0.9974 (n=6)	1.02	7.98
35	187	0.9964 (n=7)	0.98	7.88
44	120	0.9993 (n=6)	1.02	8.05
56	167	0.9987 (n=6)	1.00	7.84
65	177	0.9992 (n=7)	1.02	8.01
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			1%	1%

<b>Quadre 3.4.4-4</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat sec</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat -50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
0	3665	0.9961 (n=12)	0.97	7.73
10	340	0.9963 (n=4)	0.98	7.76
20	137	0.9993 (n=5)	1.00	7.85
30	114	0.9979 (n=5)	1.01	7.87
40	113	0.9998 (n=7)	1.01	7.91
56	97	0.9997 (n=6)	0.99	7.86
65	139	0.9999 (n=4)	1.03	7.99
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	1%



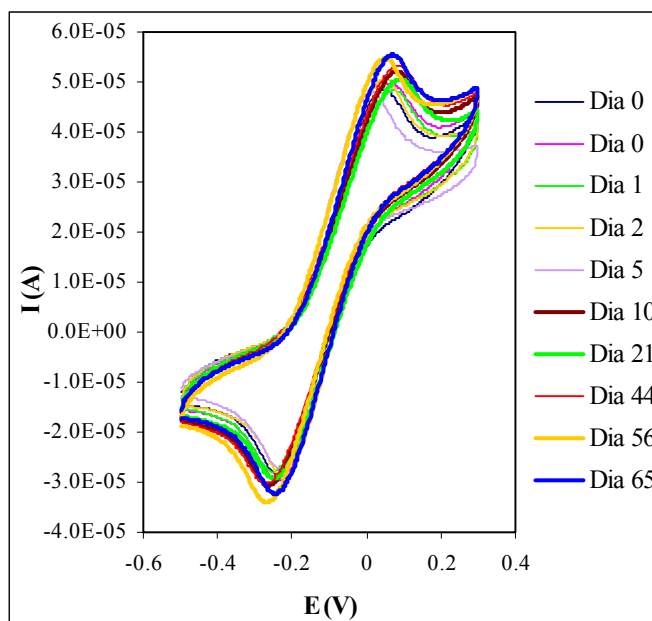
**Figura 3.4.4-6.** Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferroccè. El potencial aplicat va ser -50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Per tant, a la vista dels resultats presentats, es pot afirmar que el compost Araldite-GY250 / HY943 – 60% grafit és estable en metanol durant un període de tems mínim de dos mesos, tant emmagatzemant-lo sec com en metanol.

### Hexà:Etanol

A partir dels estudis d'estabilitat física en solvents orgànics, es va observar que el compost d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit és compatible amb hexà pur. Per tal de realitzar un estudi electroquímic es requereix la dissolució d'un electròlit suport, però degut a la baixa polaritat de l'hexà, cap dels electròlits suports coneguts va resultar soluble. Per tant, per tal de preparar una solució d'electròlit suport de concentració 0.1 M va ser necessari realitzar una mescla binària hexà:etanol. Es va comprovar que un 50% d'etanol va ser necessari per aconseguir preparar una solució de TBAP 0.1 M. Es va escollir etanol com a co-solvent ja que és l'únic solvent amb el qual es va comprovar que aquest compost fos compatible i a la vegada que fos miscible amb hexà.

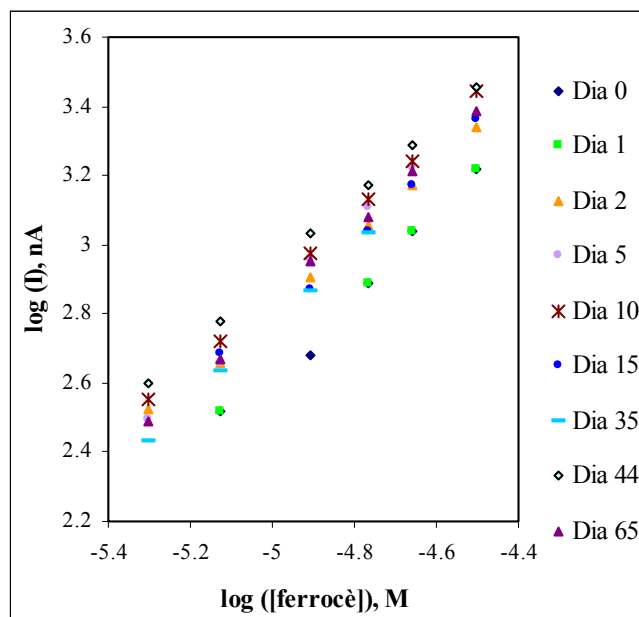
Un cop més, es van realitzar voltamperogrames cíclics al llarg d'un període de temps d'aproximadament 2 mesos. Aquests voltamperogrames cíclics es mostren a la figura 3.4.4-7.



**Figura 3.4.4-7.** Voltamperogrames cíclics realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en hexà:etanol (1:1). La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Tal com es pot observar en aquesta figura, la reacció redox implicada sembla ser menys reversible que als casos anteriors, cosa que es tradueix en una major separació de pics. Aquesta separació de pics pot donar-se per dos motius. Per una banda, l'hexà és un solvent amb una gran resistència elèctrica, per tant, el medi d'anàlisi és més resistiu que als dos casos anteriors. Per una altra banda, la transferència electrònica podria estar impedida d'alguna manera de forma que existeix un sobrepotencial que provocaria una separació de pics.

Tot i així, es pot dir que la reproductibilitat dels voltamperogrames cíclics és elevada. Per tant, a partir dels dos casos anteriors caldria esperar una bona reproductibilitat dels paràmetres de calibrat. La figura 3.4.4-8 mostra les corbes de calibrat realitzades amb l'elèctrode basat en el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 - 60% grafit en hexà:etanol (1:1) emmagatzemant-lo en aquest mateix solvent binari durant un període de temps d'aproximadament dos mesos. Al quadre 3.4.4-5 es mostren els paràmetres de regressió obtinguts d'aquestes corbes de calibrat i la variabilitat obtinguda en els resultats.



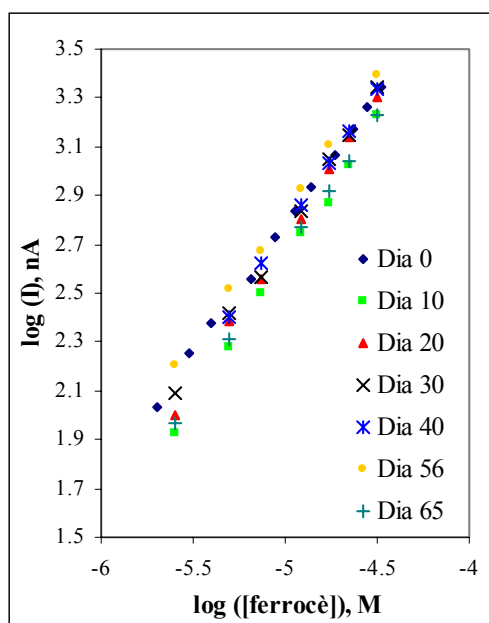
**Figura 3.4.4-8.** Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – Grafit (60%) emmagatzemat en hexà:etanol (1:1). Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 150 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.4-5</b>				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
<i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat en hexà:etanol (1:1)</i>				
<i>Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M</i>				
<i>Potencial aplicat 150 mV</i>				
<i>Període de temps (Dies)</i>	<i>I<sub>residual</sub> (nA)</i>	<i>r</i>	<i>Pendent</i>	<i>log(K) (K = nA/M)</i>
0	189	0.9981 (n=5)	1.10	8.18
1	65	0.9985 (n=4)	1.12	8.25
2	85	0.9996 (n=6)	1.00	7.81
5	76	0.9973 (n=6)	1.08	8.26
10	57	0.9992 (n=7)	1.08	8.26
15	42	0.9972 (n=6)	1.01	7.85
35	39	0.9976 (n=7)	1.11	8.34
44	35	0.9998 (n=6)	1.07	8.26
65	158	0.9992 (n=6)	1.12	8.45
<i>Coefficient de variació</i>			4%	3%



Tal i com es pot veure, els resultats presenten una variabilitat lleugerament superior als dos casos anteriors, fet que s'esperava donada l'elevada volatilitat de l'hexà. Tot i així, la variació obtinguda és prou petita com per poder afirmar que aquest elèctrode es pot emmagatzemar en una mescla hexà:etanol (1:1) durant un període de dos mesos, sense que perdi qualitat en la resposta analítica.

El mateix estudi es va realitzar emmagatzemant aquest elèctrode sec. La figura 3.4.4-9 mostra les corbes de calibrat obtingudes en aquest cas. A partir d'aquesta figura caldria esperar molta menys variabilitat en els paràmetres de calibrat que l'obtinguda emmagatzemant l'elèctrode en aquesta mescla de solvents. El quadre 3.4.4-6 mostra els paràmetres de calibrat i la variabilitat obtinguda. Es pot veure que la variabilitat obtinguda va ser molt menor que quan l'elèctrode va ser emmagatzemat en la mescla de solvents. Aquest fet suggereix que la variabilitat obtinguda en els resultats obtinguts emmagatzemant el compòsit en el solvent, no es deu tant a una evaporació de l'hexà, sinó a una certa penetració del solvent a l'estructura del compòsit.



**Figura 3.4.4-9.** Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. . El potencial aplicat va ser 150 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.4-6</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit emmagatzemat sec Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M Potencial aplicat 150 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
0	535	0.9997 (n=24)	1.08	8.18
10	245	0.9992 (n=7)	1.16	8.44
20	244	0.9992 (n=7)	1.18	8.65
30	245	0.9984 (n=7)	1.15	8.49
40	98	0.9998 (n=6)	1.16	8.58
56	293	0.9992 (n=6)	1.08	8.25
65	215	0.9999 (n=6)	1.14	8.37
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			<1%	2%

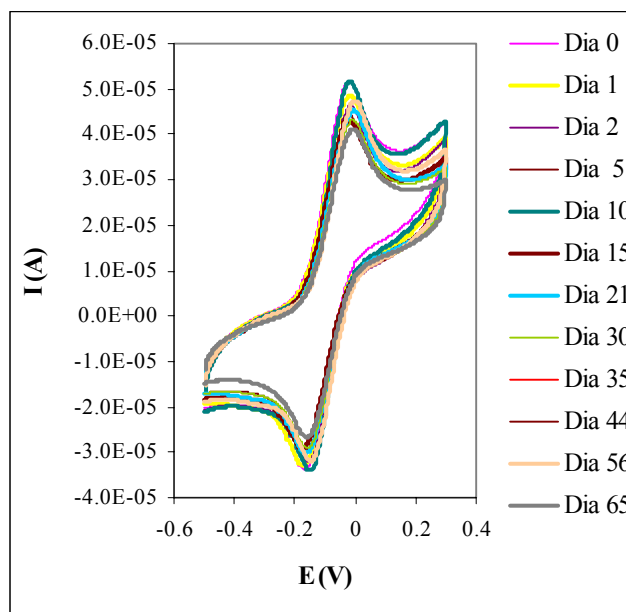
### 3.4.5. Araldite-PY302-2/HY943 – 60% grafit

#### *Etanol*

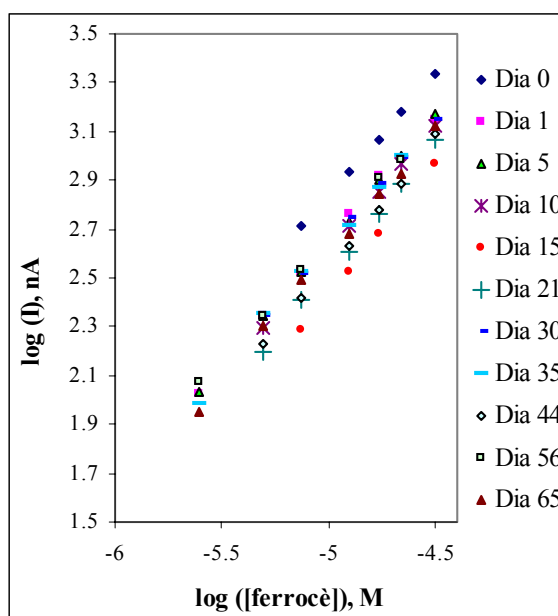
Es va realitzar el mateix estudi amb l'elèctrode basat en el compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit. La figura 3.4.5-1 mostra els voltamperogrames cíclics obtinguts amb un elèctrode basat en Araldite-PY302-2 / HY-943 (60% grafit) en etanol.

Tal com es mostra en aquesta figura, es va obtenir una bona reproductibilitat dels voltamperogrames. Això vol dir que aquest compòsit presenta suficient estabilitat electroquímica en aquest solvent com per poder realitzar un estudi quantitatiu.

Tal i com s'ha explicat anteriorment, l'estudi quantitatiu es va realitzar mitjançant corbes de calibrat. La figura 3.4.5-2 mostra els calibrats realitzats amb aquest compòsit en etanol amb TBAP 0.1 M, emmagatzemant-lo en aquest mateix solvent durant un període de dos mesos. Es pot veure que el primer calibrat és força diferent de la resta, però a partir del primer dia emmagatzemat en etanol els calibrats esdevenen molt reproduïbles. Aquest fet es pot explicar degut a una lleugera penetració del solvent. Aquesta penetració es produeix durant les primeres hores de contacte entre el compòsit i el solvent, i arriba un punt a partir del qual no es produeix més penetració.



**Figura 3.4.5-1.** Voltamperogrames cíclics realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en etanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



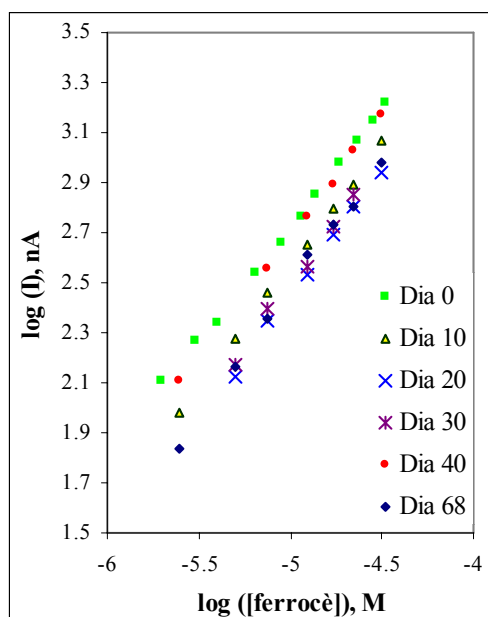
**Figura 3.4.5-2.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en etanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

El quadre 3.4.5-1 mostra els paràmetres de calibrat. Tal i com es pot veure, es va obtenir una variació molt baixa (al voltant de l'1% en el cas de la sensibilitat), per tant es pot afirmar que aquest compost presenta una elevada estabilitat quan s'emmagatzema en etanol.

<b>Quadre 3.4.5-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit emmagatzemat en etanol</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log (K) (K = nA/M)</i></b>
<b><i>Dia 0</i></b>	625	0.9997 (n=5)	0.99	7.81
<b><i>Dia 1</i></b>	86	0.9995 (n=6)	1.03	7.81
<b><i>Dia 5</i></b>	50	0.9998 (n=7)	1.03	7.80
<b><i>Dia 10</i></b>	69	0.9999 (n=5)	1.04	7.80
<b><i>Dia 15</i></b>	60	0.9999 (n=4)	1.09	7.87
<b><i>Dia 21</i></b>	44	0.999 (n=6)	1.06	7.85
<b><i>Dia 35</i></b>	48	0.9983 (n=6)	1.04	7.84
<b><i>Dia 44</i></b>	24	0.9987 (n=6)	1.05	7.81
<b><i>Dia 56</i></b>	56	0.9993 (n=5)	0.98	7.56
<b><i>Dia 65</i></b>	45	0.999 (n=7)	1.03	7.75
<b><i>Coeficient de variació</i></b>			3%	1%

El mateix estudi es va realitzar amb l'elèctrode basat en el compost d'Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit en etanol emmagatzemant-lo sec. Les corbes de calibrat obtingudes es mostren a la figura 3.4.5-3

El quadre 3.4.5-2 mostra els paràmetres de regressió d'aquests calibrats. Tot i que la variació dels pendents és del 3%, la variabilitat del logaritme de les sensibilitats és del mateix ordre que l'obtinguda amb l'elèctrode emmagatzemat en etanol (1%). Per tant, es pot afirmar que el compost d'Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit és compatible amb etanol, ja que s'obtenen resultats altament reproduïbles tant emmagatzemant-lo sec com en etanol.

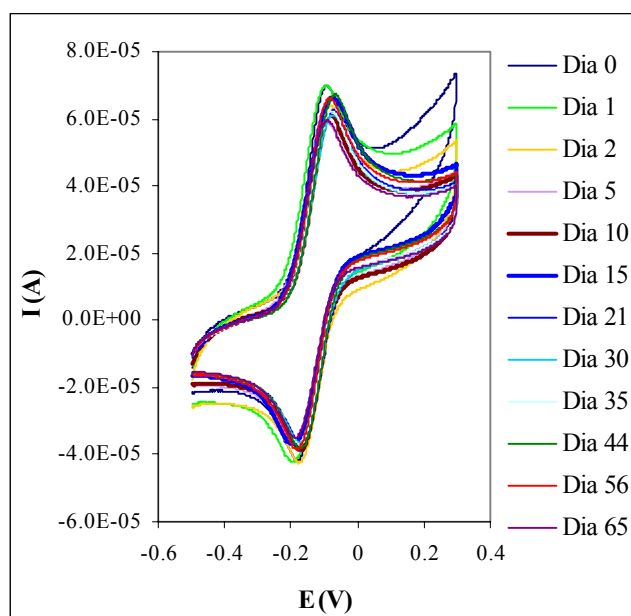


**Figura 3.4.5-3.** Corbes de calibrat realitzades en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.5-2				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit emmagatzemat sec				
Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M				
Potencial aplicat 50 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	846	0.9997 (n=24)	0.97	7.60
10	344	0.9996 (n=7)	0.97	7.44
20	346	0.9986 (n=6)	1.01	7.48
30	244	0.9971 (n=5)	1.01	7.54
40	188	0.9995 (n=6)	0.96	7.50
68	244	0.9984 (n=7)	1.03	7.65
<b>Coeficient de variació</b>			3%	1%

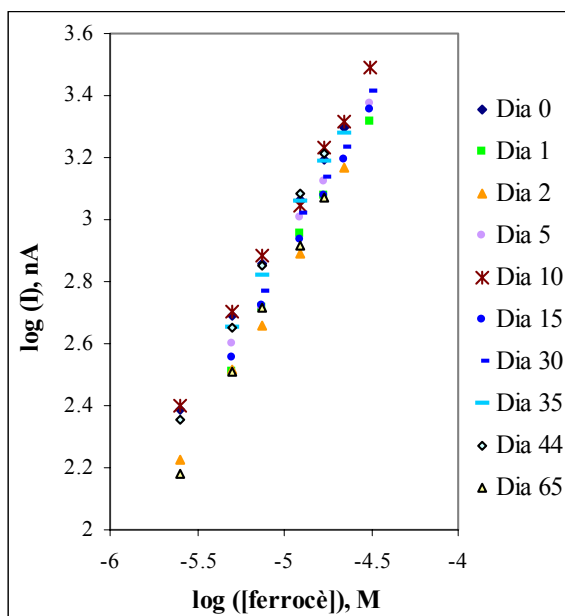
**Metanol**

Aquest mateix estudi es va tornar a realitzar en metanol. La figura 3.4.5-4 mostra els voltamperogrames cíclics registrats amb un elèctrode basat en el compòsit Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit en metanol, emmagatzemat en aquest mateix solvent durant un període d'aproximadament 2 mesos.



**Figura 3.4.5-4.** Voltamperogrames cíclics realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – Grafit (60%) emmagatzemat en metanol. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

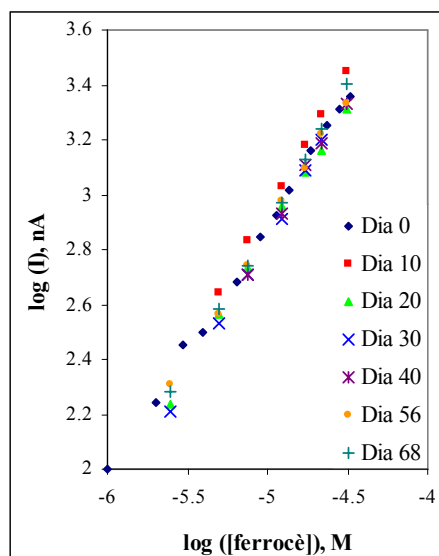
En vista d'aquests resultats, un cop més s'espera una bona reproductibilitat en les corbes de calibrat. La figura 3.4.5-5 mostra les corbes de calibrat obtingudes amb aquest compòsit en metanol. Es pot veure que s'obté una bona reproductibilitat. El quadre 3.4.5-3 mostra les dades numèriques de les corbes de calibrat. Es pot veure a partir de les variabilitats que efectivament, la reproductibilitat dels calibrats és elevada.



**Figura 3.4.5-5.** Corbes de calibrat realitzades en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en metanol. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser -50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.5-3				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit emmagatzemat en metanol				
Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M				
Potencial aplicat -50 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
Dia 0	Cal 1	0.9998 (n=6)	0.96	7.75
Dia 1	Cal 3	0.9977 (n=5)	1.00	7.85
Dia 2	Cal 4	0.9987 (n=5)	0.99	7.76
Dia 5	Cal 5	0.9956 (n=6)	0.98	7.79
Dia 10	Cal 6	0.9989 (n=7)	0.97	7.86
Dia 15	Cal 7	0.9998 (n=6)	1.00	7.84
Dia 30	Cal 9	0.9976 (n=5)	1.00	7.93
Dia 35	Cal 10	0.999 (n=5)	0.99	7.90
Dia 44	Cal 11	0.9991 (n=5)	1.04	8.15
Dia 65	Cal 13	0.9995 (n=5)	1.06	8.14
Coeficient de variació			2%	2%

La mateixa sèrie d'experiments es va realitzar emmagatzemant l'elèctrode sec. En aquest cas també es va obtenir una bona reproductibilitat dels calibrats, tal com mostren la figura 3.4.5-6 i el quadre 3.4.5-4.



**Figura 3.4.5-6.** Corbes de calibrat realitzades en metanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat sec. Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser -50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

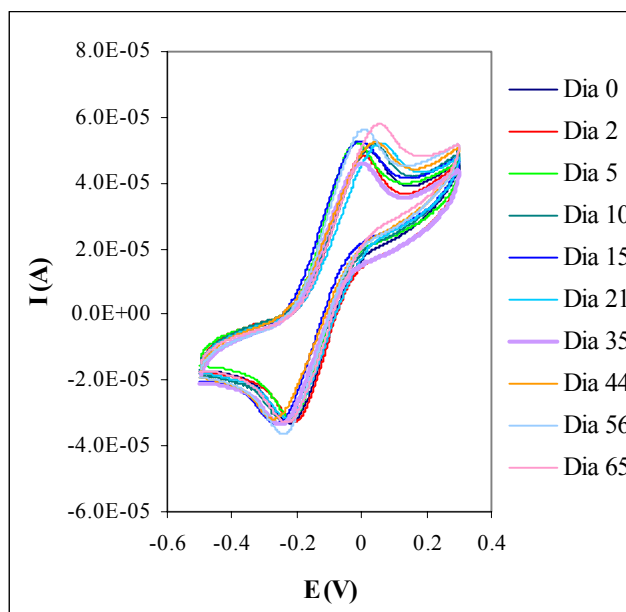
<b>Quadre 3.4.5-4</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit emmagatzemat sec</b>				
<b>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat -50 mV</b>				
<b>Període de temps (Dies)</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
0	4852	0.9997 (n=23)	0.98	7.54
10	344	0.9996 (n=6)	0.97	7.94
20	346	0.9986 (n=7)	1.01	7.68
30	244	0.9996 (n=7)	1.05	8.08
40	188	0.9995 (n=5)	0.96	7.86
56	235	0.9989 (n=7)	0.96	7.65
68	244	0.9984 (n=7)	1.03	7.96
<b>Coeficient de variació</b>			4%	2%



A partir d'aquests resultats, doncs, es pot concloure que l'elèctrode basat en el compòsit Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit és compatible amb metanol i presenta bona estabilitat en aquest solvent tant emmagatzemant-lo sec com en el mateix metanol.

### Hexà:etanol

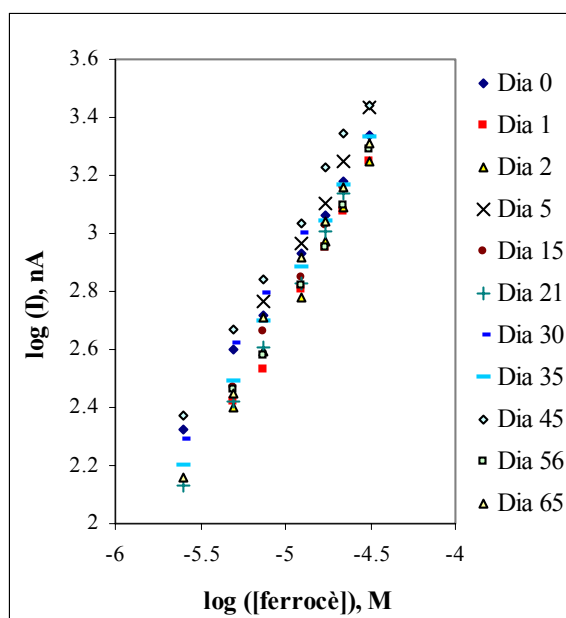
Per últim, el comportament electroquímic del compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit es va estudiar en una mescla binària hexà:etanol 1:1 (v:v). Un cop més, es va començar realitzant voltamperogrames cíclics al llarg de dos mesos, emmagatzemant el compòsit en aquesta mateixa mescla de solvents. La figura 3.4.5-7 mostra aquests voltamperogrames. Tal com es pot observar, es va obtenir bona reproductibilitat. Un factor a destacar és el fet que en aquest cas els pics no es troben tan separats com als voltamperogrames obtinguts amb el compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 - 60% grafit en aquesta mateixa mescla de solvents. Aquest fet suggereix que no només la resistència del medi és responsable de la separació de pics, sinó que en el cas del compòsit d'Araldite-GY250 / HY-943 / 60% grafit també existeix un sobrepotencial de transferència de càrrega. En el cas del compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY-943 / 60% grafit, aquest sobrepotencial és clarament més petit que en el cas anterior.



**Figura 3.4.5-7.** Voltamperogrames cíclics realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en hexà:etanol (1:1). La velocitat d'escombrat va ser 0.1 V·s<sup>-1</sup> respecte l'elèctrode de referència de Ag/Ag<sup>+</sup> i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

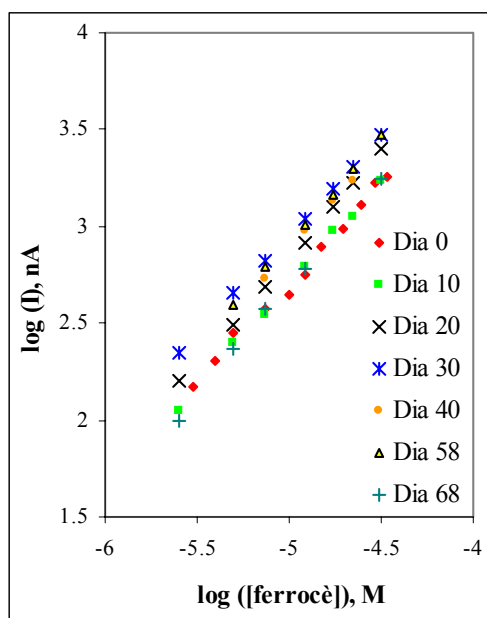
Un cop es va comprovar que el compòsit presentava prou estabilitat electroquímica en hexà:etanol (1:1), es van realitzar corbes de calibrat emmagatzemant l'elèctrode basat en el compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY943 - 60% grafit en aquesta mateixa mescla binària de solvents i sec. Aquests resultats es mostren a les figures 3.4.5-8 i 3.4.5-9 respectivament, i els paràmetres de calibrat, junt amb els coeficients de variació dels resultats es mostren als quadres 3.4.5-5 i 3.4.5-6 respectivament.

La variabilitat obtinguda és prou petita com per poder considerar que el compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY-943 - 60% grafit és estable en hexà:etanol (1:1) durant un període de dos mesos, tant emmagatzemant-lo sec com en aquesta mescla de solvents. També es pot afirmar que la reproductibilitat és prou elevada com per ser utilitzat com a sensor analític en aquest medi.



**Figura 3.4.5-8.** Corbes de calibrat realitzades en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en hexà:etanol (1:1). Es van fer addicions de ferroccè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Quadre 3.4.5-5				
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$				
Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit emmagatzemat en hexà:etanol (1:1) Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M Potencial aplicat 50 mV				
Període de temps (Dies)	$I_{residual}$ (nA)	$r$	Pendent	$\log(K)$ ( $K = nA/M$ )
0	70	0.9962 (n=7)	1.07	8.06
1	79	0.9967 (n=6)	1.06	8.02
2	55	0.9983 (n=7)	1.06	8.04
5	35	0.999 (n=5)	1.01	7.94
15	38	0.9975 (n=7)	1.02	7.90
21	30	0.9993 (n=5)	1.04	7.95
30	26	0.9994 (n=4)	1.03	8.05
35	27	0.9994 (n=7)	1.03	7.94
45	87	0.9983 (n=7)	1.00	7.96
56	98	0.9956 (n=6)	1.04	7.93
65	133	0.9961 (n=6)	1.04	8.00
<b>Coeficient de variació</b>			3%	<1%



**Figura 3.4.5-9.** Corbes de calibrat realitzades en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2 / HY-943 – 60% grafit emmagatzemat en hexà:etanol (1:1). Es van fer addicions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

<b>Quadre 3.4.5-6</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit emmagatzemat sec Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Període de temps (Dies)</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub> (nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K) (K = nA/M)</i></b>
<b><i>Dia 0</i></b>	239	0.9982 (n=25)	1.09	8.15
<b><i>Dia 10</i></b>	111	0.999 (n=7)	1.07	8.05
<b><i>Dia 20</i></b>	135	0.9991 (n=7)	1.10	8.35
<b><i>Dia 30</i></b>	162	0.9998 (n=7)	1.02	8.06
<b><i>Dia 40</i></b>	118	0.9995 (n=4)	1.07	8.21
<b><i>Dia 56</i></b>	101	0.9996 (n=6)	1.09	8.39
<b><i>Dia 68</i></b>	210	0.9993 (n=5)	1.13	8.32
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			3%	2%

### 3.5. Reproductibilitat de diferents superfícies en polir el transductor

Un dels avantatges d'utilitzar compòsits en la construcció de sensors és la possibilitat d'obtenir una superfície nova i reproducible simplement polint l'elèctrode. Per tant, cal estudiar l'homogeneïtat d'aquests compòsits per comprovar que realment és possible la renovació de la superfície simplement polint. Així, es van realitzar voltamperogrames cíclics i corbes de calibrat polint diverses vegades cada elèctrode en cada un dels solvents on va presentar estabilitat electroquímica. Aquest estudi es va realitzar en cada un dels solvents ja que el mateix solvent orgànic podria ser el responsable d'una reproductibilitat major o menor depenent del grau de penetració del mateix dins de cada compòsit.

#### 3.5.1. Araldite-M/HY5162 – 60% grafit

Els quadres 3.5.1-1, 3.5.1-2 i 3.5.1-3 mostren els paràmetres de calibrat obtinguts amb el compòsit d'Araldite-M/HY5162 – 60% grafit en acetonitril, etanol i acetona respectivament, polint la superfície de l'elèctrode entre calibrats. En tots tres casos es va obtenir una variabilitat dels paràmetres de calibrat inferiors a 4%, de manera que es pot afirmar que aquest material és homogeni i a més que és un bon material per construir sensors per aquests tres medis. Cal destacar que amb acetona es va obtenir una variabilitat dels resultats lleugerament superior a la obtinguda en acetonitril o etanol, ja que tal com s'ha dit anteriorment, treballar en aquest solvent implica treballar a condicions extremes, i la dificultat de reproducció d'aquestes condicions afegeix variabilitat als resultats.

<b>Quadre 3.5.1-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<i>Araldite-M/HY5162-60% grafit</i>				
<i>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M</i>				
<i>Potencial aplicat 220 mV</i>				
<b>Polits</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	0.87	0.9998 (n=21)	1.01	8.01
2	0.90	0.9997 (n=20)	1.01	8.04
3	0.95	0.9995 (n=6)	1.00	8.05
4	0.90	0.998 (n=7)	0.97	8.08
5	0.88	0.9997 (n=8)	1.04	8.11
<b>Coeficient de variació</b>			2%	0.5%

<b>Quadre 3.5.1-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<i>Araldite-M/HY5162-60% grafit</i>				
<i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1M</i>				
<i>potencial aplicat 30 mV</i>				
<b>Polits</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	2.15	0.9998 (n=9)	0.90	7.41
2	2.54	0.9998 (n=9)	0.90	7.45
3	2.27	0.99990 (n=5)	0.97	7.53
4	2.83	0.998 (n=8)	0.92	7.43
<b>Coeficient de variació</b>			3%	1%

<b>Quadre 3.5.1-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<i>Araldite-M/HY5162-60% grafit</i>				
<i>Calibrats realitzats en acetona amb TBAP 0.1M</i>				
<i>potencial aplicat 100 mV</i>				
<b>Polits</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	1.65	0.9997 (n=9)	0.95	7.84
2	1.19	0.997 (n=5)	0.97	7.91
3	1.78	0.9998 (n=7)	1.01	8.13
4	1.76	0.997 (n=6)	1.01	8.06
<b>Coeficient de variació</b>			3%	2%

### 3.5.2. Araldite-CW2215/HY5162 – 40% grafit

Els resultats obtinguts amb aquest compòsit es mostren als quadres 3.5.2-1, 3.5.2-2, 3.5.2-3 i 3.5.2-4. Es pot veure que es va obtenir una bona reproductibilitat dels resultats en tots quatre solvents. Es va observar amb l'estudi del temps de vida que en alguns casos aquests compòsit dona millors resultats emmagatzemant-lo sec, ja que certs solvents penetren lleugerament l'estructura. Aquest fet, però, no sembla tenir un efecte important en la reproductibilitat de les superfícies successives, cosa que implica una penetració de solvent únicament en la capa més superficial del compòsit, en els primers micròmetres, almenys durant les primeres hores en les quals el compòsit està en contacte amb el solvent.

<b>Quadre 3.5.2-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 245 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	1.95	0.998 (n=5)	0.99	8.09
2	2.53	0.9995 (n=4)	0.96	7.99
3	2.29	0.9990 (n=6)	0.89	7.65
4	2.43	0.997 (n=6)	0.98	7.91
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			5%	2%

<b>Quadre 3.5.2-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 30 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	2.67	0.9995 (n=6)	0.95	7.70
2	2.83	0.998 (n=5)	0.95	7.61
3	3.34	0.998 (n=6)	0.95	7.57
4	3.57	0.998 (n=6)	0.93	7.50
5	3.40	0.998 (n=9)	0.96	7.65
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			1%	1%

<b>Quadre 3.5.2-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 250 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	4.88	0.9997 (n=8)	1.00	7.82
2	5.40	0.99990 (n=6)	0.97	7.96
3	8.24	0.998 (n=5)	0.92	7.72
4	6.93	0.9995 (n=5)	0.98	7.88
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			3%	1%

<b>Quadre 3.5.2-4</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en acetona amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 100 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	1.09	0.998 (n=6)	1.03	8.13
2	0.39	0.9995 (n=9)	0.99	7.96
3	0.40	0.998 (n=9)	1.01	8.03
4	0.52	0.9995 (n=6)	1.02	8.12
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	1%

### 3.5.3. Silicona – 50% grafit

Un cop més, el compòsit de silicona-50% grafit va mostrar bona reproductibilitat dels calibrats en polir entre calibrat i calibrat en acetonitril, etanol i metanol. Aquests resultats es mostren als quadres 3.5.3-1, 3.5.3-2 i 3.5.3-3. En tots els casos les variabilitats obtingudes són inferiors al 4%. En l'estudi de l'estabilitat d'aquest material emmagatzemat sec o en els solvents, també es va observar que en certs casos la reproductibilitat va ser més elevada quan s'emmagatzema sec, per tant, tal com s'ha dit en el cas del compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit, una bona reproductibilitat dels calibrats obtinguts en anar polint l'elèctrode impliquen que la penetració de qualsevol d'aquests solvents, si es produeix, és superficial, de manera que les capes afectades pel solvent s'eliminen en polir.

<b>Quadre 3.5.3-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Silicona - 50% grafit</b>				
<b>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 245 mV</b>				
<b>Polits</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	0.32	0.9998 (n=5)	0.96	8.00
2	0.10	0.99990 (n=7)	1.00	8.01
3	0.25	0.9990 (n=7)	1.05	8.21
4	0.33	0.998 (n=5)	1.00	8.19
5	0.33	0.995 (n=6)	1.02	7.89
<b>Coeficient de variació</b>			3%	2%

<b>Quadre 3.5.3-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Silicona - 50% grafit</b>				
<b>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 50 mV</b>				
<b>Polits</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	0.35	0.9995 (n=9)	0.99	7.99
2	0.32	0.997 (n=6)	1.04	7.91
3	0.48	0.9998 (n=9)	0.97	7.75
4	0.47	0.9990 (n=6)	0.98	7.84
<b>Coeficient de variació</b>			3%	1%

<b>Quadre 3.5.3-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b>Silicona - 50% grafit</b>				
<b>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</b>				
<b>Potencial aplicat 60 mV</b>				
<b>Polits</b>	<b><math>I_{residual}</math> (nA)</b>	<b><math>r</math></b>	<b>Pendent</b>	<b><math>\log(K)</math> (<math>K = nA/M</math>)</b>
1	0.21	0.997 (n=8)	1.06	8.04
2	0.16	0.998 (n=7)	1.02	8.13
3	0.35	0.9990 (n=5)	1.01	7.91
4	0.23	0.9998 (n=7)	1.00	7.98
5	0.28	0.9990 (n=5)	1.00	8.04
<b>Coeficient de variació</b>			2%	1%



### 3.5.4. Araldite-GY250/HY943 – 60% grafit

Els quadres 3.5.4-1, 3.5.4-2 i 3.5.4-3 mostren els resultats obtinguts amb aquest compòsit en etanol, metanol i hexà:etanol (1:1) respectivament. En tots els casos es va obtenir una reproductibilitat entre 1% i 2%. A partir d'aquests resultats es pot dir que la reproductibilitat de les superfícies successives obtingudes polint l'elèctrode és elevada, i per tant que aquest material presenta una elevada homogeneïtat.

Donat que els valors de les variabilitats obtinguts són molt baixos, es pot deduir que la variabilitat introduïda pel mètode de treball en general és també petita.

<b>Quadre 3.5.4-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	71	0.9997 (n=7)	1.02	7.95
2	233	0.999 (n=6)	1.05	7.90
3	486	0.9991 (n=5)	1.06	7.91
4	306	0.9999 (n=4)	1.08	8.01
5	225	0.998 (n=5)	1.04	7.78
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	1%

<b>Quadre 3.5.4-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en metanol amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat -50 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	1385	0.9993 (n=7)	1.00	7.92
2	1712	0.9995 (n=7)	1.00	7.91
3	1412	0.9992 (n=7)	0.99	7.82
4	1885	0.9996 (n=7)	1.01	7.86
5	1539	0.9993 (n=7)	0.99	7.82
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			1%	<1%

<b>Quadre 3.5.4-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 150 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	305	0.9994 (n=6)	1.11	8.18
2	365	0.9994 (n=6)	1.07	8.12
3	418	0.9963 (n=6)	1.11	8.14
4	281	0.9997 (n=7)	1.11	8.13
5	339	0.9988 (n=7)	1.12	8.17
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	<1%

### 3.5.5. Araldite-PY302-2/HY943 – 60% grafit

El mateix estudi es va realitzar emprant el compòsit d'Araldite-PY302-2 / HY943 – 60% grafit. Les taules 3.5.5-1, 3.5.5-2 i 3.5.5-3 mostren els resultats obtinguts en etanol, metanol i hexà:etanol (1:1) respectivament.

Un cop més, es pot observar que es va obtenir bona reproductibilitat dels resultats, de manera que es pot afirmar que aquest material presenta una elevada homogeneïtat, i per tant el procés de polit genera superfícies equivalents.

<b>Quadre 3.5.5-1</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en etanol</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><i>I<sub>residual</sub></i></b> <b><i>(nA)</i></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><i>log(K)</i></b> <b><i>(K = nA/M)</i></b>
1	228	0.9973 (n=6)	1.00	7.50
2	251	0.9997 (n=5)	1.00	7.45
3	244	0.9991 (n=6)	1.00	7.46
4	205	0.9991 (n=6)	0.99	7.53
5	252	0.9998 (n=7)	0.99	7.53
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			<1%	<1%

<b>Quadre 3.5.5-2</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en metanol</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat -50 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><math>I_{residual}</math> <b>(nA)</b></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><math>\log(K)</math> <b>(<math>K = nA/M</math>)</b></b>
<i>1</i>	484	0.9996 (n=7)	1.06	8.11
<i>2</i>	1266	0.9992 (n=7)	1.05	8.03
<i>3</i>	1542	0.9998 (n=6)	0.99	7.79
<i>4</i>	1346	0.9997 (n=4)	0.99	7.82
<i>5</i>	1413	0.9983 (n=6)	0.98	7.72
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			4%	2%

<b>Quadre 3.5.5-3</b>				
<b><math>\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)</math></b>				
<b><i>Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit</i></b>				
<b><i>Calibrats realitzats en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M</i></b>				
<b><i>Potencial aplicat 50 mV</i></b>				
<b><i>Polits</i></b>	<b><math>I_{residual}</math> <b>(nA)</b></b>	<b><i>r</i></b>	<b><i>Pendent</i></b>	<b><math>\log(K)</math> <b>(<math>K = nA/M</math>)</b></b>
<i>1</i>	268	0.9989 (n=5)	1.07	8.00
<i>2</i>	215	0.9993 (n=6)	1.10	8.12
<i>3</i>	223	0.9987 (n=7)	1.10	8.11
<i>4</i>	228	0.9999 (n=7)	1.05	7.92
<i>5</i>	265	0.9996 (n=5)	1.09	8.08
<b><i>Coefficient de variació</i></b>			2%	1%

### 3.6. Soroll i rang de resposta lineal

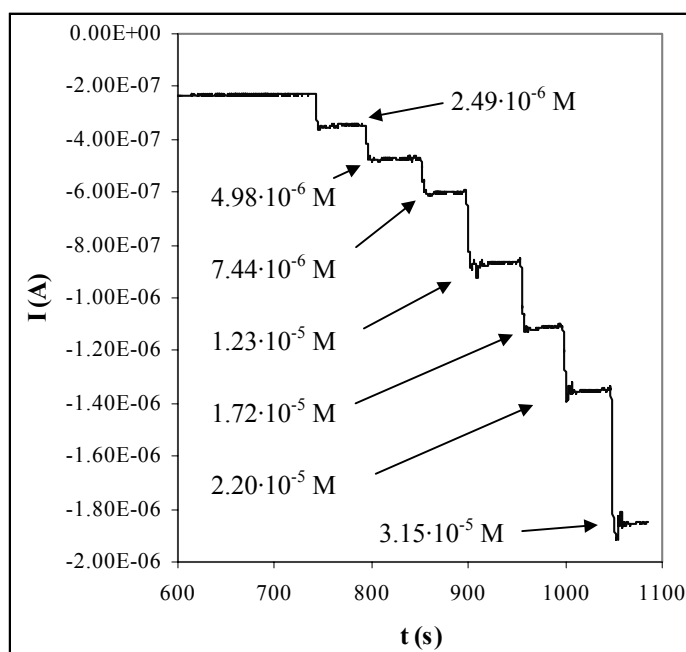
A partir de les corbes  $i-t$  registrades al llarg dels calibrats es va obtenir una idea del soroll obtingut amb aquests compòsits en cada un dels solvents estudiats. En aquest epígraf es descriuran qualitativament els resultats obtinguts i es mostraran exemples. Aquest estudi esdevindrà rellevant quan aquests compòsits s'apliquin en la construcció de sensors, ja que el soroll que els sensors tindran serà com a mínim el soroll intrínsec del material.

Les figures 3.6-1 i 3.6-2 mostren dos casos extrems obtinguts amb aquests compòsits. La figura 3.6-1 mostra un dels casos en els que es va registrar menys soroll, mentre que la figura 3.6-2 mostra un dels casos en els que es va registrar més soroll. La resta de sistemes solvent-compòsit es troben en situacions intermèdies.

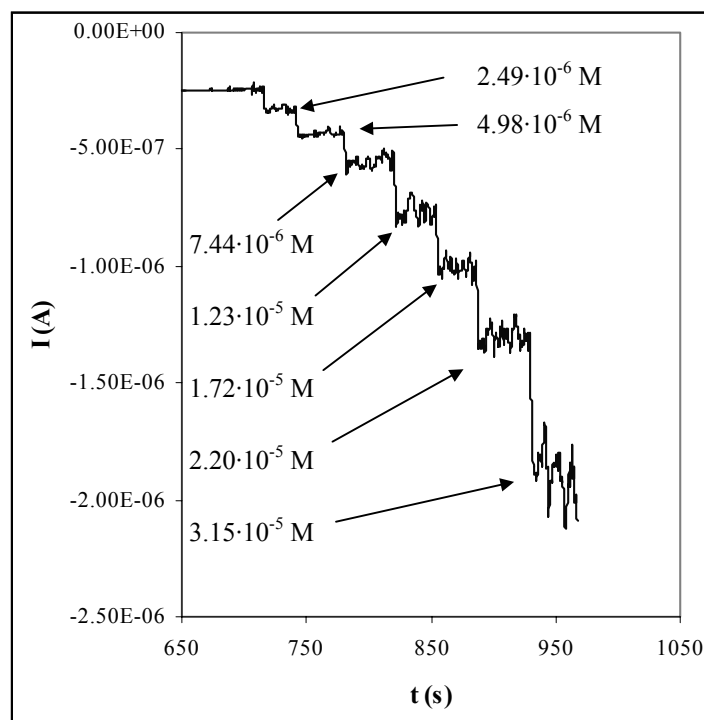
El compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit va mostrar poc soroll en els tres solvents on va mostrar bona estabilitat electroquímica, és a dir, en acetonitril, acetona i etanol, obtenint-se corbes *i-t* (intensitat de corrent vs. temps de mesura) similars a la de la figura 3.6-1. En canvi, el compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit va presentar lleugerament més soroll que l'Araldite-M/HY5162-60% grafit en acetonitril, obtenint-se corbes *i-t* intermèdies entre les de la figura 3.6-1 i 3.6-2. Es va observar en els estudis de l'estabilitat electroquímica al llarg del temps que aquest compòsit dona resultats més reproduïbles quan s'emmagatzema sec, i per tant es pot concloure que l'acetonitril modifica, tot i que lleugerament, la superfície d'aquest compòsit. Aquest pot ser també el motiu d'obtenir més soroll amb l'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit que no pas amb l'Araldite-M/HY5162-60% grafit en acetonitril. El mateix es pot dir d'aquest compòsit en acetona i en etanol. En canvi, es va observar poc soroll en metanol, tot i que aquest solvent modifica molt més el compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit que els solvents anteriors. Aquest fet només es pot explicar assumint que el compòsit no pateix canvis dràstics al llarg dels primers 15 dies d'estar en contacte continu amb metanol (tal com es va veure en §3.4.2, mentre que els altres solvents comencen a modificar el compòsit des del primer moment d'entrar en contacte però les modificacions són més petites.

En el cas del compòsit de silicona-50% grafit en acetonitril, es va observar un soroll més elevat que amb el compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, i similar a l'observat amb el compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit. De fet, el compòsit de silicona-50% grafit va mostrar una reproductibilitat dels paràmetres de calibrat inferior quan s'emmagatzema en acetonitril, per tant, tal com es va dir en el cas de l'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit en acetonitril, és possible que aquest solvent penetri lleugerament l'estructura del compòsit de silicona generant soroll elèctric. El mateix es pot dir d'aquest compòsit en etanol, tot i que en aquests dos casos es van obtenir corbes *i-t* més properes a la de la figura 3.6-1 que a les de la figura 3.6-2. En metanol, però, es va observar més soroll que en els dos solvents anteriors, obtenint-se corbes *i-t* més properes a la de la figura 3.6-2 que no pas a la de la figura 3.6-1. Aquest resultat és difícil d'explicar ja que en metanol es va obtenir bona estabilitat d'aquest compòsit al llarg d'aproximadament un mes d'emmagatzemar-lo en aquest solvent. Resultats similars es van obtenir amb els compòsits d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit i d'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit també en metanol, és a dir, tot i obtenir-se bona estabilitat al llarg de dos mesos d'emmagatzemar-los en metanol, es va obtenir força soroll en les corbes *i-t*. Aquests resultats porten a pensar que es produeix una lleugera penetració del metanol en l'estructura d'aquests tres compòsits, però al contrari de com succeeix amb el compòsit d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit, amb aquests compòsits la penetració succeeix des del primer moment de posar-los en contacte amb metanol i els provoca poques modificacions a nivell estructural de manera que la seva resposta roman estable al llarg de dos mesos, però és suficient com per generar soroll elèctric.

Pel que fa als compòsits d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit i d'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit, es va observar poc soroll en etanol, obtenint-se corbes *i-t* similars a la de la figura 3.6-1, i força soroll en el solvent binari hexà:etanol (1:1), obtenint-se corbes *i-t* similars a la de la figura 3.6-2, tot i que en general, el compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit va mostrar lleugerament més soroll que l'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit. El soroll observat en el solvent binari hexà:etanol (1:1) podria provenir de l'elevada resistència elèctrica de l'hexà, i de la baixa solubilitat de l'electròlit suport (TBAP) en aquest medi, ja que en ocasions es va observar una certa precipitació del TBAP al llarg del calibrat. El fet que el soroll sigui més acusat en el cas del compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit que en el cas de l'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit es deu segurament a un cert deteriorament de les capes més superficials del compòsit per part del solvent, cosa que també explicaria el soroll observat en etanol, que tot i que és baix en tots dos casos, és més elevat en el cas de l'Araldite-GY250/HY943-60% grafit que en el cas de l'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit.



**Figura 3.6-1.** Calibrat realitzat en etanol amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-PY302-2/HY-943-60% grafit. Les concentracions especificades corresponen a concentracions de ferrocè. El potencial aplicat va ser 50 mV respecte el referència de Ag/Ag<sup>+</sup>. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 3.6-2.** Calibrat realitzat en hexà:etanol (1:1) amb TBAP 0.1 M amb l'elèctrode d'Araldite-GY250/HY-943-60% grafit. Les concentracions especificades corresponen a concentracions de ferroscè. El potencial aplicat va ser 150 mV respecte el referència de  $Ag/Ag^+$ . Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

El nivell de soroll obtingut determinarà tant el límit de detecció, ja que molt soroll emmascararà canvis d'intensitat de corrent petits corresponents a concentracions d'analit baixes, com el rang lineal de resposta, ja que a concentracions d'analit elevades el soroll esdevé molt elevat afegint molt error a la resposta obtinguda. Arribats a aquest punt cal esmentar que les mesures preses al llarg dels calibrats són la mitjana de les intensitats llegides pel potenciostat. Aquest mètode és efectiu si es considera que el soroll és el mateix per sobre com per sota del valor real, per tant, que el soroll és aleatori.

Comencem, doncs, pel compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit. Aquest compòsit va presentar un límit inferior de resposta lineal de  $1 \cdot 10^{-6}$  M de ferroscè, tant en acetonitril com en etanol i acetona. A partir d'una concentració d'aproximadament  $8 \cdot 10^{-4}$  M es va observar molt soroll, però les mesures preses com a mitjana del soroll es van ajustar bé a la corba de calibrat fins a una concentració de ferroscè de  $1 \cdot 10^{-3}$  M, excepte en el cas de l'etanol on el soroll observat a partir de  $6 \cdot 10^{-4}$  M és massa elevat com per prendre mesures. És possible mesurar concentracions inferiors a  $1 \cdot 10^{-6}$  M, tot i que depenent del dia, el soroll de fons provinent dels instruments i de la font d'alimentació resulten massa elevats com per mesurar per sota d'aquesta concentració.

El mateix límit inferior de resposta lineal es va obtenir amb el compòsit d'Araldite-CW22215/HY5162-40% grafit en metanol, acetona i etanol. En el cas de l'acetonitril, es van obtenir límits inferiors de resposta lineal lleugerament superiors, aproximadament  $5.5 \cdot 10^{-6}$  M, tot i que en alguns experiments es va arribar a determinar concentracions tan baixes com  $1 \cdot 10^{-6}$  M. Els rangs lineals de resposta es van estendre fins a  $8 \cdot 10^{-4}$  M en acetonitril, etanol i acetona. Per sobre d'aquesta concentració el soroll esdevé comparable al mateix increment de corrent registrat amb cada addició de patró de ferroç. En el cas del metanol, es va obtenir un rang de resposta lineal fins a  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Aquests resultats concorden amb les observacions respecte el soroll fetes a paràgrafs anteriors.

Els límits inferiors de resposta lineal obtinguts amb el compòsit de silicona-50% grafit en etanol, acetonitril i metanol van ser de  $1 \cdot 10^{-6}$  M, tot i que en alguns casos no es va poder obtenir un senyal mesurable fins a concentracions de  $5 \cdot 10^{-6}$  M, especialment quan el solvent emprat és metanol. Els rangs de resposta lineal es van estendre fins aproximadament  $8 \cdot 10^{-4}$  M en acetonitril i etanol, i  $6 \cdot 10^{-4}$  M en metanol un cop més concordant amb les observacions de soroll realitzades anteriorment.

Els límits inferiors de resposta lineal obtinguts amb el compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit van ser de  $1 \cdot 10^{-6}$  M en etanol i en el solvent binari hexà:etanol (1:1, v:v), mentre que en metanol, on es va observar un nivell de soroll superior, va ser de  $6.5 \cdot 10^{-6}$  M de ferroç. Els rangs de resposta lineal es van allargar fins  $4 \cdot 10^{-4}$  M en etanol i hexà:etanol, mentre que en metanol va ser d'aproximadament  $7 \cdot 10^{-5}$  M. Possiblement es podrien allargar els calibrats per sobre de les concentracions considerades com a límits superiors de resposta lineal, però tal com s'ha comentat en els casos anteriors, el nivell de soroll registrat esdevindria comparable als canvis de corrent derivats de cada addició de patró de ferroç, fent les mesures poc fiables.

Resultats molt semblants als obtinguts amb el compòsit d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit es van obtenir amb el compòsit d'Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit. En aquest cas, però, es va obtenir menys soroll que en el cas anterior, de manera que tant en etanol, com en metanol com en el solvent binari hexà:etanol (1:1, v:v) es va obtenir un límit inferior de resposta lineal de  $1 \cdot 10^{-6}$  M i el rang lineal de resposta s'estén fins a  $4 \cdot 10^{-4}$  M.

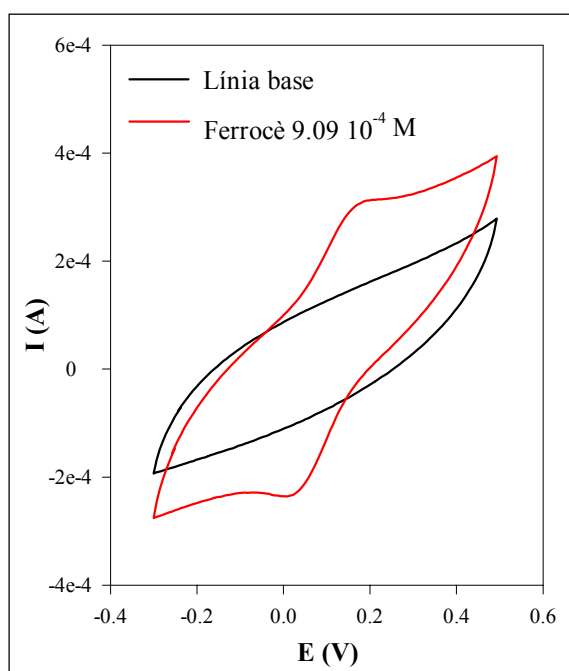
### **3.7. Comparació amb elèctrodes de grafit i de carboni vitrificat**

Si comparem els resultats obtinguts amb els compòsits estudiats amb els que s'obtenen amb un elèctrode de grafit pur de dimensions comparables a les dels elèctrodes confeccionats amb aquests compòsits, s'observa que el nou material estudiat presenta característiques electroquímiques millors que el mateix conductor pur. A la figura 3.7-1 es mostra un voltamperograma cíclic típic obtingut amb un elèctrode de grafit de 5 mm de diàmetre. Com es pot veure, s'obtenen pics molt amples, poc definits, i línies base molt inclinades i amples, factors significatius d'una elevada capacitat. La millora obtinguda amb els compòsits es podria atribuir a un comportament de feix de microelèctrodes. Aquest fet explicaria la millora en la qualitat dels voltamperogrames ja que un feix de microelèctrodes

presenten els avantatges propis dels microelèctrodes, entre d'altres una baixa capacitat, com es pot deduir de l'equació 3.7-1:

$$C_{dc} = \pi \cdot r^2 \cdot C_{dc}^0 \quad (3.7-1)$$

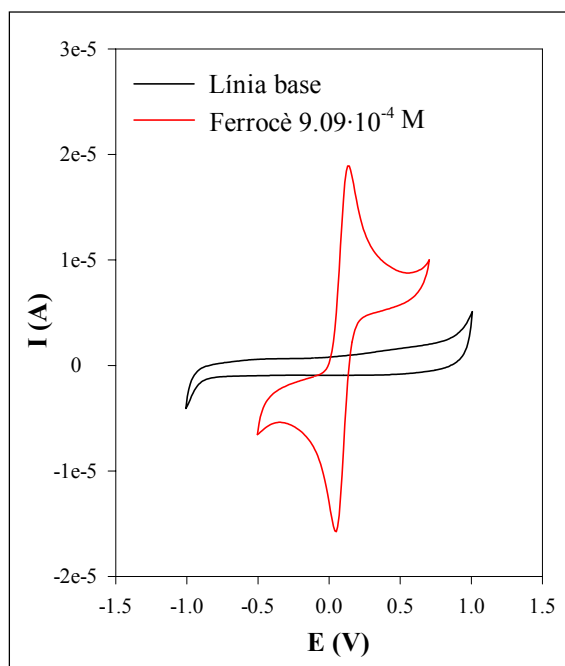
on  $C_{dc}$  és la capacitat del condensador format per l'elèctrode i la doble capa electroquímica,  $r$  és el radi de l'elèctrode i  $C_{dc}^0$  és la capacitat específica de la doble capa. Un feix de microelèctrodes, però, generen corrents de magnituds comparables a les dels macroelèctrodes. Cal recordar que els elèctrodes de grafit presenten una porositat elevada fent que la seva superfície sigui també molt elevada, de manera que la capacitat pròpia d'aquest tipus d'elèctrodes és també molt elevada. Aquest problema es soluciona quan el grafit forma part d'un dels compòsits conductors desenvolupats en el present treball.



**Figura 3.7-1.** Voltamperogrames cíclics obtinguts en acetonitril amb TBTS 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode de grafit. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

Els voltamperogrames cíclics registrats amb un elèctrode de carboni vitrificat de 3 mm de diàmetre es mostren a la figura 3.7-2. Com es pot veure, els voltamperogrames cíclics obtinguts amb els compòsits en els diferents solvents presenten característiques comparables a les dels voltamperogrames obtinguts amb carboni vitrificat. Per tant, es pot afirmar que els compòsits presenten bones característiques de resposta, comparables a les d'un material emprat tradicionalment per realitzar mesures amperomètriques.





**Figura 3.7-2.** Voltamperogrames cíclics obtinguts en acetonitril amb TBTS 0.1 M i ferrocè 0.9 mM amb l'elèctrode de carboni vitrificat. La velocitat d'escombrat va ser  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  respecte l'elèctrode de referència de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i emprant un elèctrode de Pt com a auxiliar. Les mesures es van realitzar a temperatura ambient.

També es van realitzar calibrats amb l'elèctrode de grafit i el de carboni vitrificat. Un exemple dels resultats dels paràmetres de calibrat es mostren al quadre 3.7-1.

<b>Quadre 3.7-1</b>					
$\log(I_D) = \log(K) + m \cdot \log(C)$					
<i>Calibrats realitzats en acetonitril amb TBTS 0.1M</i>					
<i>Elèctrode</i>	<i>Potencial aplicat (mV)</i>	<i>I<sub>residual</sub> (nA)</i>	<i>r</i>	<i>Pendent</i>	<i>log(K) (K = nA/M)</i>
Grafit	300	3410	0.998 (n=16)	0.92	7.57
Carboni vitrificat	150	30	0.9990 (n=20)	1.05	7.91

Com es pot veure, els paràmetres de calibrat són comparables amb els obtinguts pels compòsits, però els corrents residuals són molt diferents. Com es pot veure, el corrent residual de l'elèctrode de carboni vitrificat és molt inferior al dels compòsits. Una possible explicació és la diferència de superfície dels elèctrodes, ja que els compòsits tenen 6 mm de diàmetre, mentre que l'elèctrode de carboni vitrificat només té 3 mm. En canvi, el corrent residual de l'elèctrode de grafit és molt més elevat que pels compòsits, tot i que la superfície geomètrica de l'elèctrode de grafit és inferior que la dels compòsits, ja que el seu diàmetre és només 5 mm. Per tant, aquest elevat corrent

residual registrat amb l'elèctrode de grafit indica una gran porositat que augmenta la superfície exposada al medi.

Un factor a destacar a partir dels calibrats realitzats amb l'elèctrode de grafit va ser un nivell de soroll molt més elevat que l'obtingut amb els compòsits en cap dels solvents, cosa que es traslladà en coeficients de regressió més pobres, mentre que amb l'elèctrode de carboni vitrificat es van mantenir nivells de soroll baixos en tots els solvents. A tall d'exemple, i connectant amb el que s'acaba de mencionar, es va mesurar la relació senyal/soroll pels compòsits i per l'elèctrode de carboni vitrificat en acetonitril i metanol en fer una addició de 25 µl d'una solució de ferroçè de concentració 0.01 M en 5 ml de solució d'electròlit suport (TBAP, 0.1 M), de forma que la concentració final de ferroçè va ser  $5 \cdot 10^{-5}$  M. Els resultats es mostren al quadre 3.7-2.

<b>Quadre 3.7.2. Relacions senyal/soroll pels compòsits conductors rígids</b>				
<i>Compòsit</i>	<i>Senyal (nA)</i>	<i>Soroll del senyal (nA)</i>	<i>Senyal/Soroll</i>	
<i>Araldite-M/HY5162 - 60% grafit</i>	4733	1980	2.39	<i>Acetonitril</i>
<i>Araldite-CW2215/HY5162 - 40% grafit</i>	4865	1381	3.52	
<i>Silicona - 50% grafit</i>	6823	4198	1.63	
<i>Carboni vitrificat</i>	1918	1567	1.22	
<i>Araldite-GY250/HY943 - 60% grafit</i>	6512	3164	2.06	<i>Metanol</i>
<i>Araldite-PY302-2/HY943 - 60% grafit</i>	6568	1829	3.59	
<i>Carboni vitrificat</i>	1096	527	2.08	

Els resultats d'aquesta taula mostren que les relacions senyal/soroll obtingudes amb els compòsits són superiors inclús a les obtingudes amb l'elèctrode de carboni vitrificat o en el pitjor dels casos, comparable. Per tant, està clar que des del punt de vista electroanalític, aquests compòsits presentaran avantatges de cara a una millora dels límits de detecció.

### **3.8. Conclusions**

Treballar amb dissolvents orgànics és una font de variabilitat de les condicions experimentals, ja que es pot produir una certa evaporació del solvent de manera que es poden modificar les concentracions de ferroccè o de sal inerta a les solucions patrons. Aquestes mateixes fonts d'error es tindran al llarg de tots els experiments efectuats. De cara a futures aplicacions dels transductors caracteritzats en el present treball, caldrà optimitzar les condicions experimentals per tal de millorar la reproductibilitat dels resultats. Tot i així, es va poder obtenir una mesura del temps mínim al llarg del qual onze compòsits basats en polímer-grafit poden generar respostes reproduïbles tant guardats secs com en cada un dels solvents estudiats. Un resum d'aquestes dades es mostren al quadre 3.8-1.

També es va veure que aquests compòsits són homogenis i que els solvents on presenten bona estabilitat electroquímica, si bé penetren l'estructura del compòsit, aquesta penetració és en tots els casos superficial, ja que en polir els elèctrodes es van obtenir resultats molt reproduïbles.

Pel que fa al soroll, es va veure que els nivells de soroll obtinguts amb els compòsits són molt inferiors als obtinguts amb un elèctrode de grafit pur, i les relacions senyal/soroll mesurades són clarament superiors a les obtingudes amb l'elèctrode de carboni vitrificat. A més, els voltamperogrames obtinguts amb els compòsits també presenten propietats similars a les dels voltamperogrames obtinguts amb l'elèctrode de carboni vitrificat, i són molt superiors als voltamperogrames cíclics obtinguts amb un elèctrode de grafit pur.

Totes aquestes observacions suggereixen que els compòsits presenten una estructura de feix de microelèctrodes. Aquesta hipòtesis, però, no ha estat demostrada en aquest capítol. Al llarg dels capítols següents s'aportaran proves per demostrar-la.

**Quadre 3.8-1**

**Temps testat en els quals els composts són estables (mesos)**

	Condicions d'emmagatzematge	Acetonitril	Etanol	Cloroform	Metanol	Tetrahidrofurà	Acetona	Hexà:Etanol (1:1, v:v)
<i>Araldite-M/HY5162-60% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	2	1	-	-	-	1	-
	<i>sec</i>	2	1	-	-	-	1	-
<i>Epo-tek H77-20% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>sec</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	2	1	-	15-20 dies	-	1	-
	<i>sec</i>	2	1	-	1	-	1	-
<i>Polièster</i>	<i>en el solvent</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>sec</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Poliuretà</i>	<i>en el solvent</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>sec</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Silicona</i>	<i>en el solvent</i>	2	1	-	1	-	-	-
	<i>sec</i>	2	1	-	1	-	-	-
<i>Araldite-GY250/HY943-60% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	-	2	-	2	-	-	2
	<i>sec</i>	-	2	-	2	-	-	2
<i>Aralite-PY302-2 / HY-943-60% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	-	2	-	2	-	-	2
	<i>sec</i>	-	2	-	2	-	-	2
<i>Araldite-GY250 / HY-956 -50% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>sec</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Araldite-GY250 / HY-850/830-60% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>sec</i>	-	-	-	-	-	-	-
<i>Aralite-PY302-2 / HY-850/830-60% grafit</i>	<i>en el solvent</i>	-	-	-	-	-	-	-
	<i>sec</i>	-	-	-	-	-	-	-

### **3.9. Bibliografia**

1. Wang, J.; Lin, Y.; Chen, L.; *Analyst*; 118 (**1993**), 277-280.
- 2 Wang, J.; Lin, Y.; *Anal. Chim. Acta*; 271 (**1993**), 53-58.
- 3 Iwuoha, E.I.; Smyth, M. R.; Lyons, M. E. G.; *J. Electroanal. Chem.*; 390 (**1995**), 35-45.
- 4 Skoog, D. A.; Leary, J. J.; "Instrumental Analysis", Ed. McGraw-Hill, **1994**, pg 629-637
- 5 Céspedes, F.; tesi doctoral, Universitat Autònoma de Barcelona, **1993**

# *Capítol 4*

---

## *Caracterització electroquímica de compòsits conductors rígids*

### **4.1. Introducció**

Una vegada estudiada la compatibilitat d'aquests compòsits en els diferents solvents, es va seleccionar un solvent on presentaven estabilitat física i química per realitzar experiments amb la finalitat de caracteritzar la seva resposta electroquímica. L'objectiu és discernir entre un comportament de superfície contínua o de feix de microelèctrodes, i en quines condicions té lloc l'un o l'altre. Aquest estudi es va realitzar emprant tècniques electroquímiques tals com voltamperometria cíclica i cronoamperometria. En el capítol 5 es parlarà de les tècniques microscòpiques que s'empraran també amb aquesta finalitat, que seran la microscòpia d'escombrat electroquímica i la microscòpia electrònica.

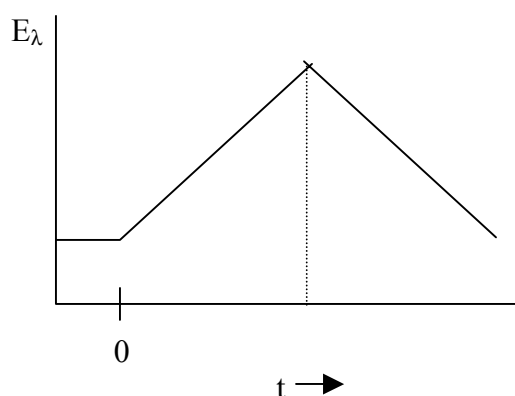
## 4.2. Reactius i instruments

Els experiments descrits en el present capítol es van realitzar en acetonitril i metanol de pureza HPLC, i es van obtenir de Labscan Ltd. L'electròlit suport emprat en tots els casos va ser perclorat de tetrabutilamoni (TBAP) amb presència de ferroccè, els quals van ser proveïts per Aldrich.

Els voltamperogrames i cronoamperogrames descrits en aquest capítol es van realitzar emprant un potenciostat de CH Instruments, model 660, el qual té un temps de resposta (*rise time*) inferior a 2  $\mu$ s, una impedància d'entrada (*input impedance*) de  $10^{12} \Omega$  i una velocitat d'actualització de potencial (*potential update rate*) de 5 MHz. Totes les mesures electroquímiques es van realitzar emprant un elèctrode de Ag/Ag<sup>+</sup> (BAS, model MF-2042), amb una concentració d'ions Ag<sup>+</sup> de 0.01 M i una concentració de sal inert de 0.1M, i l'elèctrode auxiliar va ser un elèctrode de platí.

## 4.3. Voltamperometria cíclica

La voltamperometria cíclica<sup>1</sup> és una tècnica emprada per a diversos tipus d'experiments donada la gran quantitat d'informació extrapolable a partir de les dades obtingudes en un voltamperograma. En aquesta tècnica es registra la intensitat de corrent a mida que el potencial de l'elèctrode de treball es va canviant. Normalment, el patró de variació del potencial segueix una forma triangular, tal com es mostra a la figura 4.3-1, de manera que el potencial es varia de forma lineal i a la mateixa velocitat tant a la reacció directa com a la reversa; per aquest motiu també rep el nom de voltamperometria cíclica d'escombrat lineal.



**Figura 4.3-1.** Esquema de l'evolució del potencial amb el temps en un experiment típic de voltamperometria cíclica.

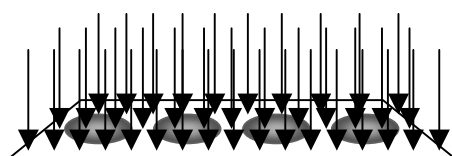
Aquesta tècnica és particularment interessant en les fases inicials d'estudi de nous materials per a la construcció d'elèctrodes, així com per obtenir informació sobre reaccions complicades que es donin a la superfície dels elèctrodes. En el present treball, es realitzaren experiments únicament

emprant ferroçè com a material electroactiu, el qual presenta una reacció totalment reversible i coneguda<sup>2</sup>, cosa que permetrà estudiar l'elèctrode de treball, el qual també es pot caracteritzar emprant voltamperometria cíclica, tal com es veurà als epígrafs següents.

#### 4.3.1. Determinació aproximada de les superfícies actives

Assumint que el compòsit presenta una estructura de feix de microelèctrodes, cal esperar que la superfície activa sigui inferior a la superfície geomètrica dels elèctrodes. Per tant, la primera cosa que es va fer per tal d'obtenir dades electroquímiques que confirmin aquesta teoria va ser mesurar la superfície activa de cada un d'ells.

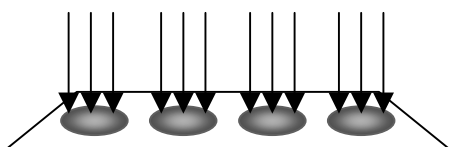
Abans de tot, però, recordem breument els règims de difusió que cal esperar per a una superfície activa composta per microzones conductores i no conductores. La figura 4.3.1-1 mostra de forma esquemàtica els règims de difusió esperats per les diferents franges de temps experimental. Tal com es pot veure en aquesta figura, per temps curts s'espera una difusió lineal cap a cada microzona conductora independentment ja que el gruix de les capes de difusió serà de mida significativament inferior a les mides de les microzones conductores. A temps intermedis, la difusió serà esfèrica cap a cada microzona independentment i, a temps llargs, la difusió serà lineal cap a la superfície total de l'elèctrode incloent zones conductores i no conductores ja que les capes de difusió creixeran fins a fusionar-se. La forma, mida i separació d'aquestes microzones conductores condicionaran quan es produirà la transició entre els diferents règims de difusió.



(A) *Temps llargs*: difusió lineal cap a la superfície total de l'elèctrode (zona electroactiva i zona aïllant)



(B) *Temps intermedis*: difusió esfèrica cap a la superfície de cada microelèctrode independentment



(C) *Temps curts*: difusió lineal cap a la superfície de cada microelèctrode independentment

**Figura 4.3.1-1.** Esquema dels diferents règims de difusió esperats per un elèctrode amb característiques de superfície pròpies d'un compòsit conductor rígid segons la franja de temps experimental.



Es van realitzar voltamperogrames cíclics a diferents velocitats d'escombrat, entre 0.1 i 0.4 V/s, amb cada un dels compòsits, en presència de TBAP 0.1 M i ferrocè 0.1 mM, en acetonitril en el cas dels compòsits basats en Araldite-M, Araldite-CW2215 i silicona, i metanol en el cas dels compòsits basats en Araldite-GY250/HY943 i Araldite-PY302-2/HY943. La figura 4.3.1-2 (esquerra) mostra un exemple dels resultats obtinguts per aquests voltamperogrames. Només es mostren els resultats obtinguts amb un dels compòsits perquè tots cinc van generar voltamperogrames cíclics de característiques similars.

L'equació (4.3.1-1) és l'anomenada equació de Randles-Sevcic i relaciona sota un règim de difusió lineal la intensitat de corrent de pic d'un voltamperograma cíclic amb la velocitat d'escombrat,

$$i_p = 269000 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C_0 \quad (4.3.1-1)$$

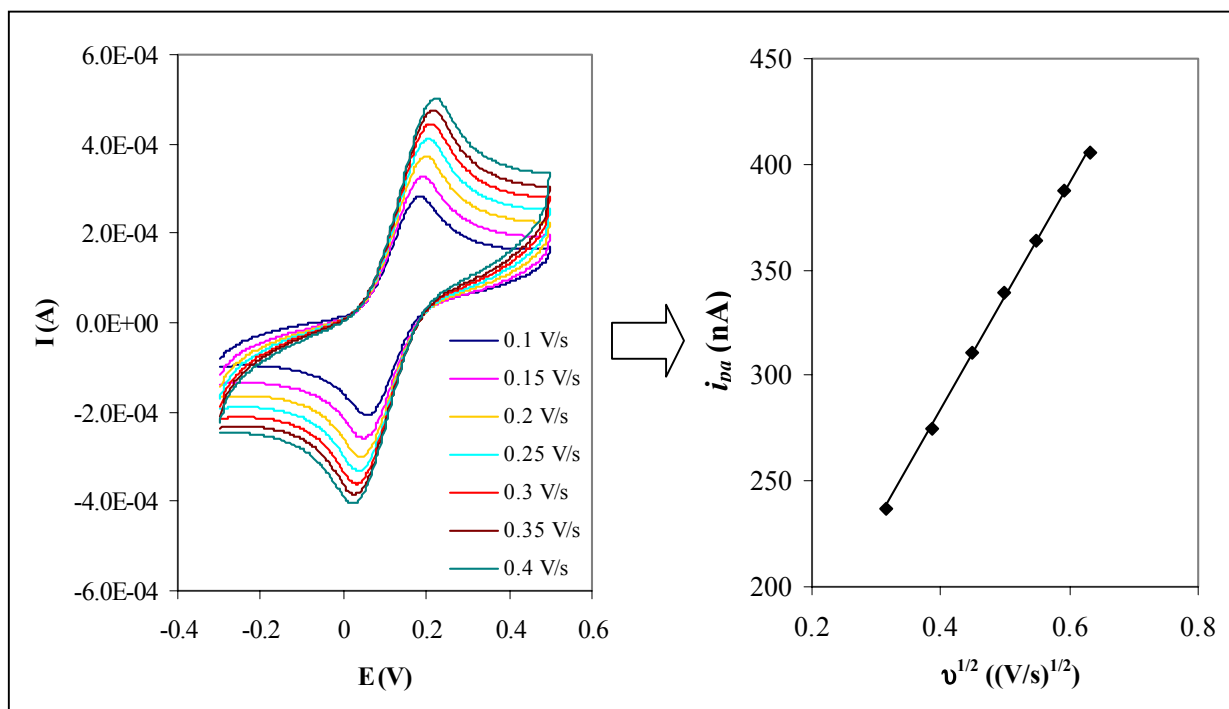
on el corrent de pic ( $i_p$ ) ha de donar-se en amperes, la superfície ( $A$ ) en  $\text{cm}^2$ , el coeficient de difusió ( $D_0$ ) en  $\text{cm}^2/\text{s}$ , la velocitat d'escombrat ( $\nu$ ) en V/s, la concentració de l'espècie electroactiva en el si de la solució ( $C_0$ ) en  $\text{mol}/\text{cm}^3$  i  $n$  és el nombre d'electrons bescanviats en el procés redox.

Representant la intensitat del corrent de pic anòdic respecte la velocitat d'escombrat elevada a un mig,  $\nu^{1/2}$ , (figura 4.3.1-2 dreta), doncs, s'obté una recta i del pendent es pot determinar la superfície activa. Els coeficients de difusió utilitzats per realitzar aquest càlcul es van mesurar emprant un elèctrode de carboni vitrificat de 3 mm de diàmetre en acetonitril i en metanol amb una concentració d'electròlit suport de 0.1 M i de ferrocè de 0.1 mM, a temperatura ambient, realitzant voltamperogrames cíclics a velocitats d'escombrant d'entre 0.1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  i 0.5  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , i emprant, també, l'equació de Randles-Sevcic però en aquest cas la incògnita no va ser la superfície de l'elèctrode, sinó el coeficient de difusió. Els valors obtinguts d'aquesta manera per a  $D_0$  en acetonitril i metanol van ser  $1.57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  i  $3.49 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  respectivament.

En el cas dels compòsits, les velocitats d'escombrat escollides per determinar la superfície activa mitjançant l'equació de Randles-Sevcic van ser entre 0.1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  i 0.4  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , les quals són prou grans com per obtenir pics (ja que a velocitats menors els compòsits presenten estat estacionari), però prou baixes com per evitar problemes de caiguda òhmica deguda a la resistència de la cel·la, cosa que es tradueix en una separació de pics pràcticament constant.

Tal com es veurà a §4.3.3, el règim de difusió del ferrocè cap a les zones electroactives del compòsit a qualsevol franja de temps és mixt, i per tant les intensitats de corrent de pic no segueixen estrictament l'equació de Randles-Sevcic (equació (4.3.1-1)). Tot i així, s'aplicà aquesta equació per obtenir una estimació de la superfície activa dels compòsits perquè a velocitats d'escombrat d'entre 0.1  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  i 0.4  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  el règim de difusió és majorment lineal cap a la superfície dels microelèctrodes (figura 4.3.1-1 (C)), ja que a velocitats d'escombrat inferiors a les emprades per aquest experiment (i per tant, temps experimentals superiors) es va obtenir estat estacionari (vegeu figura 4.3.3-1) que és significatiu d'una difusió esfèrica cap a la superfície dels microelèctrodes (figura 4.3.1-1 (B)). Per tant, es considerarà que per les velocitats d'escombrat emprades en aquests experiments els corrents de pic

varien amb la velocitat d'escombrat seguint l'equació de Randles-Sevcic, ja que el règim difusional és majorment lineal.



**Figura 4.3.1-2.** Voltamperogrames cíclics (esquerra) realitzats en acetonitril amb TBAP 0.1 M com a electròlit suport i ferroçè 0.9 mM emprant el compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, a diferents velocitats d'escombrat. La gràfica de la dreta correspon a la representació de les intensitats de pic anòdic en front a  $(\text{velocitat d'escombrat})^{1/2}$ .

El quadre 4.3.1-1 mostra els valors obtinguts per les superfícies actives dels compòsits, i quin percentatge de la superfície total representen. Tot i que els valors obtinguts per les superfícies actives no són absolutament exactes, sinó que més aviat són una estimació, el que sí mostren és que no el 100% de la superfície física dels compòsits és activa. Per tant, existeixen zones que no presenten electroactivitat, de manera que aquests resultats són coherents amb la teoria d'una estructura de feix de microelèctrodes o, si més no, amb una superfície composta.

<b>Quadre 4.3.1-1: Estimació de les superfícies actives de diferents compòsits conductors rígids emprant l'equació de Randles-Sevçic</b>				
<i>Compòsit</i>	<i>Superfície activa* (cm<sup>2</sup>)</i>	$\sigma_{n-1}$	<i>DER (%)</i>	<i>Sup. activa/sup. geomètrica (%)</i>
<i>Araldite-M / HY5162 60% grafit</i>	0.252	$7.0 \cdot 10^{-3}$	3	89
<i>Araldite-cw2215 / HY5162 40% grafit</i>	0.186	$4.5 \cdot 10^{-3}$	2	66
<i>Silicona 50% grafit</i>	0.141	$4.2 \cdot 10^{-3}$	3	50
<i>Araldite-GY250 / HY943 60% grafit</i>	0.198	$1.0 \cdot 10^{-2}$	5	70
<i>Araldite-PY302-2 / HY943 60% grafit</i>	0.204	$3.5 \cdot 10^{-3}$	2	72
<i>Superfície geomètrica</i>	0.283	-	-	-

\*Els resultats obtinguts per cada una de les superfícies actives és la mitjana de tres mesuraments  $\sigma_{n-1}$  és la desviació estàndard i *DER* és la desviació estàndard relativa

Es pot veure que en tots els casos s'ha obtingut una estimació de la superfície electroquímicament activa mitjançant Randles-Sevçik que és força més petita que la superfície geomètrica, excepte, potser amb el compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, el qual presentà una superfície activa aparent força similar a la superfície geomètrica de l'elèctrode, 0.283 cm<sup>2</sup>.

Tenint en compte que amb tots els compòsits s'ha treballat a la mateixa franja de temps i que aquesta franja correspon a una difusió majorment lineal cap a cada microzona conductora independentment, si pel compòsit d'Araldite-M es té una estimació de la superfície activa que no és significativament inferior a la superfície geomètrica pot ser per dos motius, bé perquè tota la superfície és, de fet, electroactiva o bé perquè les microzones no conductores són prou petites com perquè la seva superfície no es pugui estimar degut a l'error experimental d'aquest mètode, és a dir, que les microzones conductores es troben molt properes entre si en el cas d'aquest compòsit. Pel cas dels altres compòsits, però, es tenen estimacions de les seves superfícies actives clarament inferiors a les seves superfícies geomètriques, de forma que es pot concloure que existeix una fracció significativa de superfície que no és electroactiva, i per tant que les superfícies dels compòsits tenen una estructura complexa probablement similar a la d'un feix de microelèctrodes.

Per tal de trobar una explicació a aquesta observació, es va mesurar la densitat dels compòsits i, sabent que la densitat del grafit és 2.2 g·ml<sup>-1</sup>, es va calcular el percentatge en volum de grafit en cada un dels compòsits. Els resultats es mostren al quadre 4.3.1-2.

<b>Quadre 4.3.1-2: Percentatges en volum de grafit a cada compòsit</b>					
<i>Polímer</i>	<i>Araldite-M HY-6251</i>	<i>Araldite-CW2215 HY-6251</i>	<i>Silicona</i>	<i>Araldite-GY250 HY-943</i>	<i>Araldite-PY302-2 HY-943</i>
<i>Percentatge de grafit en volum</i>	73	46	61	69	71

Els resultats obtinguts per als valors de superfície activa en termes de quins compòsits tingueren majors superfícies actives concorden qualitativament amb la quantitat de grafit de cada compòsit en termes de percentatge en volum (quadre 4.3.1-2), ja que el compòsit d'Araldite-M és el que té una major quantitat de grafit, seguit pel compòsit d'Araldite-PY302-2, l'Araldite-GY250 i finalment l'Araldite-CW2215. Contràriament a la tendència general seguida pels compòsits basats en resines epoxi, la superfície activa obtinguda per al compòsit de silicona va ser inferior a la del compòsit d'Araldite-CW2215, mentre que el contingut en grafit és major per al compòsit de silicona.

Cal no oblidar, però, que no existeix únicament un sol tipus de difusió sinó que es té una mescla dels diferents règims de difusió possibles. És per això que s'insisteix en utilitzar el terme estimació, ja que amb tots els compòsits es tindran microzones els camps de difusió de les quals hauran col·lapsat i microzones que encara tindran els seus camps de difusió independents, ja que la separació, forma i mida de les microzones es preveu que sigui completament irregular. Per tant, les mesures de superfície activa realitzades d'aquesta manera tindran errors significatius, que podrien explicar els resultats paradoxals obtinguts amb el compòsit de silicona. Per altra banda, la silicona és un material relativament tou de manera que en polir podria formar films prims sobre les partícules de grafit fent que una menor quantitat del grafit de la superfície estigui realment exposat al solvent, tal com es va veure que succeïa amb compòsits de polietilè<sup>3</sup>.

En vista d'aquests resultats, quan es realitzin mesures a temps llargs, per exemple en realitzar un calibrat, cal esperar que s'obtinguin corrents faradaics molt superiors als corrents capacitius, ja que els corrents faradaics estan determinats per la superfície total de l'elèctrode, és a dir, per la suma de les microzones conductores i les no conductores, mentre que el corrent capacitiu, que serà una part important del corrent de fons depèn únicament de les microzones electroactives (veure §4.4.1). Aquest resultat és molt important des del punt de vista electroanalític ja que significa que es poden obtenir millors relacions senyal/soroll en comparació amb macroelèctrodes uniformement conductors, tal com es va comprovar experimentalment a §3.7.

#### **4.3.2. Obtenció d'estat estacionari**

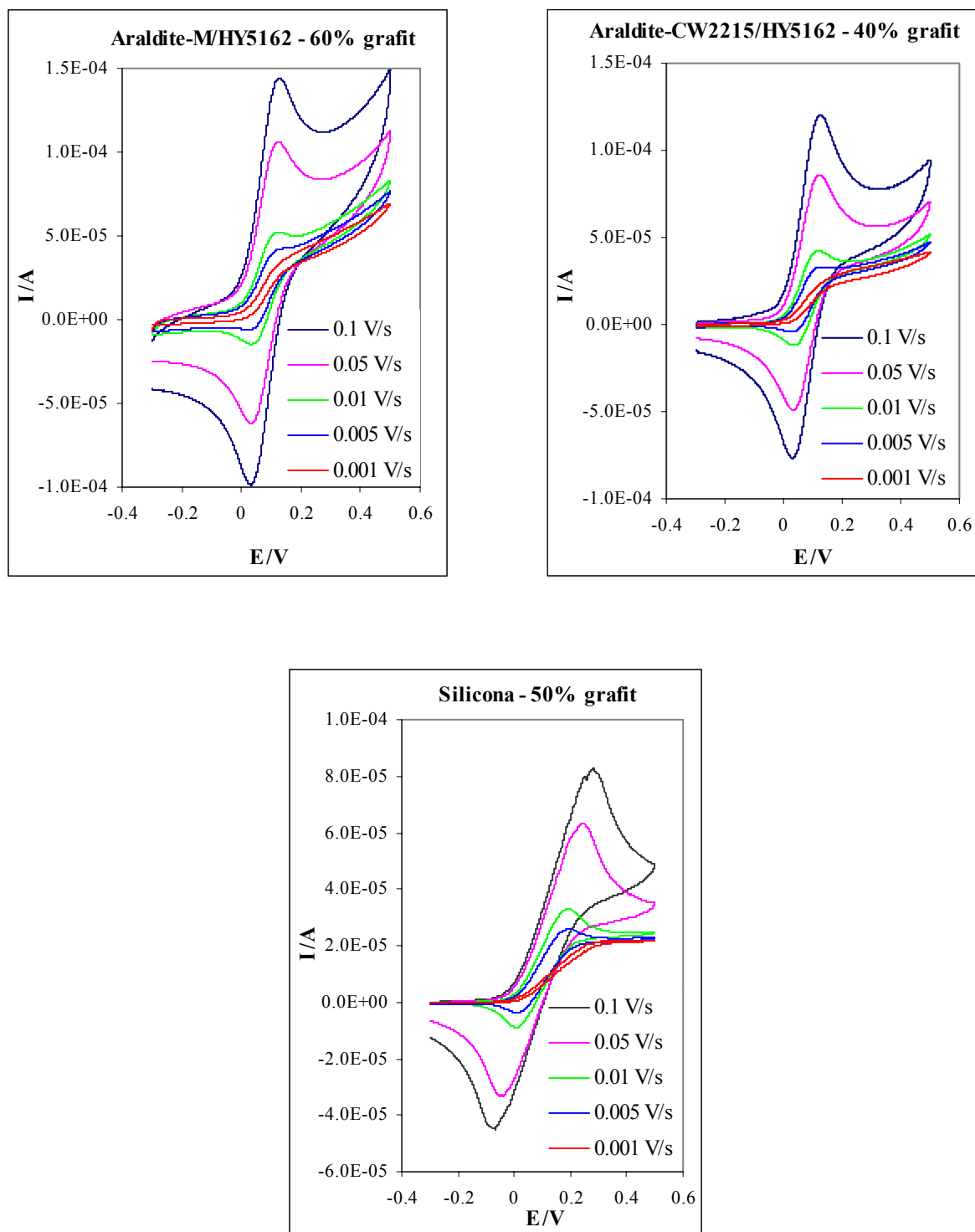
Recerques anteriors portades a terme per Tallman i Petersen<sup>4</sup>, han mostrat que la resposta voltamperomètrica dels compòsits conductors rígids és similar a l'obtinguda amb feixos de microelèctrodes. D'acord amb aquesta teoria, el règim de difusió hauria de dependre en gran mesura

de l'escala de temps experimental, tal com s'ha dit a la secció anterior. Així caldria esperar que a temps curts, quan el gruix de la capa de difusió és significativament inferior a les dimensions de les microzones conductores, predomini una difusió lineal cap a cada microzona individualment. A temps intermedis, caldria esperar una difusió majorment esfèrica al voltant de cada microzona. Quan l'escala de temps és prou elevada, les capes de difusió individuals col·lapsaran, donant lloc a un comportament de macroelèctrode on la resposta faradaica correspon a la resposta que s'obtingria si el 100% de la superfície física fos electroactiva (figura 4.3.1-1 (A)).

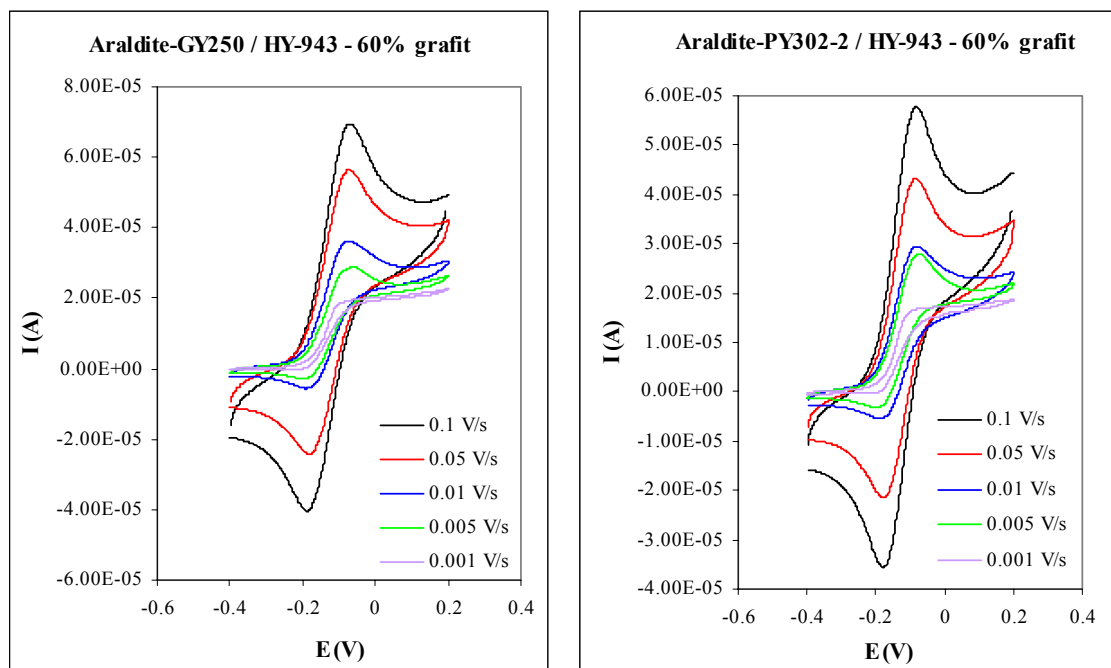
A la secció anterior ja es va suggerir que mitjançant voltamperogrames cíclics realitzats a diferents velocitats d'escombrat s'haurien de poder observar els diferents règims de difusió ja que segons si es té difusió esfèrica (figura 4.3.1-1 (B)) o lineal (figura 4.3.1-1 (C)) s'hauria d'obtenir voltamperogrames amb estat estacionari o pics respectivament.

Amb l'objectiu de determinar l'existència d'aquests diferents règims de difusió amb els compòsits, doncs, es van realitzar voltamperogrames cíclics disminuint prou la velocitat d'escombrat per tal d'obtenir estat estacionari.

Les figures 4.3.2-1 i 4.3.2-2 mostren els voltamperogrames cíclics obtinguts amb cada un dels compòsits conductors estudiats a mida que la velocitat d'escombrat es varia des de 100 fins a 1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  en acetonitril (per als compòsits d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit i silicona-50% grafit) i en metanol (per als compòsits d'Araldite-GY250/HY943-60% grafit i Araldite-PY302-2/HY943-60% grafit) respectivament, amb una concentració de ferroccè de 0.9 mM i d'electròlit suport (TBAP) de 0.1 M. En tots els casos es pot observar una resposta de pics ben definits la intensitat dels quals disminueix en disminuir la velocitat d'escombrat, fins arribar a l'obtenció de voltamperogrames cíclics sigmoidals, corresponents a l'estat estacionari, en el qual l'aportació de massa a la superfície de l'elèctrode es produeix a la mateixa velocitat que l'electròlisi i per tant no es produeixen pics.



**Figura 4.3.2-1.** Voltamperogrames cíclics registrats a diferents velocitats d'escombrat en acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM. L'elèctrode de referència emprat va ser un  $Ag/Ag^+$  i els experiments es van realitzar a temperatura ambient.



**Figura 4.3.2-2.** Voltamperogrames cíclics registrats a diferents velocitats d'escombrat en metanol amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM. L'elèctrode de referència emprat va ser un  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i els experiments es van realitzar a temperatura ambient.

Arribats a aquest punt, és interessant destacar la gran diferència entre els voltamperogrames cíclics obtinguts amb els compòsits desenvolupats en el present treball i els voltamperogrames cíclics obtinguts amb els compòsits basats en resines epoxi desenvolupats per Macpherson *et al.*<sup>5</sup> emprant  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  com a substància electroactiva en medi aquós. Aquests van mostrar voltamperogrames irreversibles i amb una histèresi força elevada. Aquestes diferències en quant a comportament electroquímic poden ser degudes al fet que els compòsits desenvolupats en el present treball contenen un major contingut de grafit que els del treball realitzat per Macpherson *et al.*, de manera que la resistència d'aquests materials és més baixa, reduint-se així la caiguda òhmica. També és possible que el compòsit de Macpherson *et al.* absorbeixi certa quantitat d'aigua, ja que com s'ha observat al llarg del desenvolupament dels nostres compòsits, les resines epoxi semblen tenir més tendència a absorbir aigua que no pas solvents orgànics, de manera que aquesta aigua distorsionaria l'estructura del compòsit augmentant la seva resistència, i per tant fent més acusat l'efecte òhmic. Aquest darrer comentari, però, és molt hipotètic, ja que també es coneixen certes resines epoxi que generen compòsits amb un comportament electroquímic excel·lent en medi aquós, tals com l'Epo-tek H77<sup>6</sup>.

Tornant als resultats que es mostren a les figures 4.3.2-1 i 4.3.2-2, es pot observar que amb tots els compòsits, a velocitats d'escombrat inferiors a  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  s'obtenen voltamperogrames cíclics amb forma sigmoïdal, és a dir, que presenten *plateaux* ben definits, amb poca histèresi entre l'escombrat cap a potencials positius i l'escombrat revers i el corrent limitant esdevé pràcticament

independent de la velocitat d'escombrat, cosa que suggereix l'obtenció d'un pseudo-estat estacionari. Aquest comportament concorda amb una estructura de feix de microelèctrodes, ja que si s'obtingués estat estacionari escombrant a  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , la constant de cel·la corresponent seria pròpia d'un radi mitjà de microzona conductora d'aproximadament  $10 \mu\text{m}^7$ . De fet, per un macroelèctrode homogèniament conductor de 3 mm de radi, s'obtidria estat estacionari escombrant a velocitats inferiors a  $1 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ , és a dir, al voltant de 1000 vegades més lenta que la velocitat requerida per obtenir estat estacionari emprant aquests compòsits. Així doncs, l'estat estacionari obtingut amb aquests compòsits es podria explicar considerant una difusió esfèrica cap a cada microzona conductora independentment (figura 4.3.1-1 (B)), mentre que escombrant a velocitats més elevades, és a dir, a temps més curts, apareixen pics degut a una difusió lineal també cap a cada microzona independentment (figura 4.3.1-1 (C)), confirmant així l'existència d'una estructura de feix de microelèctrodes.

### 4.3.3. Gràfiques de Cottrell

Anem ara a analitzar amb més detall la resposta d'intensitat de pic en funció de la velocitat d'escombrat, ja analitzada anteriorment per un rang de velocitats d'escombrat d'entre  $0.001$  i  $0.4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  en la determinació de la superfície activa dels compòsits i de l'estat estacionari (§ 4.3.1 i § 4.3.2).

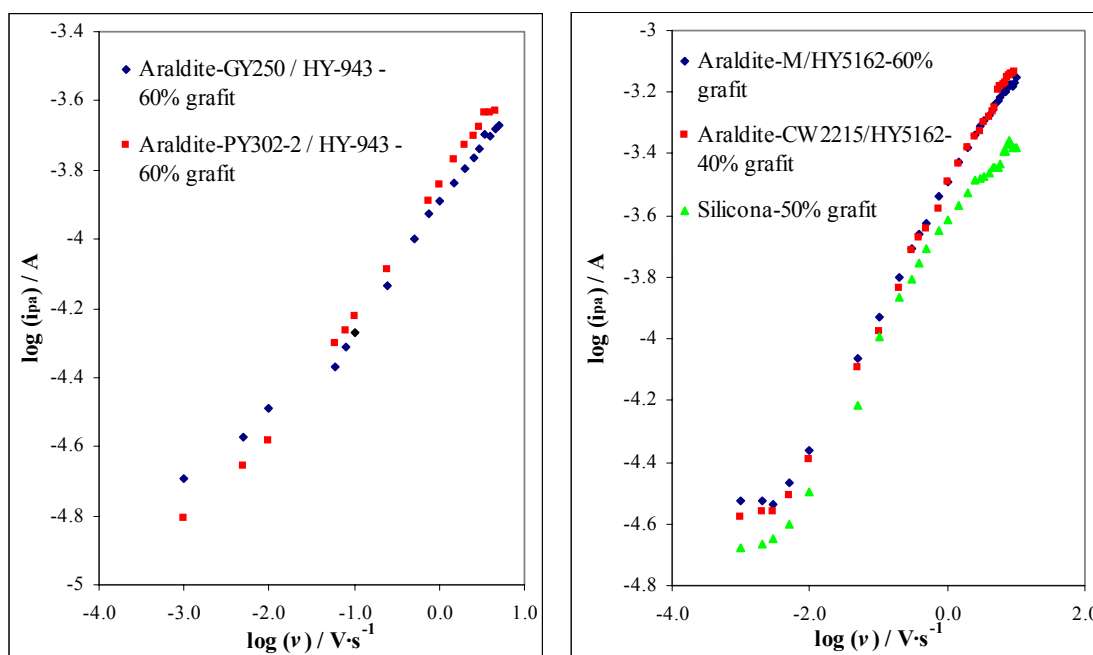
La figura 4.3.3-1 mostra el que es denomina gràfiques de Cottrell. Se sap que per reaccions redox reversibles que es donen a la superfície d'un macroelèctrode (on el transport de massa es dona per difusió lineal cap a la seva superfície) la intensitat de pic de voltamperogrames cíclics realitzats a diferents velocitats d'escombrat hauria de variar linealment amb l'arrel quadrada de la velocitat d'escombrat ( $v^{1/2}$ ), tal com prediu l'equació de Randles-Sevcic. Per tant, si es representa el logaritme de la intensitat de pic respecte el logaritme de la velocitat d'escombrat, s'hauria d'obtenir una línia recta de pendent 0.5. A partir de la figura 4.3.3-1, però, es pot veure que el comportament dels compòsits no s'ajusta a aquests model.

En les gràfiques d'aquesta figura es poden distingir tres trams diferents. Entre  $0.001$  i  $0.005 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  les gràfiques presenten un pendent molt baix. Aquest tram correspon a voltamperogrames cíclics on s'obté pseudo-estat estacionari. Per tant, a aquestes velocitats d'escombrat es té difusió predominantment semiesfèrica cap a la superfície dels microelèctrodes de la superfície dels compòsits independentment.

El segon tram es troba entre  $0.005$  i  $4.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , on els pendents de les corbes obtinguts es troben entre  $0.31$  i  $0.42$  (els paràmetres de les corbes de regressió es mostren al quadre 4.3.3-1), i per tant són inferiors a  $0.5$ , que és el valor que s'hauria d'obtenir per un procés reversible ideal sota difusió lineal<sup>1</sup>. En aquest tram es té una difusió predominantment lineal cap a cada microelèctrode individualment, tot i que el fet que el pendent és inferior a  $0.5$  significa que es té una mescla de règims de difusió, és a dir, es té difusió esfèrica cap a certs microelèctrodes i lineal cap a d'altres. Per sobre



de  $4.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , es tenen voltamperogrames cíclics amb molt efecte òhmic, de manera que l'explicació més lògica per la desviació de la linearitat és una caiguda òhmica força important.



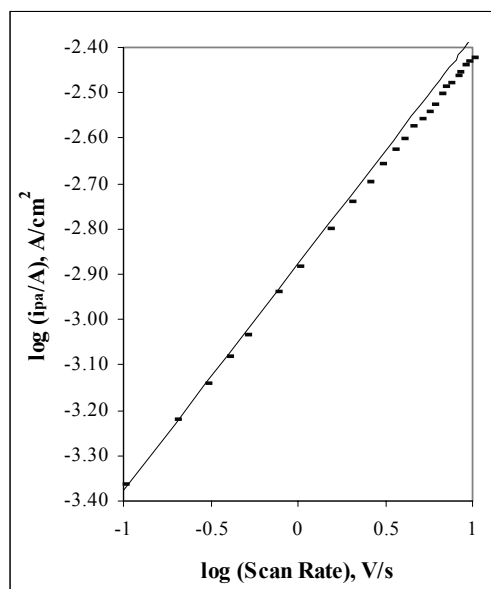
**Figura 4.3.3-1.** Gràfica de Cottrell obtinguda a partir de voltamperogrames cíclics registrats a diferents velocitats d'escombrat amb cada un dels composts estudiats en metanol (esquerra) i en acetonitril (dreta) amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM. L'elèctrode de referència emprat va ser un  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i els experiments es van realitzar a temperatura ambient.

**Quadre 4.3.3-1: Paràmetres de regressió de les gràfiques de Cottrell per valors de  $v$  entre  $0.1$  i  $10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$**

$y = s \cdot x + m$			
<i>Compost</i>	<i>s</i>	<i>m</i>	<i>r</i>
<i>Araldite-M / HY5162 60% grafit</i>	0.3096	-2.9600	0.998
<i>Araldite-cw2215 / HY5162 40% grafit</i>	0.4233	-2.9690	0.997
<i>Silicona 50% grafit</i>	0.3182	-3.0864	0.996
<i>Araldite-GY250 / HY943 60% grafit</i>	0.3641	-3.3582	0.999
<i>Araldite-PY302-2 / HY943 60% grafit</i>	0.3723	-3.3015	0.999

Aquesta mateixa sèrie d'experiments es realitzaren amb un elèctrode de carboni vitrificat. Tal i com es pot veure a la gràfica de la figura 4.3.3-2, l'elèctrode de carboni vitrificat segueix el comportament predit per l'equació de Randles-Sevcic. Tot i així, es pot veure que a velocitats d'escombrat elevades (per sobre de  $4.5 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ) es produeix una desviació de la linearitat degut a efectes òhmics, de manera que el corrent capacitatiu esdevé més significatiu que el senyal faradaic mateix.

En el cas dels compòsits, també cal esperar que es produeixin modificacions dels voltamperogrames cíclics per efectes òhmics, probablement més notables que en el cas del carboni vitrificat ja que els compòsits presenten una resistència superior a la del carboni vitrificat. Tot i així, es creu que la desviació del comportament teòric no es deu únicament a efectes òhmics, sinó que el fet que el compòsit no és una superfície electroactiva contínua és el principal responsable, especialment a velocitats d'escombrat inferiors a  $4.5 \text{ V/s}$ . Aquesta teoria es veu recolzada per l'obtenció d'estat estacionari realitzant voltamperogrames cíclics i per les cronoamperometries i SECM, tal com es veurà més endavant.

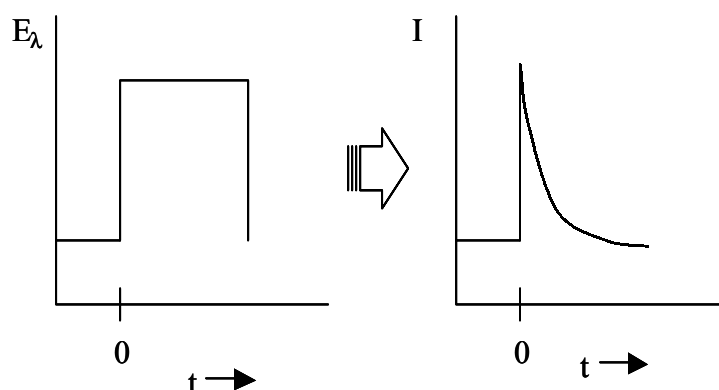


**Figura 4.3.3-2.** Gràfica de Cottrell obtinguda a partir de voltamperogrames cíclics registrats a diferents velocitats d'escombrat amb un elèctrode de carboni vitrificat de  $1.5 \text{ mm}$  de radi en acetonitril amb TBAP  $0.1 \text{ M}$  i ferroçè  $0.9 \text{ mM}$ . L'elèctrode de referència emprat va ser un  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  i els experiments es van realitzar a temperatura ambient.

Per sota de  $1 \text{ mV/s}$ , hauria de ser possible observar com tots els camps de difusió es fusionen donant lloc a una difusió lineal cap a la superfície total de l'elèctrode, de manera que el compòsit es comportaria com si tota la seva superfície, incloent la fase aïllant, fos activa, i per tant, per sota de la zona plana (difusió esfèrica) s'espera obtenir una altra línia recta de pendent  $0.5$ . Aquests experiments, però, no es van realitzar donats els problemes instrumentals involucrats en un escombrat de potencials tan lent.

#### 4.4. Cronoamperometria

La cronoamperometria és una tècnica electroquímica que consisteix en aplicar un esglaó de potencial a l'elèctrode de treball al llarg d'un període determinat de temps. En aquest cas, doncs, l'onda de potencial aplicada és quadrada, tal com es mostra a la figura 4.4-1. Aquest tipus d'experiments permeten estudiar el procés de càrrega de la doble capa electroquímica de l'elèctrode, així com el càlcul de la constant de cel·la del mateix.



**Figura 4.4-1.** Esquerra: esquema de l'evolució del potencial amb el temps en un experiment típic de cronoamperometria. Dreta: evolució del corrent amb el temps en aplicar l'esglaó de potencial.

La constant de cel·la (RC) és el temps mínim que es requereix per obtenir una mesura de corrent faradaic emprant un elèctrode. Dit d'una altra manera, la constant de cel·la és el temps requerit perquè es carregui la doble capa electroquímica, de manera que el corrent capacitatiu decau fins a un valor mínim i el corrent registrat és majorment faradaic. La constant de cel·la es pot obtenir multiplicant la capacitat de la doble capa electroquímica per la resistència de la cel·la<sup>8</sup>. Se sap que la resistència de la cel·la ve donada per l'equació (4.4-1):

$$R = \frac{1}{4 \cdot \kappa \cdot r} \quad (4.4-1)$$

on  $\kappa$  és la conductivitat de la solució i  $r$  el radi de l'elèctrode, i la capacitat de la doble capa,  $C_{dc}$ , ve donada per l'equació (4.4-2):

$$C_{dc} = \pi \cdot r^2 \cdot C_{dc}^0 \quad (4.4-2)$$

on  $C_{dc}^0$  és la capacitat específica de la doble capa. Així, la constant RC és proporcional al radi de l'elèctrode, tal com es mostra a l'equació (4.4-3):

$$RC = \frac{\pi \cdot r \cdot C_{dc}}{4 \kappa} \quad (4.4-3)$$

Per tant, cal esperar que per a elèctrodes amb radis de l'ordre dels mil·límetres (com és el cas dels elèctrodes basats en els compòsits desenvolupats al present treball) es tingui una constant de cel·la de l'ordre de les centenes de mil·lisegons.

#### 4.4.1. Mesura de la resistència i capacitat de la cel·la

Donat que l'estructura dels compòsits és una mescla de fase conductora i fase aïllant, aquests materials poden presentar resistències i capacitats elevades<sup>9</sup>. Aquestes propietats poden portar problemes de caiguda òhmica i de resposta a canvis de potencial lenta, de manera que restringeix el rang d'escala de temps experimentals que aporten informació útil<sup>6</sup>. Per tant, la resistència pròpia del material,  $R_{Bulk}$ , així com la resistència de cel·la no compensada,  $R_{cel·la}$ , i la capacitat de la doble capa electroquímica,  $C_{dc}$ , van ser determinades.

Per tal de mesurar la resistència del material, es van construir cilindres de cada un dels compòsits i es van cobrir amb una resina conductora de plata-epoxi. Aquesta es va deixar curar durant un dia. L'objectiu de recobrir els compòsits amb un metall és minimitzar la resistència originada pel contacte entre el grafit i el metall del multimedidor d'alta impedància emprat per mesurar aquestes resistències.

La determinació de la constant de cel·la ( $R_{cel·la}C_{dc}$ ) d'aquests compòsits es va realitzar emprant mesures cronoamperomètriques realitzades en acetonitril (en el cas dels compòsits basats en Araldite-M, Araldite-CW2215 i silicona) i metanol (en el cas dels compòsits basats en Araldite-GY250 i Araldite-PY302-2), amb TBAP 0.1M com a electròlit suport. Es va aplicar un esglaió de potencial d'amplitud 100 mV (entre 0 i 100 mV en el cas de l'acetonitril i entre -350 i -250 mV en el cas del metanol), i es va registrar el corrent capacitatiu resultant<sup>10</sup>. Pel que fa a la instrumentació utilitzada en els experiments cronoamperomètrics cal dir que el potenciostat emprat no va suposar una limitació en la mesura de constants de cel·la ja que aquestes són molt superiors a 2  $\mu$ s, que és el valor del temps de resposta (*rise time*) de l'instrument.

Els valors de  $R_{cel·la}C_{dc}$  es van prendre com el temps requerit per tal que el corrent capacitatiu decreixi fins a un valor del 10% del corrent inicial obtingut a temps 0, ja que es va observar que les dades cronoamperomètriques no s'ajustaven a l'equació (4.4.1-1), que és l'equació estàndard emprada amb elèctrodes de superfície homogèniament electroactiva,

$$\ln(i) = \ln \frac{\Delta E}{R_{cel·la}} - \frac{1}{R_{cel·la} C_{dc}} \cdot t \quad (4.4.1-1)$$

on  $i$  és el valor de la intensitat de corrent en funció del temps,  $\Delta E$  és el valor de l'increment de potencial aplicat en l'esglaió i  $R_{cel·la}$  és el valor de la resistència de cel·la no compensada.

Una possible explicació per la qual les dades cronoamperomètriques obtingudes amb els compòsits conductors rígids no s'ajustin a l'equació (4.4.1-1), és que el compòsit està format per

diferents zones electroactives de mides i formes diferents, de manera que la superfície del compòsit no presenta una sola capacitat, sinó capacitats diferents a diferents punts.

També es va mesurar la càrrega acumulada fins el temps considerat com  $RC$ , és a dir, la càrrega acumulada fins que el temps de mesura és prou llarg com perquè el corrent registrat esdevingui el 10% del corrent total, per tal de poder calcular  $R_{cel\cdot la}$  i  $C_{dc}$  per separat. Així doncs, la capacitat de la doble capa es va calcular dividint la càrrega,  $Q$ , per l'increment de potencial de l'esglaió, tal com es mostra a l'equació (4.4.1-2):

$$C_{dc} = Q / \Delta E \quad (4.4.1-2)$$

$Q$  és el valor de la càrrega, i es va obtenir a partir de la integral aproximada de la gràfica  $i$  vs  $t$  obtinguda cronoamperomètricament, i les resistències de cel·la es van obtenir dividint la constant de cel·la per la capacitat, tal com es mostra a l'equació (4.4.1-3):

$$R_{cel\cdot la} = RC / C_{dc} \quad (4.4.1-3)$$

on  $RC$  és el valor de  $R_{cel\cdot la}C_{dc}$  mesurat mitjançant cronoamperometria.

Els resultats obtinguts per aquests paràmetres amb cada un dels compòsits, així com els valors obtinguts per les resistències d'aquests materials ( $R_{bulk}$ ) es mostren al quadre 4.4.1-1.

<i>Compòsit</i>	$R_{bulk}/H$ ( $\Omega \cdot cm^{-1}$ )	$R_{cel\cdot la}$ ( $\Omega$ )	$iR_{cel\cdot la}$ ( $V$ )	$C_{dc}$ ( $\mu F$ )	$R_{cel\cdot la} C_{dc}$ ( $s$ )	<i>Medi</i>
<i>Araldite-M / HY5162</i> <i>60% grafit</i>	131.3	220 ± 3	0.202	16.90 ± 0.52	0.004 ± 0.00008	<i>Acetonitril</i>
<i>Araldite-cw2215 / HY5162</i> <i>40% grafit</i>	183.82	347 ± 11	0.282	8.76 ± 0.11	0.003 ± 0.00013	
<i>Silicona</i> <i>50% graphite</i>	1480.77	2530 ± 64	0.299	2.83 ± 0.08	0.007 ± 0.00029	
<i>Araldite-GY250 / HY943</i> <i>60% grafit</i>	219.37	813 ± 10	0.683	5.00 ± 0.06	0.0041 ± 0.000096	<i>Metanol</i>
<i>Araldite-PY302-2 / HY943</i> <i>60% grafit</i>	118.56	577 ± 3	0.269	14.00 ± 0.06	0.0081 ± 0.000072	

$H$ : gruix de compòsit

$iR_{cel\cdot la}$ : calculada a partir del valor d'intensitat obtingut a temps igual a  $R_{cel\cdot la}C_{dc}$ , als experiments cronoamperomètrics amb una concentració de ferro de 0.9 mM.

Les resistències pròpies dels compòsits,  $R_{bulk}$ , que es mostren a la primera columna del quadre 4.4.1-1 són clarament més elevades que la resistència d'altres materials conductors emprats en la construcció d'elèctrodes tals com carboni vitrificat, el qual té una resistència negligible. També es pot observar que la resistència dels compòsits basats en resines epoxi presenten una  $R_{bulk}$  d'entre 130 i

180  $\Omega$ , és a dir, de pràcticament un ordre de magnitud inferior a l'obtinguda pel compòsit basat en silicona. Per tant, tot i que en tots els casos el percentatge de grafit supera el primer límit de percolació (aproximadament 55 % (v:v) pel compòsit basat en Araldite-M, 35 % (v:v) pel basat en Araldite-CW2215, 39% (v:v) pel basat en Araldite-GY250, 41% (v:v) pel basat en Araldite-PY302-2 i 51 % (v:v) pel basat en silicona), el compòsit basat en la resina de silicona presenta una conductivitat significativament inferior als compòsits basats en resines epoxi.

La diferència entre la resistència del material,  $R_{bulk}$ , i la resistència de cel·la,  $R_{cel·la}$ , no és la mateixa per tots els compòsits, cosa que no sembla lògica ja que aquesta diferència hauria de correspondre a la resistència del medi. Aquest fet pot ser degut a que existeixen altres contribucions a la resistència de cel·la,  $R_{cel·la}$ , a part de la resistència de la solució, probablement provinents d'una certa permeació per part de la solució d'electròlit dins dels porus existents entre les partícules de grafit i el polímer dels compòsits i altres imperfeccions del material.

A partir del corrent registrat a cronoamperogrames obtinguts emprant ferroç 0.9 mM (descrits a §4.4.2) i de les resistències de cel·la, es va determinar la caiguda òhmica ( $iR_{cel·la}$ ) a temps curts per cada un dels compòsits. Es pot veure que en tots els casos, aquestes caigudes òhmiques són força elevades, especialment pel compòsit d'Araldite-GY250/HY5162-60% grafit, de manera que no permetran l'obtenció de dades útils a temps curts, i per tant aquests materials no seran útils per l'obtenció de dades cinètiques de sistemes electroquímics, però no suposen un problema en l'aplicació electroanalítica d'aquests compòsits.

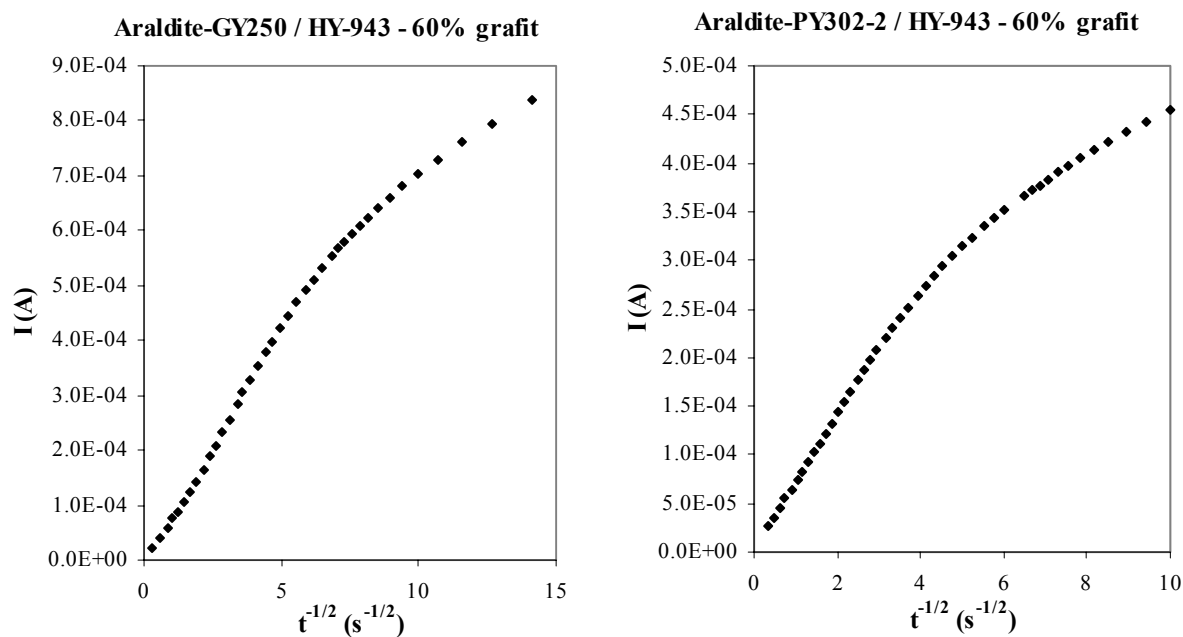
Quant als valors obtinguts per les capacitats, es va observar que eren més o menys consistents amb els valors de superfícies actives trobats emprant Randles-Sevçic, és a dir, són superiors per aquells compòsits que presentaren una superfície activa major. Com es veurà al capítol 5, també són consistents amb el que es va observar emprant SECM. Així doncs, es pot veure que el compòsit d'Araldite-M, que és el que presenta una superfície activa més elevada, també va ser el que va presentar una capacitat més elevada. Pel que fa als compòsits basats en Araldite-GY250 i Araldite-PY302-2 es va observar que les superfícies actives calculades mitjançant Randles-Sevçic eren similars, però els valors que es van obtenir per les capacitats van ser força diferents. Cal no oblidar, però, que tant els valors de les capacitats com els valors de les superfícies actives només són valors aproximats, per tant les conclusions obtingudes a partir dels valors obtinguts per les capacitats són orientatives, en cap cas es van considerar de forma quantitativa. Tot i així, es pot veure que els valors de les capacitats obtinguts pel compòsit d'Araldite-GY250/HY943 i pel compòsit de silicona són força estranys, ja que resulten excessivament petits tenint en compte els valors de la superfície activa trobats per Randles-Sevçic. En el present treball s'han especulat sobre una hipòtesi per intentar explicar aquest valor, però en cap cas s'ha confirmat experimentalment. Així doncs, una possible causa podria ser l'existència d'un cert bescanvi iònic a la resina, la qual cosa disminuiria la càrrega del condensador format entre la superfície de l'elèctrode i la doble capa electroquímica.

Per últim, és interessant observar que els temps de resposta d'aquests compòsits es troba entre 3 i 8 ms, els quals, tot i ser valors pràcticament un ordre de magnitud superiors als trobats amb un elèctrode de carboni vitrificat (0.7 ms en acetonitril i 1 ms en metanol), són prou baixos com per poder emprar aquests compòsits en la majoria d'aplicacions analítiques.

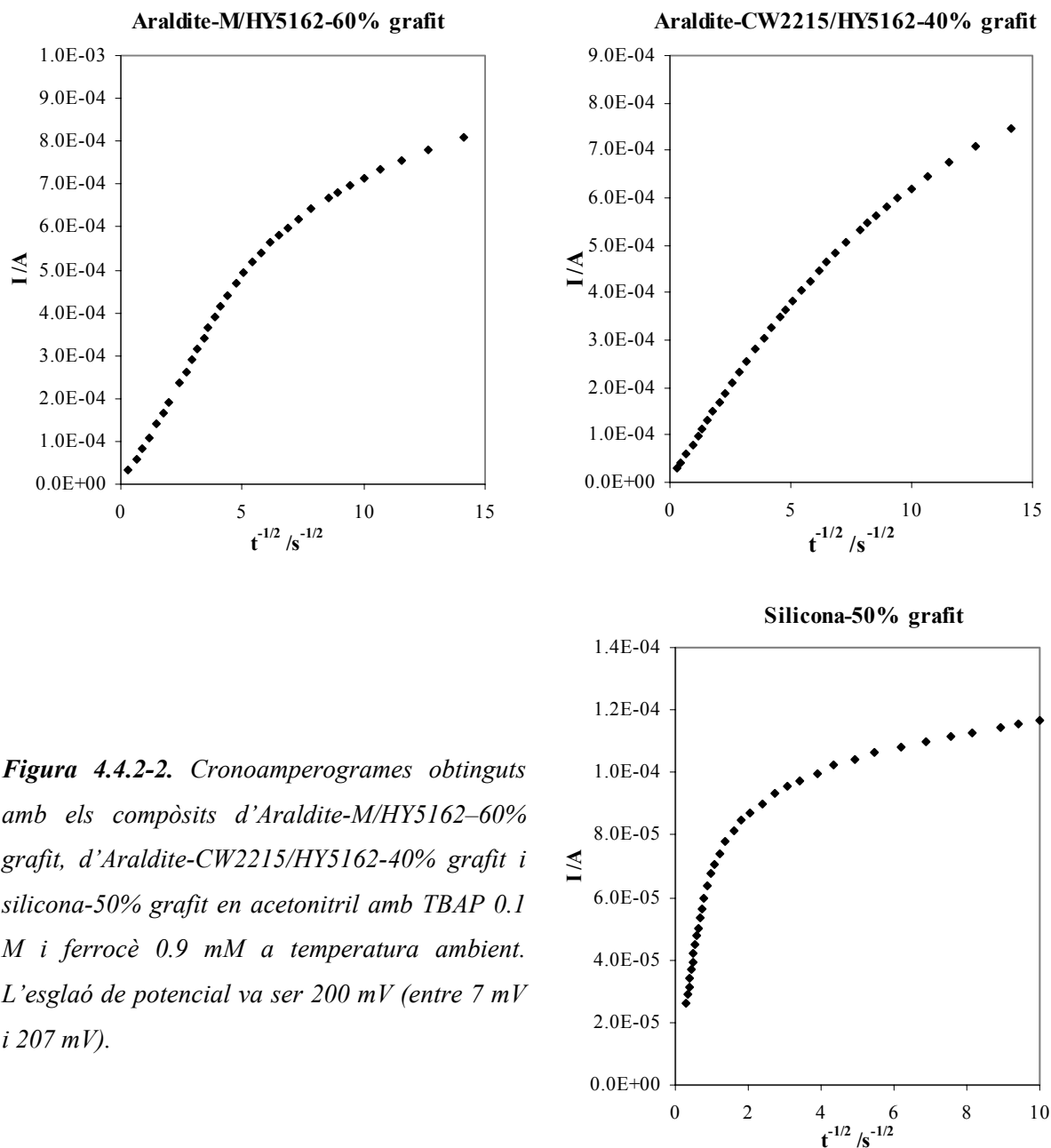
#### 4.4.2. Estudi dels diferents règims de difusió

Com s'ha vist, la voltamperometria cíclica proveeix informació sobre la natura del règim de difusió cap a la superfície de l'elèctrode mitjançant l'evolució de la intensitat de corrent a mida que es varia la velocitat d'escombrat. La cronoamperometria, per una altra banda, proveeix informació sobre el temps de resposta de l'elèctrode, la constant de transferència de càrrega i l'evolució amb el temps del règim de difusió en un sol experiment.

Es van realitzar cronoamperogrames amb aquests compòsits en acetonitril i metanol amb TBAP 0.1 M i amb ferrocè 0.9 mM. Les figures 4.4.2-1 i 4.4.2-2 mostren els gràfics  $i(t)$  respecte  $t^{-1/2}$  obtinguts per cada un dels dos compòsits estudiats.



**Figura 4.4.2-1.** Cronoamperogrames obtinguts amb els compòsits d'Araldite-GY250 / HY-943 – 60% grafit i d'Araldite PY-302-2 / HY-943 en metanol amb TBAP 0.1 M i ferrocè 0.9 mM a temperatura ambient. L'esglaió de potencial va ser 200 mV (entre –228 mV i –28 mV) en ambdós casos.



**Figura 4.4.2-2.** Cronoamperogrames obtinguts amb els compòsits d'Araldite-M/HY5162-60% grafit, d'Araldite-CW2215/HY5162-40% grafit i silicona-50% grafit en acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM a temperatura ambient. L'esglaió de potencial va ser 200 mV (entre 7 mV i 207 mV).

L'equació de Cottrell, equació (4.4.2-1), descriu la resposta corrent-temps per un macroelèctrode de superfície uniformement electroactiva:

$$i(t) = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot C_0}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \quad (4.4.2-1)$$

on  $n$  és el nombre d'electrons transferits,  $F$  és la constant de Faraday,  $D_0$  és el coeficient de difusió i  $C_0$  és la concentració de l'espècie electroactiva al si de la solució. Per una altra banda, Oldham<sup>11</sup> va trobar que per microelèctrodes la contribució del perímetre en el valor del corrent és molt important, és el que anomenà efecte de les vores (*edge effect*), de manera que l'expressió que descriu l'evolució de la intensitat de corrent al llarg del temps queda tal com es mostra a l'equació (4.4.2-2):

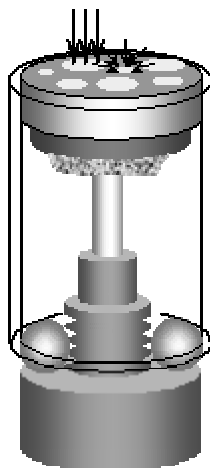


$$i(t) = n \cdot F \cdot D_0 \cdot C_0 \cdot \left[ \frac{A}{(\pi \cdot D_0 \cdot t)^{1/2}} + \frac{P}{2} + \dots \right] \quad (4.4.2-2)$$

on  $P$  és el valor del perímetre del microelèctrode. Szabo *et al*<sup>12</sup>. han publicat altres solucions analítiques per descriure l'evolució del corrent en funció del temps, solucions semi-analítiques per temps curts es poden trobar al treball d'Aoki i Osteryoung<sup>13</sup>; i Phyllips *et al*.<sup>14,15</sup> han desenvolupat equacions per descriure l'evolució del corrent a temps curts i llargs a qualsevol superfície llisa. Aquestes solucions, però, no són aplicables al present cas ja que els compòsits presenten una superfície força rugosa.

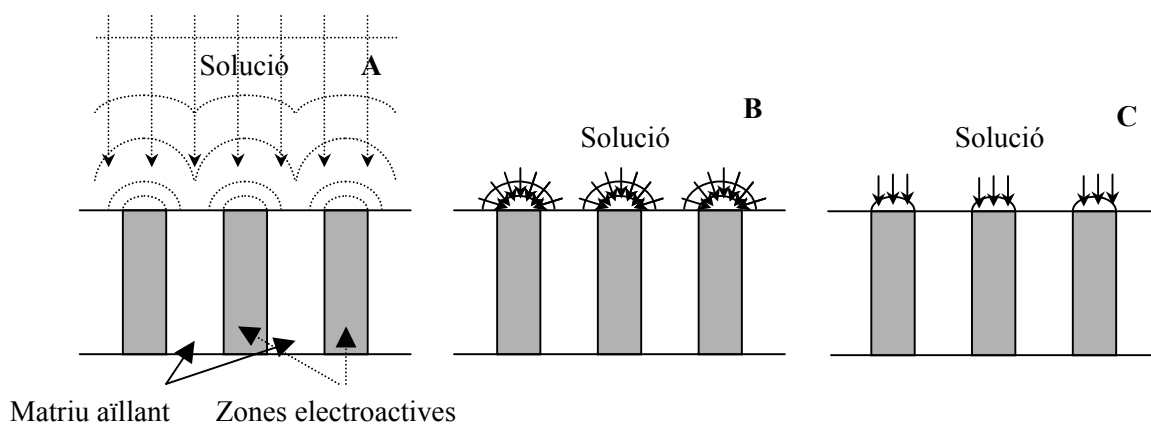
Tornant, ara, a les figures 4.4.2-1 i 4.4.2-2, es pot veure que les gràfiques obtingudes pels compòsits no són lineals, per tant, l'equació de Cottrell no proveeix una descripció completa del comportament del corrent registrat pels compòsits amb el temps. De fet, el comportament observat per aquests compòsits és similar al que van observar Tallman *et al*<sup>16,17</sup> per compòsits basats en poli(clorotrifluoroetilè), els quals també van concloure que, en l'escala de temps amb que es treballa en aquests experiments cronoamperomètrics, la resposta obtinguda amb aquests compòsits està millor explicada per l'equació d'Oldham, on es té en compte la difusió esfèrica la qual fa que el perímetre de cada microelèctrode tingui una contribució important en la intensitat de corrent registrada.

Però l'efecte de les vores segurament no és l'única explicació per a la desviació del comportament dels compòsits del predit per Cottrell. Assumint l'existència de microelèctrodes a la superfície del compòsit, aquests es trobaran distribuïts a l'atzar per tota la superfície, i a més tindran formes i mides aleatòries. Per tant, és molt probable que, en el temps que duren els cronoamperogrames es tinguin règims de difusió mixts, entre esfèric cap a la superfície de certs microelèctrodes independentment i lineal, també cap a certs microelèctrodes independentment, tal com es mostra esquemàticament a la figura 4.4.2-3.



**Figura 4.4.2-3.** Esquema de la mescla dels dos règims de difusió del ferro cap a la superfície del compòsit, els quals són lineal cap a certes microzones electroactives i esfèric cap a d'altres microzones electroactives.

No s'ha considerat el cas d'una difusió lineal cap a tota la superfície del compòsit, incloent les zones aïllants (figura 4.4.2-4 (A)), ja que es va veure mitjançant voltamperometria cíclica que s'obté estat pseudo-estacionari a velocitats d'escombrat inferiors a 5 mV/s, que correspon a una escala de temps d'aproximadament 5.1 segons (recordem que la constant de temps en un voltamperograma cíclic ve donat per  $(RT/Fv)$ , on  $R$  és la constant dels gasos,  $T$  és la temperatura en graus Kelvin,  $F$  és la constant de Faraday i  $v$  és la velocitat d'escombrat). Un estat pseudo-estacionari implica una difusió semiesfèrica cap a la superfície dels microelèctrodes independentment (figura 4.4.2-4 (B)), per tant, per tenir una difusió lineal cap a la superfície total del compòsit cal treballar a temps més llargs (figura 4.4.2-4 (A)), i en aquests experiments cronoamperomètrics es treballa a temps més curts (figura 4.4.2-3 (C)).



**Figura 4.4.2-4.** Esquema de la capa de difusió a diferents temps. (A) difusió cap a un feix de microelèctrodes a temps curts; (B) difusió a temps intermedis; (C) difusió a temps llargs.

Per tant, la curvatura obtinguda a les figures 4.4.2-1 i 4.4.2-2 correspon a la transició d'un règim de difusió majorment lineal cap a cada microzona independentment a temps curts, a una difusió majorment esfèrica, també cap a cada microzona independentment, a temps llargs (considerats intermedis a la figura 4.4.2-4), mentre que a la zona intermèdia de les gràfiques es té una mescla d'ambdós règims de difusió (figura 4.4.2-3). Així doncs, la cronoamperometria és un mètode sensible i fàcil per comprovar si els compòsits tenen comportament de feix de microelèctrodes.

Per últim, un factor que cal tenir en compte sempre quan es treballa amb compòsits és la caiguda òhmica. Tot i que es creu que el principal factor que determina la curvatura dels cronoamperogrames a temps curts és la configuració de feix de microelèctrodes, aquesta curvatura també pot ser produïda en cert grau per la caiguda òhmica, que tal com es va veure al quadre 4.4.1-1, és força elevada per aquests valors d'intensitat de corrent.

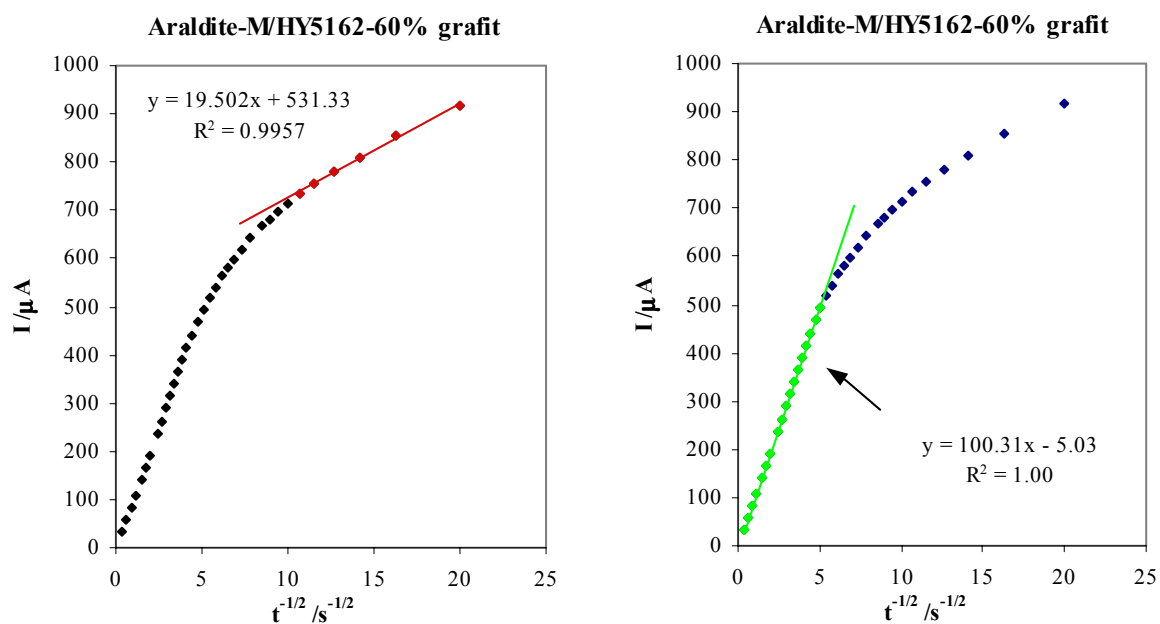
Sharikfer<sup>18</sup> va desenvolupar una solució analítica al problema de la difusió cap a un feix aleatori de microelèctrodes. Les gràfiques  $i(t)$  respecte  $t^{-1/2}$  predites per aquest model mostren una

tendència general que qualitativament concorda amb les gràfiques que es mostren a les figures 4.4.2-1 i 4.4.2-2. El cas dels compòsits, però, no és simplement un feix aleatori de microelèctrodes, sinó que la geometria de les microzones electroactives que s'espera és també totalment irregular i les mides i separacions entre microzones també s'espera que siguin molt diverses (tal com es veurà al tema 5, a partir de les imatges obtingudes per microscòpia electrònica (SEM) i per microscòpia electroquímica (SECM)). Per tant, el model de Sharikfer no es pot aplicar de forma analítica a les dades obtingudes amb els compòsits. Tot i així, els experiments cronoamperomètrics realitzats mostren clarament que la resposta d'aquests compòsits és qualitativament similar a la que s'espera d'un feix aleatori de microelèctrodes. Szabo *et al*<sup>19</sup> també van publicar una solució analítica a temps curts per feixos de microelèctrodes distribuïts aleatòriament, però en aquest cas no van considerar solapaments dels discos. És per això que es va considerar preferentment el model de Sharikfer ja que aquest presenta una major similaritat amb el cas dels compòsits.

Donats els cronoamperogrames obtinguts en presència de ferro, es podria pensar que a partir de la zona on es produeix una difusió lineal cap a cada microelèctrode independentment s'hauria de poder calcular la superfície activa dels compòsits emprant l'equació de Cottrell (equació 4.4.2-1) aplicada a aquesta zona. La figura 4.4.2-5 (A) en mostra un exemple. Com es pot veure, depenent dels punts que s'agafin, es tindran pendents molt diferents. Per altra banda, normalment s'utilitzen dades obtingudes a temps 3 o 4 vegades superiors a  $RC$ , mentre que en aquest cas s'hauria de treballar amb valors obtinguts a temps molt propers a  $RC$ , de manera que aquests valors encara tenen una certa contribució dels corrents capacitius. Per tant, els càlculs realitzats emprant aquesta zona dels cronoamperogrames tindrà un error molt elevat. Per aquest motiu, es va decidir no realitzar el càlcul, ja que els resultats, tot i que contindrien informació de la superfície activa dels compòsits, també contindrien errors elevats provinents per una banda d'un cert corrent capacitiu, i per una altra banda, d'una gran dependència del pendent de la regressió dels punts escollits.

Per altra banda, també es podria calcular la superfície activa emprant la branca del cronoamperograma registrada a temps més llargs (figura 4.4.2-5 (B)), on es produeix difusió esfèrica cap a la majoria de les microzones conductores individualment, però aplicant l'equació d'Oldham. Tot i així, aquest càlcul no es va realitzar ja que en tenir una barreja de microzones conductores amb perímetres molt variables, l'equació d'Oldham tindria massa variables als sumatoris de termes representant els diferents perímetres com per obtenir una solució exacta per al valor de la superfície activa. Dit d'una altra manera, l'equació d'Oldham s'hauria de resoldre mitjançant iteracions i afegint tants termes com fos possible per a representar tots els diferents perímetres de les microzones conductores existents, de manera que, com que no es té cap idea de la magnitud d'aquests perímetres, només seria possible obtenir aproximacions dels valors de la superfície activa, i aquestes aproximacions dependran de la quantitat de termes depenent dels diferents perímetres que es considerin a l'equació i dels valors que se'ls assigni. Com que el mètode de Randles-Sevcic ja va

proporcionar una estimació del valor de la superfície activa, es va considerar que aquest càlcul seria més imprecís i no aportaria informació nova a aquest estudi i per tant no es va realitzar.



**Figura 4.4.2-5.** Cronoamperograma obtingut amb el compòsit d'Araldite-M/HY5162-60% grafit en acetonitril amb TBAP 0.1 M i ferroçè 0.9 mM a temperatura ambient. L'esglaó de potencial va ser 200 mV (entre 7 mV i 207 mV).

#### 4.5. Conclusions

El aquest capítol, s'ha demostrat que els elèctrodes basats en compòsits grafit-polímer emprant com a polímers diferents tipus d'epoxis i un tipus de silicona generen respostes voltamperomètriques ben definides per espècies electroactives en solució, i tenen un comportament amperomètric qualitativament similar a la resposta esperada per un feix de microelèctrodes. Així, s'ha vist que és possible l'obtenció d'estat estacionari per velocitats d'escombrat inferiors a  $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , mentre que per un macroelèctrode de superfície contínua amb el mateix diàmetre que els elèctrodes basats en aquests compòsits s'obtidria estat estacionari a velocitats d'escombrat inferiors a  $1 \text{ }\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . També es va veure que els gràfics logarítics de Cottrell no són rectes de pendent 0.5, tal com cabria esperar per macroelèctrodes de superfície contínua, i que la resposta cronoamperomètrica obtinguda s'ajusta de forma qualitativa a la predita per Sharifker per un feix de microdiscs distribuïts a l'atzar i amb solapament entre ells.

A més, s'ha determinat la superfície electroactiva aparent dels diferents compòsits mitjançant l'equació de Randles-Sevcic (voltamperometria cíclica) de manera que s'ha vist que els compòsits contenen zones no conductores a la seva superfície. Aquests resultats es poden explicar

considerant que els compòsits consisteixen efectivament d'un feix de microelèctrodes de manera que existeix una mescla de microzones conductores on es produeix la transferència electrònica, i de microzones no conductores, on no es produeix transferència electrònica, a la superfície dels compòsits.

També s'ha realitzat la mesura de les resistències dels compòsits i de les resistències de cel·la, així com la mesura de la capacitat i de la constant de cel·la per aquests compòsits. Es va veure que les resistències obtingudes són superiors que per un elèctrode metàl·lic o de carboni vitrificat, cosa que fa que les constants de cel·la no siguin prou baixes com per poder realitzar mesures d'alta velocitat emprant aquests compòsits, com ara mesures de constants cinètiques, però des del punt de vista de la seva aplicació electroanalítica en la fabricació de sensors i biosensors aquest fet no té conseqüències negatives ja que en aquests casos no es requereix realitzar mesures a temps inferiors a les constants de cel·la obtingudes per a aquests materials, i les mesures gaudeixen dels avantatges de la utilització d'un feix de microelèctrodes, com són una elevada relació senyal/soroll, i per tant uns límits de detecció més baixos i límits inferiors de resposta lineal també més baixos que per un elèctrode de superfície contínua, tal com es va veure al capítol 3 d'aquesta tesi, on es va veure que les relacions senyal/soroll mesurades pels compòsits són superiors a les mesurades per un elèctrode de carboni vitrificat. També es va veure que els límits inferiors de resposta lineal són més baixos pels compòsits que per l'elèctrode de carboni vitrificat.

Per últim, es va observar que en realitzar cronoamperogrames en presència de ferroçè, s'obtenien gràfiques  $i$  vs  $t^{-1/2}$  amb una curvatura no predita per l'equació de Cottrell o la d'Oldham. Aquest comportament es va atribuir a una transició d'un règim difusional majorment lineal cap a cada microzona conductora individualment a temps curts, a un de majorment esfèric també cap a cada microzona conductora individualment a temps més llargs.

Tot i que els experiments per voltamperometria cíclica i els cronoamperomètrics generen dades que suggereixen un comportament de feix de microelèctrodes, no aporten una prova contundent d'aquest comportament. Per tant, caldrà realitzar un altre tipus de proves per tal de determinar amb certesa l'existència d'aquest tipus d'estructura pels compòsits. Com es veurà al capítol 5, aquesta certesa s'obtingué emprant microscòpia electroquímica.

#### 4.6. Bibliografia

- 1 Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications", second edition, **2001**
- 2 Kuwana, T.; Bublitz, D. E.; Hoh, G.; *J. Am. Chem. Soc.*; **82** (1960) 5811-5817
- 3 McLean, J. D.; *Anal. Chem.*; **54** (1982) 1169-1174
- 4 Tallman, D. E.; Petersen, S. L.; *Electroanal.*; **2** (1990) 499
- 5 O'Hare, D.; MacPherson, J. V.; Willows, A.; *Electrochem. Commun.*; **4** (2002) 245

- 6 Céspedes, F.; Valero, F.; Martínez-Fàbregas, E.; Bartrolí, J.; Alegret, S.; *Analyst*; 120 (1995) 2255-2258
- 7 Forster, R. J.; *Chem. Soc. Rev.*; 1994, 289
- 8 Forster, R. J.; “Ultrafast Electrochemical Techniques”, capítol invitat en “Encyclopedia of Analytical Chemistry”, Meyers, R. (Ed.), Wiley, New York, 2000
- 9 Navarro-Laboulais, J.; Trijueque, J.; García-Jareño, J. J.; Benito, D.; Vicente, F.; *J. Electroanal. Chem.*; 443 (1998) 41
- 10 Wightman, R. M.; Wipf, D. O.; *Electroanal. Chem.*; Vol. 15, Bard, A. J.; Ed.; Marcel Dekker, New York, 1989.
- 11 Oldham, K. B.; *J. Electroanal. Chem.*; 122 (1981) 1
- 12 Szabo, A.; *J. Electroanal. Chem.*; 140 (1982) 237
- 13 Aoki, K.; Osteryoung, J.; *J. Electroanal. Chem.*; 125 (1981) 315
- 14 Phillips, C. G.; *J. Electroanal. Chem.*; 333 (1992) 11-32
- 15 Phillips, C. G.; Jansons, K. M.; *Proc. Roy. Soc.*; A428 (1990) 431-449
- 16 Petersen, S. L.; Tallman, D. E.; *Anal. Chem.*; 62 (1990) 459-465
- 17 Weisshaar, D. E.; Tallman, D. E.; *Anal. Chem.*; 55 (1983) 1146-1151
- 18 Scharifker, B. R.; *J. Electroanal. Chem.*; 240 (1988) 61-76
- 19 Szabo, A.; Zwanzig, R.; *J. Electroanal. Chem.* 314 (1991) 307-311