

UNIVERSIDAD DE CHILE
PROGRAMA DOCTORADO EN QUÍMICA



**“ELECTRODOS MODIFICADOS CON NANOTUBOS DE
CARBONO Y NITROCOMPUESTOS”.**

**Tesis presentada a la Universidad de Chile
para optar al Grado de Doctor en Química**

Por:

RAÚL ANDRÉS MOSCOSO CABELLO

Directores de Tesis

DR. JUAN ARTURO SQUELLA SERRANO.

DR. LUIS JOAQUÍN NÚÑEZ VERGARA.†

**SANTIAGO- CHILE
2015**

**UNIVERSIDAD DE CHILE
PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA**

**INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO**

Se informa a la Dirección de Postgrado de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas que la Tesis presentada por el candidato:

RAÚL ANDRÉS MOSCOSO CABELLO

Ha sido aprobada por la Comisión Informante de Tesis como requisito para optar al Grado de Doctor en Química, en el examen de defensa de Tesis rendida el día...**27**...de **octubre** de 2015.

Directores de Tesis:

Dr. J. Arturo Squella S.

Dr. Luis Núñez V.

Comisión Informante:

Dr. Marcelo Campos V. (Presidente)

Dra. María Jesús Aguirre.

Dr. Germán Günther S.

Dr. Humberto Gómez M.

*Dedicado a mi familia...
por su apoyo, confianza y comprensión....
A mi abuela, siempre conmigo...*

Agradecimientos

Dirijo mis sinceros agradecimientos a mis directores de tesis por sus consejos y apoyo. Especialmente al profesor A. Squella, que apoyó mi trabajo en esta tesis, siempre tuvo infinita paciencia, palabras de apoyo y sabiduría para guiarme en el desarrollo de esta investigación.

Agradezco con mucho cariño a José Carbajo, quien participó conmigo desde el inicio de este proyecto, por su consejos, amistad y preocupación. Le debo mucho de lo que he aprendido.

Quiero agradecer cariñosamente al profesor J. Valenzuela, por su excelente buena disposición, sus palabras amables y conversaciones interesantes, su invaluable apoyo y por creer en mí. Más que un profesor, un amigo.

A Jacqueline, un agradecimiento especial, por estar siempre ahí, acompañarme en momentos difíciles, por brindarme su apoyo y una puerta de escape. Porque sé que he ganado una amiga para toda la vida, mi completo agradecimiento.

Un agradecimiento especial a mi amiga Gabriela Valdebenito, quien siempre estuvo conmigo, desde el inicio de esta aventura y siempre fue un gran apoyo.

A todos mis compañeros y mis amigos que siempre me apoyaron y que sin mencionarlos, siempre están.

Agradezco especialmente a mi familia; mi padre y mi madre, quienes me apoyaron, confiaron y creyeron siempre en mí, ayudándome a realizar mis sueños.

A Johanna, a quien le agradezco infinitamente la paciencia, la comprensión, el apoyo, estar siempre conmigo, por ser mi compañera de viaje, sin tu compañía esto no sería posible.

Raúl Moscoso C.

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN	VIII
SUMMARY	X
1. INTRODUCCIÓN.	1
2. HIPÓTESIS.	6
3. MATERIALES Y MÉTODOS.	9
3.1 REACTIVOS Y SOLVENTES.	9
3.2 EQUIPOS ELECTROQUÍMICOS.	10
3.3 MÉTODOS.	12
3.3.1 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES	12
3.4 DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
3.4.1 NANOTUBOS DE CARBONO.	13
3.4.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS	13
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN:	15
4.1 ELECTROQUÍMICA DE NITROCOMPUESTOS	15
4.2 OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES.	19
4.2.1 MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO CON DIFERENTES TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO.	19
4.2.1.1 Efecto del tipo de nanotubo en la electroquímica de dihidropiridinas nitroaromáticas:	20
4.2.2 EFECTO DEL AGENTE DISPERSANTE.	23
4.2.3 DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN ÓPTIMA DE NANOTUBOS DE CARBONO.	28
4.2.4 OPTIMIZACIÓN DEL TIEMPO DE ACUMULACIÓN.	29
4.3 ESTUDIO DE REPETIBILIDAD.	34
4.4 ESTUDIOS DE SUPERFICIE.	35
4.4.1 MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM).	35
4.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.	38
4.4.3 DETERMINACIÓN DE LA SUPERFICIE ACTIVA DE LOS ELECTRODOS.	40
4.5 PROCEDIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS CON NITROCOMPUESTOS.	44
4.5.1 PROCEDIMIENTOS PARA MODIFICAR ELECTRODOS:	44
4.5.2 Estudios con electrodos modificados con Nitrobenzono y ácido 3,5-dinitrobenzónico.	65

5. CONCLUSIONES.	75
6. PUBLICACIONES Y CONGRESOS	77
7. REFERENCIAS.	78

Índice de Figuras

FIG. 1. A. NANOTUBO DE CARBONO DE PARED SIMPLE. B. NANOTUBO DE CARBONO MULTIPARED.	2
FIG. 2. COMPUESTOS UTILIZADOS PARA LA MODIFICACIÓN DE NTC: A. NITRENDIPINO. B. NISOLDIPINO. C. FURNIDIPINO. D. NIFEDIPINO. E. METRONIDAZOL. F. NITROFURANTOINA. G. ÁCIDO 3,5-DINITROBENZÓICO. H. NITROBENCENO.	8
FIG. 3. METODOLOGÍA GENERAL PARA LA MODIFICACIÓN DE UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO. 1. DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO. 2. ALÍCUOTA DE 5 ML DE DISPERSIÓN DE NTC. 3. SECADO EN ESTUFA. 4. ELECTRODO MODIFICADO. 5. CELDA CON NITROCOMPUESTO. 6. AGITACIÓN EN LA CELDA PARA INMOVILIZAR NITROCOMPUESTO (OPTATIVO). 7. RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DEL ELECTRODO MODIFICADO.	14
FIG. 4. VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE NITRENDIPINO 0,1 MM. ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO. TAMPÓN BRITTON-ROBINSON, PH2. 100 MV/S. E_i : 0 (V), $E_{c,c}$: -0,7 (V), $E_{c,a}$: 0,6 (V). (E_i : POTENCIAL INICIAL. $E_{c,c}$: POTENCIAL DE CAMBIO CATÓDICO. $E_{c,a}$: POTENCIAL DE CAMBIO ANÓDICO).....	16
FIG. 5. NITROCOMPUESTOS SOBRE ELECTRODOS MODIFICADOS CON NTC. (A) NITRENDIPINO, 0,1 MM, LÍNEA SEGMENTADA: NITROSO/HIDROXILAMINA. (B) METRONIDAZOL, 1 MM. (C) Y (D) NITROFURANTOINA, 0,01 MM. LÍNEA SEGMENTADA: DERIVADO NITROSO – HIDROXILAMINA. TODOS A 100 MV/S EN TAMPÓN BRITTON-ROBINSON PH 2.....	18
FIG. 6. NITRENDIPINO 0,1 MM EN TAMPÓN BRITTON-ROBINSON PH 2, VELOCIDAD DE BARRIDO: 100MV/S. ELECTRODOS PREPARADOS CON: A) NTC SIN FUNCIONALIZAR. B) NTC-COOH. C) NTC-NH ₂	22
FIG. 7. VOLTAMOGRAMA LINEAL DE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA PARA LA SEÑAL CATÓDICA DE NITRENDIPINO EN DIFERENTES AGENTES DISPERSANTES. E_i : -0,1 (V), E_f : -0,5 (V), VELOCIDAD DE BARRIDO 100 MV/S.....	25
FIG. 8. CURVAS DE CALIBRACIÓN CON ELECTRODOS PREPARADOS CON DIFERENTES AGENTES DISPERSANTES. SEÑAL ANALÍTICA: REDUCCIÓN DEL GRUPO NITRO DE NITRENDIPINO A PH2 EN TAMPÓN BRITTON-ROBINSON.	27
FIG. 9. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA DISPERSIÓN DE NANOTUBOS SOBRE LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DEL ELECTRODO.	29
FIG. 10 EFECTO DEL TIEMPO DE ACUMULACIÓN EN LA CORRIENTE DE PICO DEL ELECTRODO MODIFICADO CON NTDP, EN TAMPÓN BRITTON-ROBINSON, PH 2.	31
FIG. 11. ESQUEMA DE MEDICIÓN Y REGENERACIÓN DE UN ELECTRODO MODIFICADO.	33
FIG. 12 ESTUDIO DE REPETIBILIDAD. NITRENDIPINO 0,05 MM. TIEMPO DE ACUMULACIÓN: 1 MIN. TAMPÓN BRITON-ROBINSON, PH 2.....	34
FIG. 13. IMÁGENES SEM 1000X DE LA SUPERFICIE FORMADA CON NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO. A. SIN NITROCOMPUESTO. B. CON NITROCOMPUESTO.	36
FIG. 14. IMÁGENES SEM DE LA SUPERFICIE DE DISCOS MODIFICADOS CON NTC. SERIE A. SIN NITROCOMPUESTO. SERIE B. CON NITROCOMPUESTO. MAGNIFICACIONES: ARRIBA: 12000X; CENTRO: 20000X; ABAJO: 50000X.	37
FIG. 15. EN NEGRO, (- GC) ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO. EN ROJO (-GC-NTDP) ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON NITRENDIPINO. EN AZUL (-GC-NTC) ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO. EN VERDE (-GC-NTC-NTDP) ELECTRODO MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO Y NITRENDIPINO.	39

FIG. 16. VOLTAMPEROMETRÍA LINEAL. SEÑAL DE REDUCCIÓN DE NITROCOMPUESTOS EN LA SUPERFICIE DE LOS ELECTRODOS.....	42
FIG. 17. ESQUEMA QUE ILUSTRAS EL PROCEDIMIENTO A DE MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	45
FIG. 18. ELECTRODO MODIFICADO CON NTC EN PRESENCIA DE NITRENDIPINO, METODOLOGÍA A.....	47
FIG. 19. ESQUEMA DE MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS, PROCEDIMIENTO B.....	48
FIG. 20. REDUCCIÓN DE NITRENDIPINO, SE UTILIZA UNA CELDA SIN NITROCOMPUESTO. METODOLOGÍA B.....	49
FIG. 21. ESQUEMA DE MODIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ELECTRODOS. PROCEDIMIENTO C Y D.....	52
FIG. 22. ELECTRODO MODIFICADO CON DERIVADO NITROSO/HIDROXILAMINA DE NTDP. MÉTODO C. $E_i: 0 (V)$, $E_{c,A}: 0,6 (V)$. VELOCIDAD DE BARRIDO: 100 MV/S.....	53
FIG. 23. ELECTRODO MODIFICADO CON DERIVADO NITROSO/HIDROXILAMINA DE NTDP. MÉTODO D. $E_i: 0 (V)$, $E_{c,A}: 0,6 (V)$. VELOCIDAD DE BARRIDO 100 MV/S.....	54
FIG. 26. A. ELECTRODO MODIFICADO CON DERIVADO NITROSO (BARRIDO DE OXIDACIÓN), DERIVADO HIDROXILAMINA (BARRIDO DE REDUCCIÓN), GENERADO DESPUÉS DE LA REDUCCIÓN DEL GRUPO NITRO. SE UTILIZA MÉTODO "C". B. VALORES DE CORRIENTE DE PICO ANÓDICA Y CATÓDICA DEL VOLTAMOGRAMA "A", SE MUESTRA EL VALOR DE CADA DIEZ BARRIDOS.....	55
FIG. 25. A. EVOLUCIÓN DE LOS DERIVADOS NITROSO/HIDROXILAMINA EN EL ELECTRODO. B. CORRIENTE DE PICO (ANÓDICA Y CATÓDICA) VS TIEMPO. C. RAZÓN DE CORRIENTES IPA/IPC VS TIEMPO.....	56
FIG. 26. ESQUEMA SIMPLIFICADO DE LA DIFERENCIA DE RECORRIDO DE LOS COMPUESTOS HASTA LA SOLUCIÓN.....	58
FIG. 27. (EN ROJO) CURVA AJUSTADA DE DECAIMIENTO DE NITROCOMPUESTO ENCAPSULADO EN EL ELECTRODO. IPA VERSUS TIEMPO DE MEDICIÓN.....	59
FIG. 28 A. DEPENDENCIA DE POTENCIAL DE PICO (EPA Y EPC) VERSUS TIEMPO. B. VARIACIÓN DE ΔEP VERSUS EL TIEMPO.....	60
FIG. 29. A. VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS A DIFERENTES VELOCIDADES DE BARRIDO. B. LOG V VS LOG IP. PENDIENTE DE LA SEÑAL ANÓDICA = 0,72. PENDIENTE DE LA SEÑAL CATÓDICA = 0,76.....	61
FIG. 30. GRÁFICO ΔEP VS LOG V. CON $V = 0,01$ HASTA 3 VS^{-1}	62
FIG. 31. GRÁFICO EP VS LOG V, CUADRADO: EPA; CIRCULO: EPC. CON $V = 0,01$ HASTA 3 VS^{-1} . RECTAS DE REGRESIÓN LINEAL EPA = $0,287 \text{ LOG V} + 0,422$. ($R = 0,99$), EPC = $-0,320 \text{ LOG V} + 0,065$. ($R = 0,99$).....	64
FIG. 32. BARRIDOS REDOX DE NITROBENCENO Y GENERACIÓN DE DERIVADOS NITROSO/HIDROXILAMINA EN ELECTRODO MODIFICADO CON NTC, TAMPÓN BRITTON – ROBINSON PH 2.....	66
FIG. 33. BARRIDOS REDOX DE DERIVADOS NITROSO/HIDROXILAMINA EN ELECTRODO MODIFICADO CON NTC, TAMPÓN BRITTON – ROBINSON PH 2.....	66
FIG. 34. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DEL ÁCIDO 3,5-DINITRO BENZOICO. PRIMER CICLO (LÍNEA CONTINUA), SEGUNDO CICLO (LÍNEA SEGMENTADA). TERCER BARRIDO EN OTRA CELDA (LÍNEA DE PUNTOS).....	68
FIG. 35. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DE LA REDUCCIÓN DE UN SOLO GRUPO NITRO DEL ÁCIDO 3,5-DINITROBENZÓICO.....	69
FIG. 36. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DEL PAR NITROSO HIDROXILAMINA AISLADO, DEL ÁCIDO 3,5-DINITROBENZÓICO.....	70
FIG. 37. GRÁFICO LOG IP VS LOG V, PARA EL DERIVADO NITROSO-HIDROXILAMINA DEL ÁCIDO 3,5-DINITROBENZÓICO.....	70

FIG. 38. ELECTRODO MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO Y COMPUESTOS NITROAROMÁTICOS SOBRE LA PARED DEL NANOTUBO, DE ACUERDO A LOS PROCEDIMIENTOS DESCRITOS ANTERIORMENTE. A. ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO. B. NANO-ESTRUCTURA FORMADA POR NTC Y NITROCOMPUESTO ENCAPSULADO. C. DISOLUCIÓN DE NITROCOMPUESTO. LOS ELECTRONES DE LOS PROCESOS REDOX NO SE MUESTRAN POR SIMPLIFICACIÓN..... 73

Índice de Tablas

TABLA 1. PARÁMETROS ANÁLITICOS DE LOS ELECTRODOS MODIFICADOS.....	27
TABLA 2. RAZÓN DE INTENSIDAD ENTRE LAS SEÑALES RAMAN G Y D PARA ELECTRODOS MODIFICADOS CON NITROCOMPUESTOS.	40
TABLA 3. RECUBRIMIENTO DE LOS ELECTRODOS Y ÁREA SUPERFICIAL.	43

Resumen

Los electrodos basados en nanotubos de carbono como material electródico, tienen múltiples ventajas; su bajo costo, buena conductividad eléctrica, un amplio rango de potencial, presentan actividad electro-catalítica muchas reacciones redox, y tienen relativa inercia electroquímica. Además, los electrodos preparados con nanotubos de carbono se pueden modificar agregando a los nanotubos, diferentes compuestos, con el objetivo de obtener lo que se conoce como un electrodo modificado. En general, el principal problema en la utilización de nanotubos de carbono, está en obtener una buena dispersión de nanotubos que permita preparar electrodos reproducibles. En el desarrollo de esta tesis se ha encontrado que la utilización de 1,3-dioxolano permite preparar dispersiones de nanotubos estables y reproducibles. El uso de este solvente presenta muchas ventajas; menor tiempo en la preparación de los electrodos, electrodos reproducibles y reutilizables.

Se ha desarrollado una metodología que nos permite estudiar el comportamiento voltamétrico de compuestos poco solubles encapsulados en el electrodo modificado, sin la formación de enlaces covalentes. Los nitrocompuestos son retenidos en el electrodo en lugar de ser disueltos como en la voltametría tradicional. El electrodo modificado con nitrocompuesto, es suficientemente estable para ser lavado, manipulado y posteriormente ser reducido para formar derivados hidroxilamina en el electrodo, los cuales pueden ser oxidados para formar un electrodo modificado con derivados nitrosos. El uso de esta estrategia permite un considerable aumento en sensibilidad y selectividad de la respuesta voltamétrica.

En esta tesis se ha descrito un procedimiento original para la modificación de electrodos de nanotubos de carbono con compuestos nitro-aromáticos, a través de un procedimiento simple y rápido basado en el encapsulamiento y modificación electroquímica, de los compuestos encapsulados en la nano-estructura formada por los nanotubos de carbono adheridos en el electrodo.

Summary

The electrodes based on carbon nanotubes as electrodic material, have multiple benefits; its low cost, good electrical conductivity, wide potential range it shows electro-catalytic activity for a several redox reactions, and have electrochemical inertness. In general, the main problem in the use of carbon nanotubes, is to obtain a good dispersion of nanotubes allowing reproducible preparation of the modified electrodes.

In developing this thesis it has found that the use of 1,3-dioxolane can prepare dispersions of stable and reproducible nanotubes. The use of this solvent has many advantages; less time preparing the electrodes, reproducible and reusable electrodes.

It has developed a methodology that allows us to study the voltammetric behavior of poorly soluble compounds encapsulated on modified electrode, without formation of covalent bonding. The nitrocompounds are fixed in the electrode phase instead of being dissolved in the solution phase as is the case of traditional voltammetry. The modified electrode with nitrocompound is sufficiently stable enough to be washed, manipulated and further reduced to form an hydroxylamine-derivatized electrode, which also can be oxidized to form a nitroso-derivatized electrode. The use of this strategy allows a considerable increase in sensitivity and selectivity of the voltammetric response.

This thesis described an original procedure for modifying carbon nanotube electrodes with aromatic nitro compounds, through a simple and rapid method based on encapsulation and electrochemical modification of the compounds encapsulated in the nano-structure formed by the carbon nanotubes adhered to the electrode.

1. Introducción.

Los electrodos de carbono como material electródico, tienen amplios usos en electroquímica industrial y analítica. Entre las múltiples ventajas de los electrodos de carbono, se puede mencionar su bajo costo, amplio rango de potenciales aplicables a los electrodos, actividad electro-catalítica para una amplia variedad de reacciones redox, y su relativa inercia electroquímica. Los alótopos de carbono entre los cuales se incluyen el grafito, el diamante y fulerenos, son materiales con diferentes propiedades químicas. Los electrodos más frecuentes están basados en la estructura del grafito; estos consisten en infinitas capas de “grafenos” ubicados en forma paralela. De estos materiales los fulerenos más comunes usados como material de electrodo, son los nanotubos de carbono (NTC). El descubrimiento de los nanotubos de carbono provee un nuevo tipo de material con diferentes propiedades electroquímicas.¹

Los nanotubos de carbono se dividen, en general, en dos grandes categorías dependiendo de su morfología: - Los nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS, o “single-walled carbon nanotubes” SWNTs) (Fig.1. A). Estos nanotubos están formados por una sola capa de grafenos enrollados sobre un eje para formar un “tubo” – Los nanotubos de carbono de pared múltiple (NTPM o “multiwalled carbon nanotubes” MWNTs) (Fig.1. B), en los cuales los nanotubos están formados por varios tubos concéntricos con un eje común.¹ Los diámetros de los nanotubos de carbono pueden ir desde unos pocos nanómetros en el caso de los de pared simple, a unas decenas de nanómetros en los de pared múltiple. A partir de su

estructura atómica los nanotubos pueden tener un comportamiento eléctrico de un semi-conductor o un metal.²⁻⁴

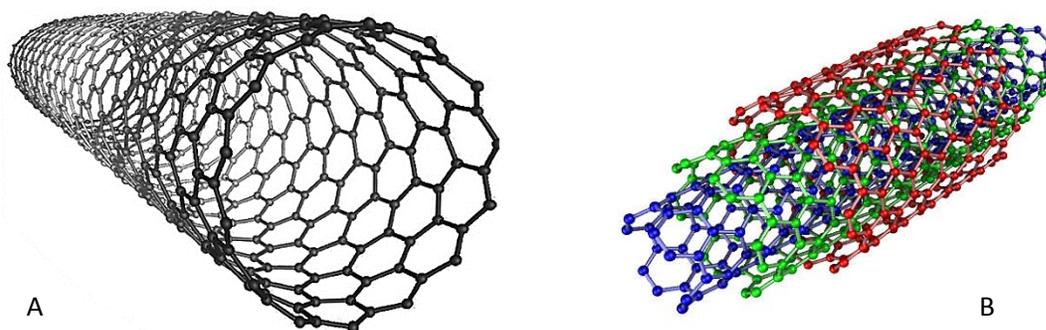


Fig. 1. A. Nanotubo de carbono de pared simple. B. Nanotubo de carbono multipared.

En los últimos años desde su redescubrimiento por Iijima,⁵ las investigaciones sobre las propiedades y aplicaciones de los NTCs han tenido un crecimiento exponencial, lo que ha significado que las publicaciones científicas derivadas abarquen distintos campos de aplicación, incluyendo su producción,⁶ purificación,⁷ propiedades mecánicas, electrónicas⁸⁻¹⁰ y conductividad eléctrica.¹¹⁻¹³ En el campo de la electroquímica, se ha reportado la aplicación de NTCs a la tecnología de baterías¹⁴⁻²⁶ y supercondensadores.²⁷⁻³⁹

Los nanotubos de carbono como material para un electrodo tienen muchas ventajas, entre las cuales se incluyen buena conductividad eléctrica, inercia química, amplio rango de potencial anódico y catódico, y además presentan una tasa de transferencia electrónica rápida y alta actividad electro-catalítica.⁴⁰⁻⁴⁵

Entre sus ventajas para el electroanálisis, los nanotubos de carbono poseen gran área superficial (200 – 300 m² por gramo). Además es posible modificarlos químicamente funcionalizando su superficie, metodología a partir de la cual se pueden construir electrodos modificados, sensores y biosensores.⁴⁶ El proceso de modificación consiste en adherir grupos funcionales o moléculas en la pared de los nanotubos. A través de este método, los nanotubos adquieren nuevas propiedades dependiendo de la cantidad y grupo funcional introducido en el nanotubo.⁴⁷⁻⁵⁶

En electroanálisis y en muchos otros campos, uno de los principales problemas al manipular nanotubos de carbono es su baja capacidad para formar dispersiones estables. Debido a ello muchas investigaciones están enfocadas en la introducción de grupos funcionales en las paredes de los nanotubos o en la adhesión de moléculas que les confieran cierta capacidad hidrofílica.^{47-50,52,54,55,57-61}

Los métodos para la funcionalización de los nanotubos de carbono, están divididos en tres áreas generales.^{62,63}

- a) Modificación por enlace covalente: un grupo funcional está adherido a la pared del nanotubo por un enlace covalente.^{43,64-66}
- b) Modificación por adsorción a la pared del nanotubo: algunos compuestos se adhieren a los nanotubos por adsorción.^{67,68}
- c) Métodos misceláneos de modificación: los nanotubos se incorporan en películas de polímeros.^{11,44,69,70}

El método más utilizado es la modificación por enlace covalente a la pared del nanotubo para adherir un grupo funcional o una molécula. En este contexto las

funcionalizaciones más utilizadas son la oxidación con ácidos fuertes para introducir grupos carboxílicos en los lugares más reactivos de los nanotubos (NTC-COOH), o el uso de sales de diazónio que permiten adherir, ya sea grupos funcionales o moléculas de mayor tamaño en los nanotubos de carbono. Sin embargo, estos métodos carecen de control sobre el grado de funcionalización y la capacidad de generar superficies reproducibles.⁷¹⁻⁷³

Otros métodos de preparación de electrodos, buscan generar superficies nanoestructuradas utilizando nanotubos de carbono para mejorar la transferencia de electrones. Estos métodos se caracterizan por generar electrodos que cuentan con películas híbridas entre nanotubos y diferentes moléculas adsorbidas, encapsuladas o mezcladas, para obtener mayor sensibilidad y selectividad. Se caracterizan por la inserción de nanopartículas entre los nanotubos de carbono, a través de compósitos preparados previamente, o por la formación de películas híbridas (nano-compósitos) en la superficie de los electrodos, usando polímeros o aglomerantes para mantener los nanotubos en el electrodo. Los electrodos basados en estas metodologías incurren en tiempos de preparación largos y suelen ser difíciles de preparar y reproducir.⁷⁴⁻⁸⁵

Estudios sobre electrodos con nanotubos de carbono modificados superficialmente con nitrocompuestos son escasos, a pesar de sus interesantes características, las que incluyen, su facilidad y rapidez de preparación y que además se pueden reutilizar.^{86,87} En general la modificación de los nanotubos con nitrocompuestos se realiza en balones de reacción, con grandes cantidades de reactivos y nanotubos. Para obtener un buen grado de modificación, estos métodos

usan tiempos de reacción que van desde horas hasta días. Compton (*et al.*) ha desarrollado un método de modificación para electrodos de pasta de grafito y nanotubos de carbono multipared; los nitrocompuestos disueltos en acetonitrilo, son adheridos a las partículas de grafito o a los nanotubos por agitación en conjunto, en balones de reacción por períodos de dos horas. Después de un proceso de filtrado, lavado y secado, el grafito o el nanotubo de carbono funcionalizado, es inmovilizado en la superficie de los electrodos de carbono vítreo por un proceso de prensado y posteriormente caracterizado por voltametría cíclica.⁸⁸ Modificaciones similares de electrodos se han desarrollado por inmersión en soluciones de THF o tetrafluoroboratos de diazónio y nitrocompuestos, en conjunto con la aplicación de un potencial en la celda.^{86,89}

Se ha reportado que los nanotubos de carbono han sido modificados con diferentes tipos de grupos funcionales; sin embargo, es escasa la literatura en los cuales se ha probado su respuesta electroquímica cuando están formando un electrodo, con las características descritas anteriormente.^{62,90,91}

2. Hipótesis.

Los nanotubos de carbono en un electrodo modificado pueden encapsular nitrocompuestos, originando un nuevo electrodo cuya electroquímica podría ser estudiada sin que se encuentren en disolución. El aumento de superficie disponible en el nuevo electrodo deberá favorecer la respuesta electroquímica ($i-E$).

Objetivos de la Tesis:

Objetivo General.

- *Preparación de electrodos de carbono vítreo y nanotubos de carbono con nitrocompuestos que puedan ser inmovilizados en la superficie nanoestructurada del electrodo. Mediante una metodología simple y rápida generar electrodos modificados sensibles que den respuesta electroquímica estable y reproducible.*

Objetivos Específicos.

- *Búsqueda de las condiciones adecuadas de preparación de electrodos modificados con nitrocompuestos.*
- *Preparar electrodos modificados con nanotubos de carbono y nitrocompuestos.*
- *Evaluar el comportamiento de los electrodos generados con nitrocompuestos, y comparar su comportamiento electroquímico con otros electrodos conocidos. Sobre esa base desarrollar un método de*

cuantificación, y dilucidar el efecto de los nanotubos sobre comportamiento del electrodo. Los compuestos estudiados son: A. Nitrendipino, B. Metronidazol C. Nitrofurantoina. D. Nisoldipino, E. Furnidipino, F. Nifedipino. G. Ácido 3,5-dinitrobenzónico, H. Nitrobencono. (Fig. 2).

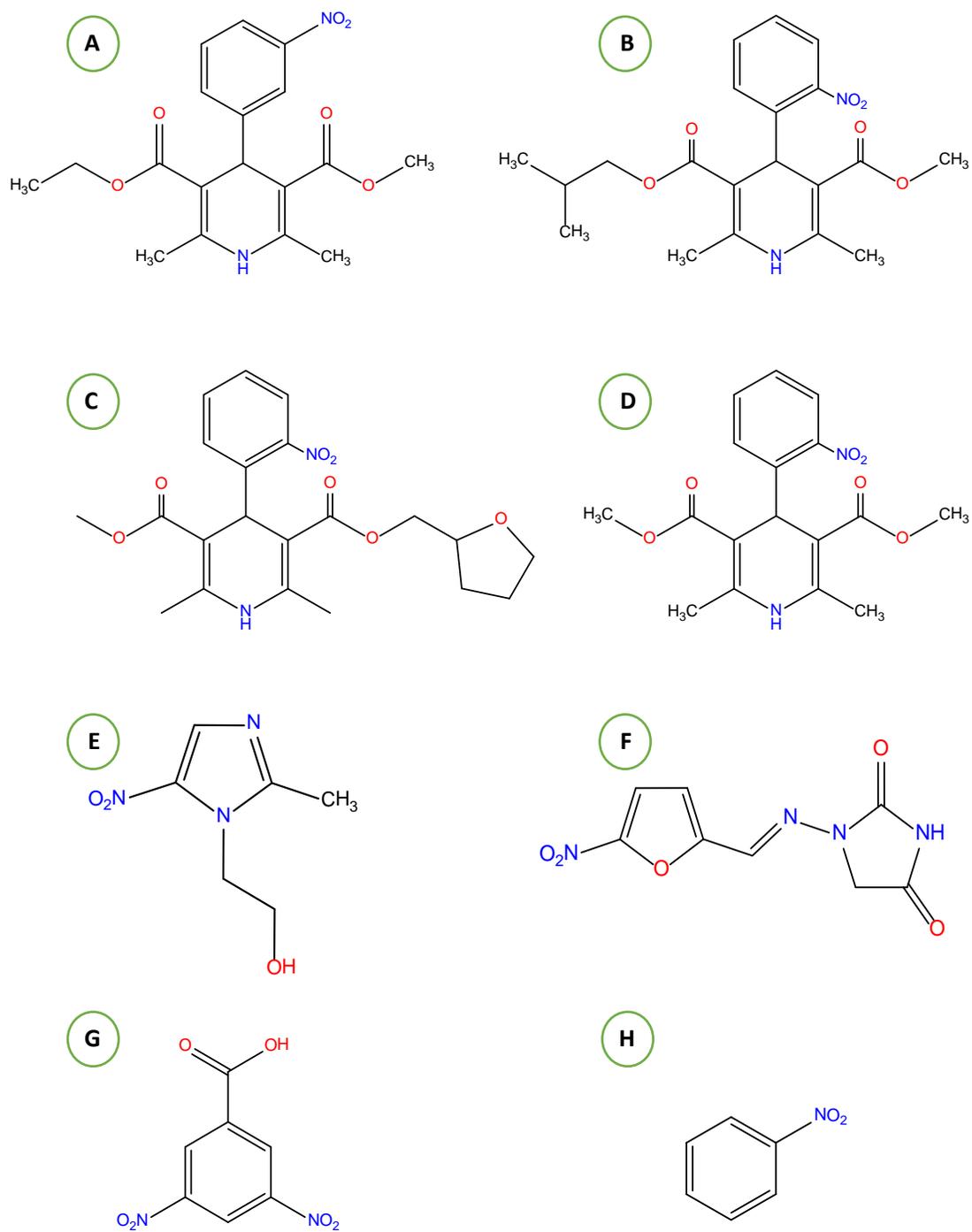


Fig. 2. Compuestos utilizados para la modificación de NTC: A. Nitrendipino. B. Nisoldipino. C. Furnidipino. D. Nifedipino. E. Metronidazol. F. Nitrofurantoina. G. Ácido 3,5-dinitrobenzónico. H. Nitrobenzeno.

3. Materiales y Métodos.

3.1 Reactivos y Solventes.

Ácido bórico (99%) p.a. Fluka Chemical

Ácido acético glacial p.a. Mallinckrodt

Ácido clorhídrico (36%) p.a. Reutter

Ácido fosfórico (85%) p.a. Merck

Agua des-ionizada pureza milli-Q

Hidróxido de sodio (pellets) p.a. Merck.

N, N - dimetilformamida (DMF) p.a. Merck.

Nitrógeno extra puro (99.9%) AGA Chile S.A.

Etanol. pa. Merck.

Nanotubos de carbono multipared (>95% en C). DropSens.

Nanotubos de carbono multipared con funcionalización carboxílica NTC-COOH (~5%). DropSens.

Nanotubos de carbono multipared con grupos funcionales amino NTC-NH₂ (~0,5%). DropSens.

1,2-diclorobenceno, Aldrich.

1,3-dioxolano, Aldrich.

Metil tetrahidrofurano, Aldrich.

3.2 Equipos Electroquímicos.

Equipos de uso general:

- Agitador magnético Heidolph MR 3002.
- Balanza de precisión Precisa 40SM-200^a (sensibilidad 0,01 mg).
- Medidor de pH WTW modelo pMx 3000.
- Sistema purificador de agua Milli-Q *Ultra- Pure Water System*.
- Sonicador Branson Branson 2210.

Sistema Voltamétrico y Computacional:

Equipo potencióstato BAS CV-50W y BAS CV-100W.

Equipo potencióstato CHInstrument. 760c.

Celda electroquímica:

- Celda electroquímica BAS (10 mL).
- Electrodo de trabajo: carbono vítreo y carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono.
- Soporte de carbono vítreo, como electrodo de trabajo. Ted Pella, INC.
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl 1M KCl.
- Electrodo auxiliar: Alambre de platino.

Equipos para Análisis de Superficie.

Microscopio de Barrido Electrónico (SEM)

Las mediciones se realizaron en equipos de barrido electrónico Carl Seizz EvoR M.A. en la Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales de la Universidad Nacional de Río Cuarto, Argentina. Inspect Scanning Electron Microscope F50. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas. Universidad de Chile.

Espectroscopía Raman.

Se empleó un espectrómetro Raman de rutina modelo: Deltanu Advantage 532. Equipado con láser de 532 nm.

3.3 Métodos.

3.3.1 Preparación de Soluciones

Solución tampón Britton-Robinson 0,1 M

Para la preparación de 1 L de solución de tampón Britton Robinson, se pesa 6,18 g de ácido bórico, se disuelve en un poco de agua Milli-Q, luego se agrega 5,71 mL de ácido acético glacial y 6,75 mL ácido fosfórico, se coloca en baño de ultrasonido por diez minutos para eliminar micro burbujas. Se afora en matraz de 1000 mL.

Soluciones Stock

Se prepararon 2 mL de solución stock de concentración 5 mM de nitrocompuesto en etanol p.a. Las soluciones stock se guardaron refrigeradas en envases de vidrio ámbar.

Soluciones de Trabajo

Se utilizaron diferentes soluciones de trabajo para cada nitrocompuesto con el que se realizaron estudios electroquímicos. Todas las soluciones fueron preparadas antes del experimento a partir de soluciones stock y tampón Britton – Robinson pH 2.

3.4 Desarrollo Experimental

3.4.1 Nanotubos de carbono.

Se trabajó con diferentes tipos de nanotubos de carbono multipared marca DropSens. Nanotubos de carbono sin funcionalizar (NTC), nanotubos de carbono con grupos ácidos (NTC-COOH) y nanotubos de carbono con grupos funcionales amino (NTC-NH₂). Los diferentes tipos de nanotubos carbono fueron utilizados sin aplicar ningún tratamiento de purificación. Los nanotubos DropSens son producidos por depósito de vapor químico (Chemical Vapour Deposition, CVD). Grado de purificación y características reportadas por el fabricante: 95% de pureza, donde se han removido partículas de carbono amorfo y partículas metálicas de catalizador. Diámetro promedio: 10 nm. Longitud promedio 1,4 μm. La funcionalización es del 5% para NTC-COOH, y del 0,5% para NTC-NH₂.

3.4.2 Preparación de Electroodos

Método General de Preparación de Electroodos Modificados con Nanotubos de Carbono:

Se utiliza en todos los experimentos como material de electrodo, carbono vítreo. Todos los electrodos de carbono vítreo son previamente pulidos con alúmina de 0,3 y 0,05 μm y lavados con abundante agua antes de cada modificación.

Los electrodos de carbono vítreo se modifican utilizando una dispersión de nanotubos de carbono. La dispersión se prepara pesando nanotubos y agregando la cantidad apropiada de agente dispersante para obtener la concentración

deseada. Para favorecer la dispersión de nanotubos de carbono, se coloca la mezcla en baño de ultrasonido durante tres períodos alternados de 5 minutos. El agente dispersante más utilizado es agua. Además, en esta tesis se han ensayado otros solventes como agentes dispersantes, el procedimiento general de modificación es válido para todos ellos.

La inmovilización de los nanotubos de carbono en el electrodo se realiza tomando una alícuota de 5 μL de la dispersión, que se deposita sobre la superficie de un electrodo de carbono vítreo. El electrodo se deja secar y los nanotubos quedan inmovilizados sobre la superficie del electrodo (Fig. 3).

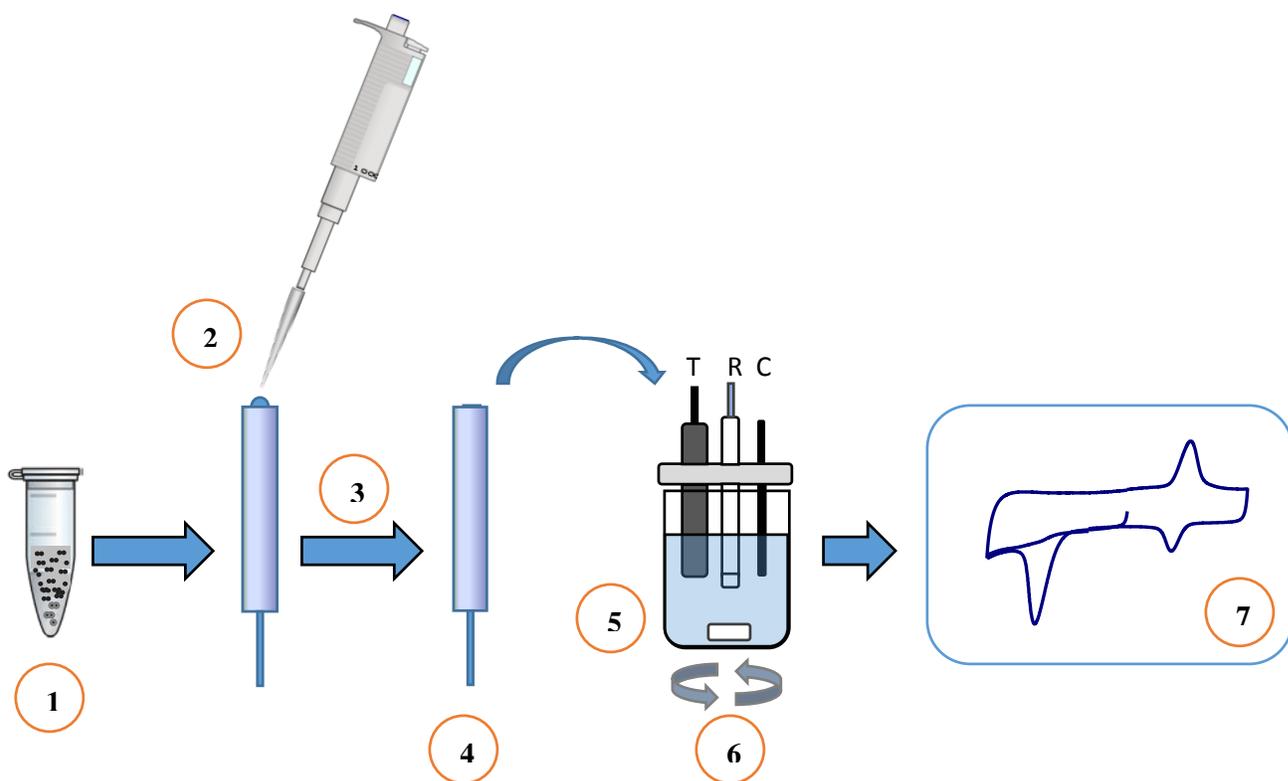


Fig. 3. Metodología general para la modificación de un electrodo de carbono vítreo. 1. Dispersión de nanotubos de carbono. 2. Alícuota de 5 μL de dispersión de NTC. 3. Secado en estufa. 4. Electrodo modificado. 5. Celda con nitrocompuesto. 6. Agitación en la celda para inmovilizar nitrocompuesto (optativo). 7. Respuesta electroquímica del electrodo modificado.

4. Resultados y Discusión:

4.1 Electroquímica de Nitrocompuestos

En esta tesis se han utilizado principalmente nitrocompuestos con actividad farmacológica, cuyo estudio voltamétrico en nanotubos de carbono como electrodo podría tener importantes aplicaciones para su cuantificación y caracterización electroquímica. Entre estos compuestos las 1,4-dihidropiridinas, tienen actividad farmacológica como bloqueador de los canales de calcio al interior de la célula y han sido estudiados en electrodos convencionales de mercurio, electrodos de carbono y pasta de carbono. Además se ha investigado sus propiedades antioxidantes y también métodos electro-analíticos para su cuantificación.⁹²⁻

98

El comportamiento electroquímico de todos estos compuestos sobre electrodos de carbono vítreo se caracteriza a través de la electroactividad del grupo nitro, común en todos los compuestos.

En la Fig. 4. se muestra un voltamograma cíclico característico de un nitrocompuesto y un electrodo de carbono vítreo. En esta figura se destaca la señal de reducción del grupo nitro, señal (I), $E_{pc(I)} = -0,512$ (V), y la señal cuasi-reversible del par redox (II)/(II'), entre $E = 0$ (V) y $E = 0,2$ (V). Según la literatura relacionada con nitrocompuestos en electrodos de carbono vítreo el comportamiento redox es el siguiente:⁹⁹⁻¹⁰⁴

- El grupo nitro en la molécula es reducido en un mecanismo que involucra cuatro protones y cuatro electrones para formar un derivado hidroxilamínico (ec. 1 y señal I en Fig.4). En una segunda etapa se aplica un barrido de

potencial anódico, el cual genera un derivado nitroso reversible en un barrido catódico para formar un derivado hidroxilamina (ec. 2, señal II/II'):

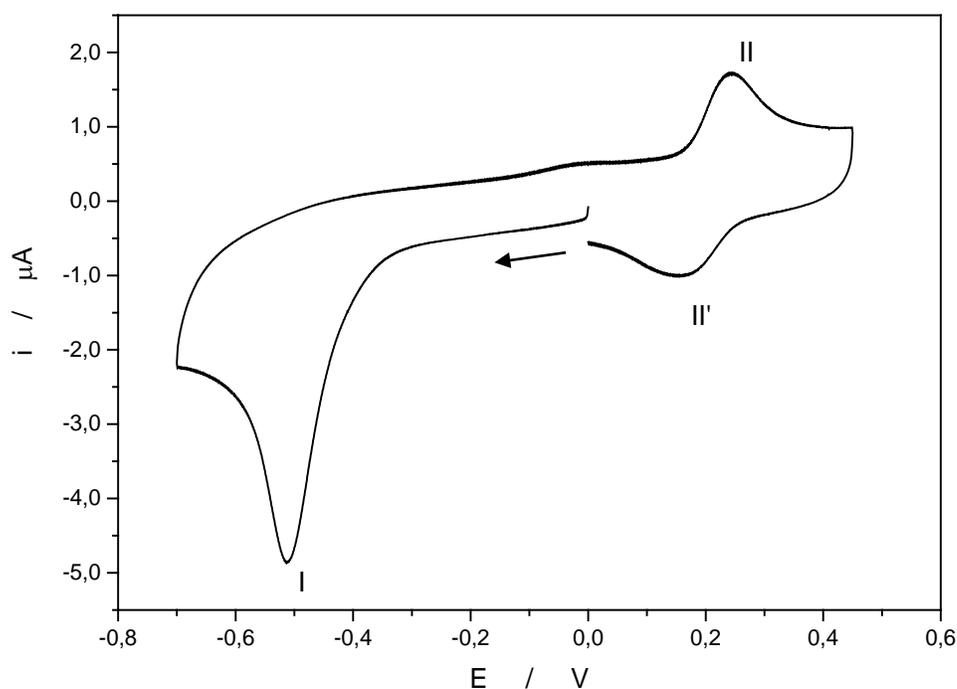
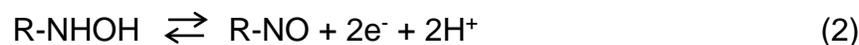


Fig. 4. Voltametría cíclica de nitrendipino 0,1 mM. Electrodo de carbono vítreo. Tampón Britton-Robinson, pH2. 100 mV/s. E_i : 0 (V), $E_{c,c}$: -0,7 (V), $E_{c,a}$: 0,6 (V). (E_i : potencial inicial. $E_{c,c}$: potencial de cambio catódico. $E_{c,a}$: potencial de cambio anódico)

Utilizando electrodos modificados con nanotubos de carbono sin funcionalizar se estudió el comportamiento electroquímico de nitrendipino (NTDP), metronidazol (MTZ), y nitrofurantoína (NFT), en tampón Britton-Robinson 0,1 M, pH 2.

En la Fig. 5 A-D, se muestran los voltamogramas cíclicos, correspondientes a cada uno de los compuestos sobre electrodos modificados con nanotubos de carbono. Cada voltamograma inicia con un barrido de reducción. En todos los gráficos se observa el mismo comportamiento que sobre un electrodo de carbono vítreo no modificado; Sin embargo, debido a la presencia de los nanotubos de carbono se obtienen señales más intensas. La capa de nanotubos de carbono adherida en la superficie del electrodo se comporta como una superficie porosa, aumentando su capacidad para contener nitrocompuestos. Como la corriente que se obtiene es proporcional a la cantidad de compuesto en el electrodo, en comparación a un electrodo sin nanotubos de carbono, se obtienen señales más intensas.¹⁰⁵

La Fig. 5A corresponde al voltamograma de nitrendipino, en el cual se ha aislado la señal del par redox nitroso/hidroxilamina, señal (II/II') en línea segmentada. Este comportamiento confirma la reversibilidad descrita en la ecuación 2.

La Fig. 5B corresponde al voltamograma del metronidazol, con las señales características de los nitrocompuestos, lo cual indica que los procesos redox de estos compuestos son similares. Este comportamiento se observa también en los voltamogramas cíclicos de nitrofurantoína, Fig. 5. C-D. Para este compuesto se obtiene una señal irreversible de oxidación que corresponde al derivado hidroxilamina a nitroso en un primer barrido. Si esta señal se oxida a un potencial más anódico se genera la señal III. Solo después de esta señal, se forma el par redox del derivado nitroso-hidroxilamina de la nitrofurantoína. El mecanismo por el cual ocurre este proceso no está descrito en la bibliografía y los estudios

electroquímicos y electro-analíticos con este compuesto se basan principalmente en la reducción del grupo funcional nitro.¹⁰⁶

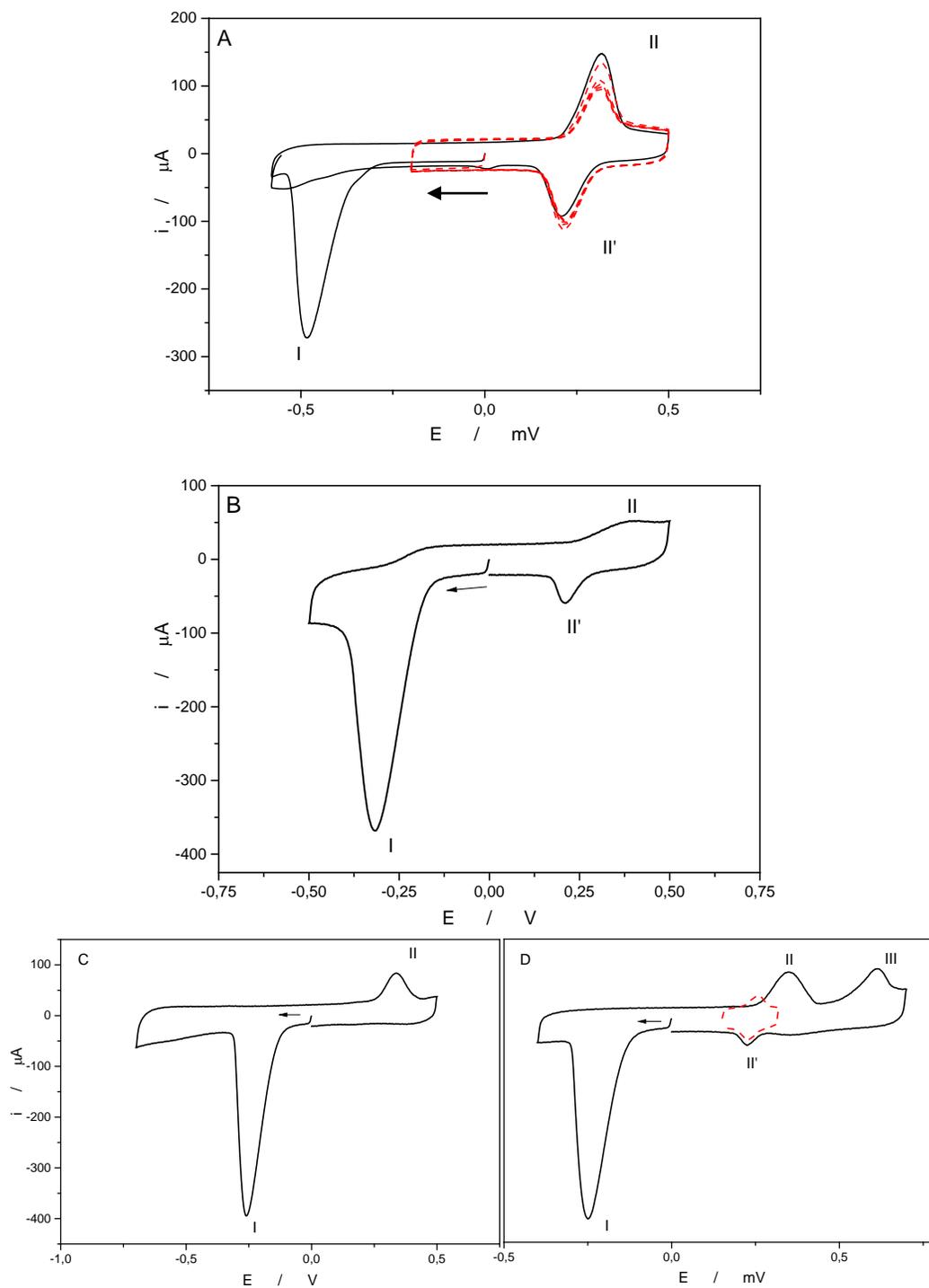


Fig. 5. Nitrocompuestos sobre electrodos modificados con NTC. (A) nitrendipino, 0,1 mM, línea segmentada: nitroso/hidroxilamina. (B) metronidazol, 1 mM. (C) y (D) nitrofurantoina, 0,01 mM. Línea segmentada: derivado nitroso – hidroxilamina. Todos a 100 mV/s en tampón Britton-Robinson pH 2.

4.2 Optimización de Parámetros Experimentales.

Con el objetivo de obtener electrodos con la mejor respuesta electroquímica, se optimizaron los parámetros experimentales que afectan su construcción para obtener las mejores condiciones de encapsulamiento para nitrocompuestos.

Los parámetros a optimizar fueron:

- Tipo de nanotubo de carbono multipared (NTC, NTC-COOH, NTC-NH₂).
- Agente dispersante de NTC.
- Cantidad de nanotubos para preparar un electrodo. (Concentración de la dispersión de NTC).
- Tiempo de acumulación de nitrocompuesto sobre el electrodo.

4.2.1 Modificación de electrodos de carbono vítreo con diferentes tipos de Nanotubos de Carbono.

Con el objetivo de evaluar el efecto del tipo de nanotubo utilizado en un electrodo, se modificaron electrodos de carbono vítreo con diferentes tipos de nanotubos de carbono multipared funcionalizados (NTC-COOH y NTC-NH₂) y sin funcionalizar (NTC). Los nanotubos de carbono con funcionalización, son ampliamente comercializados debido a que son más fáciles de dispersar en agua que los nanotubos de carbono sin funcionalizar. Esta propiedad se debe a que los grupos funcionales ácidos y aminos que contiene cada tipo de nanotubos, forman puentes de hidrógeno con el agua, lo que facilita su dispersión. Las aplicaciones de los nanotubos en diversas áreas son muy amplias y la dispersión de estos suele ser un factor importante. Se estudió la respuesta electroquímica (*i-E*) de los tres tipos

de nanotubos con una dihidropiridina nitroaromática, mediante voltametría cíclica. El comportamiento electroquímico de las dihidropiridinas nitroaromáticas ha sido ampliamente estudiado en otros electrodos, por esta razón se utilizan como compuesto de prueba para evaluar el efecto del tipo de nanotubo.

4.2.1.1 Efecto del tipo de nanotubo en la electroquímica de dihidropiridinas nitroaromáticas:

Para comparar el efecto del tipo de nanotubo, se muestran los resultados obtenidos con Nitrendipino 0,1 mM en tampón Britton – Robinson, a pH 2. Los resultados obtenidos con este compuesto son similares a los obtenidos con las otras dihidropiridinas en cuanto a número y forma de las señales electroquímicas.

En la Fig. 6, se muestran los voltamogramas cíclicos correspondientes a la reducción de nitrendipino y la formación de sus derivados nitroso-hidroxilamina sobre electrodos modificados con diferentes tipos de nanotubos. En la Fig. 6-A se observa el voltamograma de un electrodo con NTC sin funcionalizar. En la Fig. 6-B y 6-C se muestra el efecto de utilizar electrodos modificados con NTC funcionalizados con grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$ respectivamente.

En todos los voltamperogramas se observa la señal de reducción del grupo nitro (I), y las señales redox del derivado nitroso e hidroxilamínico, señales (II) y (II'). Esto indica que el comportamiento electroquímico de los nitrocompuestos es independiente del tipo de nanotubo que se utilizó en la preparación de los electrodos y es similar al observado en electrodos de carbono vítreo.

Al utilizar electrodos modificados con nanotubos de carbono sin funcionalizar se obtuvieron voltamperogramas con señales de oxidación y reducción más intensas, y con menos corriente capacitiva que en los electrodos preparados con nanotubos modificados covalentemente, NTC-COOH y NTC-NH₂. El uso de nanotubos de carbono funcionalizados en la preparación de los electrodos produce voltamogramas con corriente capacitiva variable y señales poco resueltas Fig.6 B-C. Este resultado se explica porque en nanotubos de carbono funcionalizados, la presencia de carbonos sp³, que forman el enlace del grupo funcional en la pared de los nanotubos, destruye parte del sistema π-conjugado, afectando la conducción eléctrica del sistema.^{107,108} La estructura de los nanotubos determina el comportamiento de los electrodos. Debido a los resultados anteriores para la preparación de electrodos se utilizan nanotubos de carbono multipared sin funcionalizar.

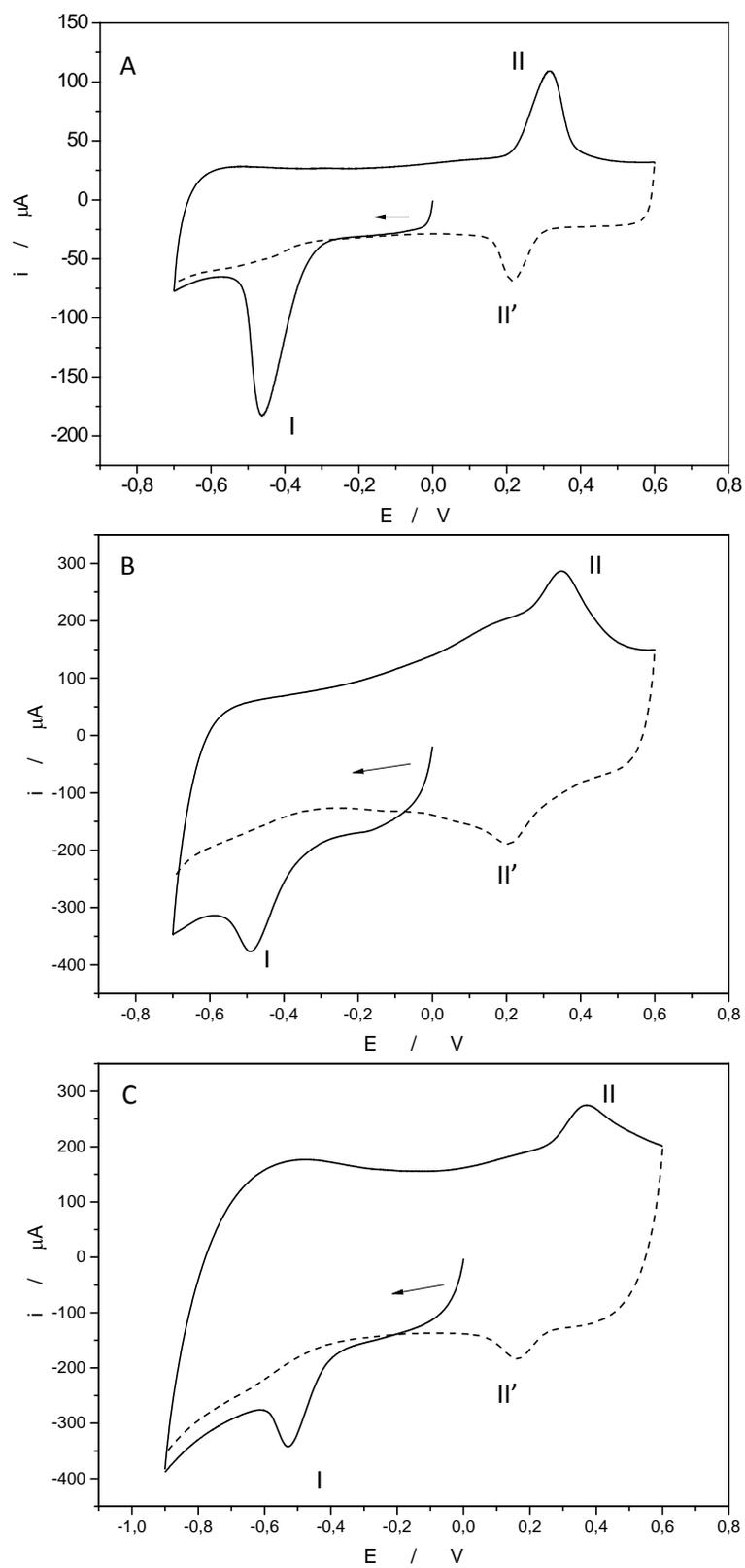


Fig. 6. Nitrendipino 0,1 mM en Tampón Britton-Robinson pH 2, velocidad de barrido: 100mV/s. Electrodo preparados con: A) NTC sin funcionalizar. B) NTC-COOH. C) NTC-NH2.

4.2.2 Efecto del Agente Dispersante.

En el proceso de elaboración de un electrodo modificado, la dispersión de nanotubos de carbono es un factor clave debido a su influencia en: a) la cantidad de nanotubos de carbono que se depositan sobre un electrodo de carbono vítreo. b) en la homogeneidad de la película de nanotubos que se obtiene y c) en la reproducibilidad de los electrodos.

Debido a la baja capacidad del agua para dispersar nanotubos de carbono, y la poca adherencia que éstos presentan en el electrodo a causa de la película poco uniforme de nanotubos que se genera, se probaron otros solventes para obtener mejores dispersiones. En la literatura se describen variados solventes y surfactantes para generar dispersiones de nanotubos de carbono de pared simple y pared múltiple, tales como 1,2-diclorobenceno (95 mg_{NTCPS}/mL), cloroformo (31 mg_{NTCPS}/mL), 1-metilnaftaleno (25 mg_{NTCPS}/mL), dimetilformamida (7,2 mg_{NTCPS}/mL).⁴⁹

Algunos requerimientos prácticos para que un agente dispersante sea útil en la preparación de electrodos modificados con el método anteriormente descrito (secc. 3.4.2) radican en que en la etapa de secado el solvente se evapore rápido y no sea tóxico. Debido a que los solventes descritos en la literatura, como dimetilformamida DMF o dimetilsulfóxido DMSO, son difíciles de evaporar, los electrodos en los cuales se depositan alícuotas de dispersiones de nanotubos hechas con estos solventes, deben someterse a tiempos de secado mayores de 40 min.,

Con el objetivo de reemplazar los solventes comúnmente usados como agentes dispersantes, se realizó un estudio de solventes considerando como referencia los

resultados obtenidos con 1,2-diclorobenceno y agua. Las nuevas dispersiones fueron evaluadas en términos de cantidad de nanotubos dispersados, tiempo de secado del electrodo modificado, adherencia de los nanotubos al electrodo y forma de la señal voltamétrica.

Se probaron los siguientes solventes:

- 1,2-diclorobenceno.
- Mezcla de 1,2-diclorobenceno/etanol (1:1).
- Metil tetrahidrofurano (MeTHF).
- 1,3-dioxolano.
- Agua.

El efecto de cada solvente se evaluó usando voltametría cíclica en función de la señal de reducción de nitrendipino 0,05 mM, en tampón Britton-Robinson pH 2, (Fig. 7). La mejor respuesta corriente potencial ($i - E$) se obtuvo con 1,3-dioxolano como agente dispersante, la señal resultó más intensa y se obtuvo una mejor dispersión. Este solvente presenta múltiples ventajas comparativas con el resto de los solventes evaluados en la preparación de los electrodos. Con 1,3-dioxolano, las dispersiones de nanotubos son muy estables y soportan gran cantidad de nanotubos, los electrodos son rápidos de preparar debido a que las dispersiones se secan rápidamente sobre el electrodo, sin necesidad de usar estufa de secado. En comparación con dispersiones preparadas en agua, las dispersiones de nanotubos preparadas con este solvente presentan mejor adherencia al electrodo, lo que

permite que un electrodo pueda ser reutilizado después de un simple proceso de lavado.

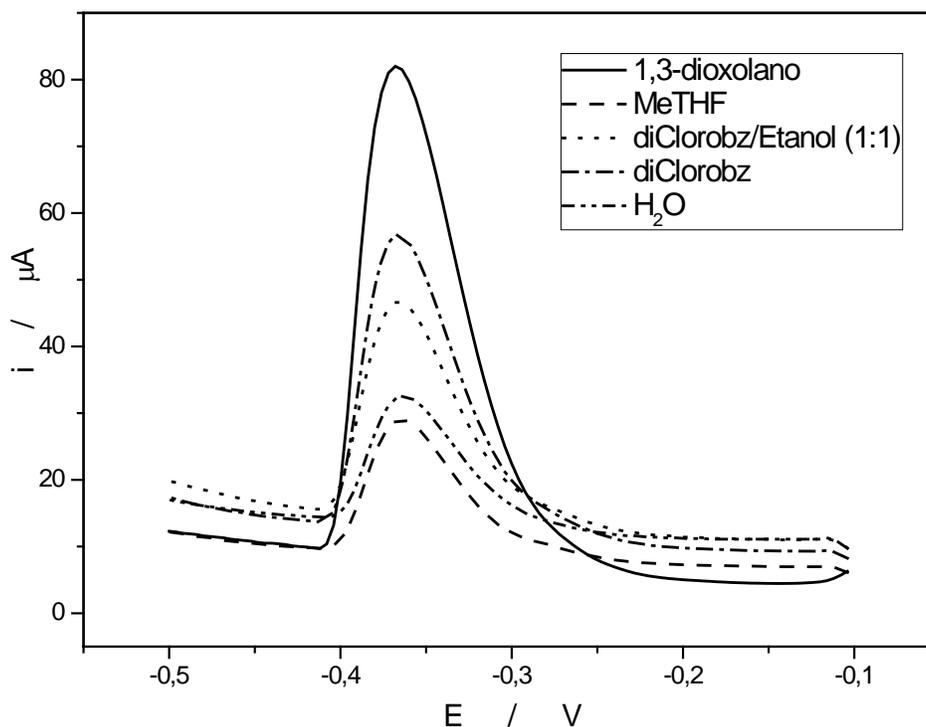


Fig. 7. Voltamograma lineal de la respuesta electroquímica para la señal catódica de Nitrendipino en diferentes agentes dispersantes. E_i : -0,1 (V), E_f : -0,5 (V), velocidad de barrido 100 mV/s.

Los nanotubos de carbono dispersos en agua tienden a formar agregados debido a fuerzas de Van der Waals que los mantienen unidos; las dispersiones en agua son inestables debido a que son hidrofóbicos. En electrodos preparados con dispersiones de nanotubos hechas con agua, los agregados se mantienen cuando la dispersión se seca sobre el electrodo de carbono vítreo. Estos agregados se desprenden fácilmente con agitación en la solución de trabajo o por lavado con agua. En dispersiones con solventes orgánicos, si los agregados no se han formado,

se observa mejor adherencia de la película de nanotubos al electrodo debido interacciones de Van der Waals entre los nanotubos y la capa de grafeno que forma el carbono vítreo.

En la química verde el 1,3-dioxolano es considerado un solvente no tóxico, es inodoro y es amigable con el medio ambiente. Genera excelentes dispersiones de nanotubos, no deja residuos entre ellos (como lo hacen surfactantes como nafiión o SDS). No hay publicaciones relacionadas con el uso de 1,3-dioxolano como agente dispersante de nanotubos de carbono; la mayoría de las publicaciones lo mencionan solo como solvente en la preparación de baterías y condensadores. Las publicaciones en este aspecto se basan en el uso de surfactantes o de largos procesos de modificación covalente para lograr buenas dispersiones.^{20,41,55,109-112}

Se realizaron curvas de calibración con cada uno de los agentes dispersantes mencionados anteriormente. Las mejores curvas de calibración se obtuvieron al analizar nitrendipino cuando se usaron dispersiones de nanotubos utilizando 1,2-diclorobenceno y 1,3-dioxolano para modificar los electrodos (Fig. 8). Los parámetros analíticos obtenidos para cada agente dispersante se describen en la Tabla 1. El mejor coeficiente de variación y límite de detección se obtuvo en la preparación del electrodo con 1,3-dioxolano. Debido a los resultados descritos anteriormente, se utilizará 1,3-dioxolano como agente dispersante en la preparación de los electrodos modificados.

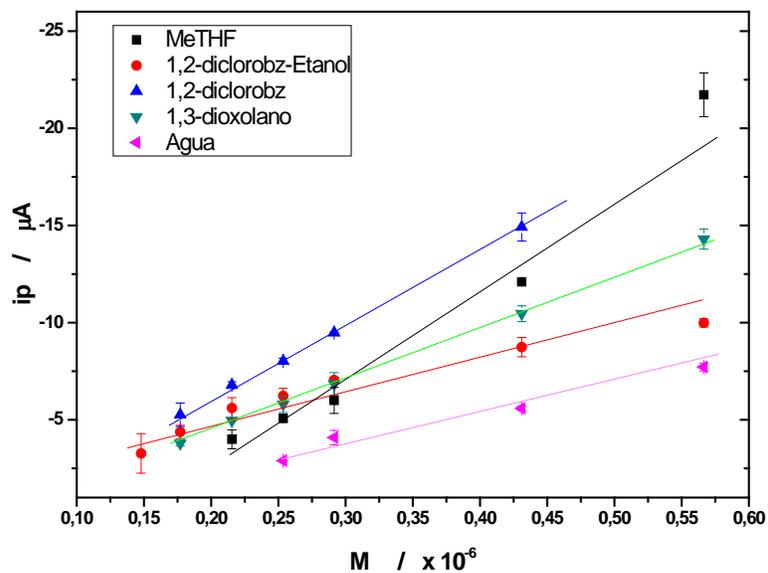


Fig. 8. Curvas de calibración con electrodos preparados con diferentes agentes dispersantes. Señal analítica: reducción del grupo nitro de nitrendipino a pH2 en tampón Britton-Robinson.

Tabla 1. Parámetros analíticos de los electrodos modificados.

Agente Dispersante	Coefficiente de Variación (%)	Límite de Detección (LOD) (μM)	Límite de Cuantificación (LOQ) (μM)
Agua	5,18	0,070	0,235
MeTHF	6,14	0,083	0,278
1,2-diClbz.	4,43	0,008	0,028
1,2-diClbz/EtOH (1:1)	4,21	0,127	0,426
1,3-diox.	3,81	0,012	0,039

4.2.3 Determinación de la concentración óptima de nanotubos de carbono.

Con el objetivo de optimizar la respuesta electroquímica del electrodo modificado ($i - E$), se estudió el efecto de la concentración de nanotubos en la dispersión preparada con 1,3-dioxolano en relación con la intensidad de la señal electroquímica de la reducción de nitrocompuestos. Se prepararon dispersiones con diferentes concentraciones de nanotubos de carbono por volumen de 1,3-dioxolano. Las concentraciones evaluadas fueron: 1 mg_{NTC}/mL_{diox.}, 2 mg_{NTC}/mL_{diox.}, 3 mg_{NTC}/mL_{diox.} y 4 mg_{NTC}/mL_{diox.} En los electrodos modificados con estas dispersiones se midió la corriente de pico del nitrocompuesto (i_p). No fue posible evaluar dispersiones de mayor concentración. Las mediciones se realizaron con nitrendipino 0,05 mM en tampón Britton –Robinson, pH = 2. Se aplicó 5 min. de acumulación de nitrocompuesto sobre cada electrodo con agitación constante. Se utilizaron ocho electrodos para determinar un valor promedio de corriente para cada concentración de la dispersión de nanotubos.

La mejor dispersión se obtuvo a una concentración de 3 mg/mL, presentando muy buena intensidad de la corriente para la señal analítica y baja desviación estándar de los resultados. Este valor corresponde a otras concentraciones de NTC reportados en la literatura para otros agentes dispersantes.¹¹³ A 4 mg/mL, la dispersión fue poco estable, obteniéndose medidas de corriente poco reproducibles (Fig. 9).

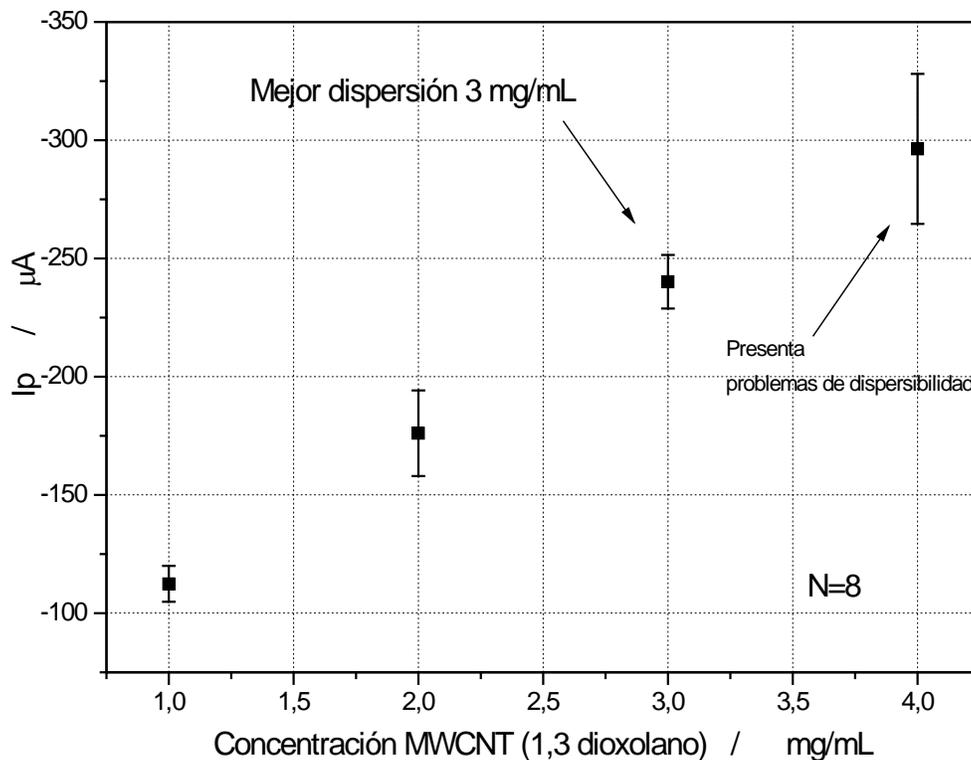


Fig. 9. Efecto de la concentración de la dispersión de nanotubos sobre la respuesta electroquímica del electrodo.

4.2.4 Optimización del tiempo de acumulación.

Otro de los factores que afectan la intensidad de la señal electroquímica de un compuesto en los electrodos modificados es el tiempo de acumulación (t_{acum}). Corresponde al tiempo en el que el electrodo permanece sumergido en una solución de nitrocompuesto con agitación. Durante este período la superficie del electrodo actúa como adsorbente para el o los compuestos en la celda de trabajo. A mayor tiempo de acumulación, mayor cantidad de compuesto se fija en el electrodo y más intensa es la corriente obtenida en el voltamograma. El tiempo de acumulación es importante cuando la acumulación de los compuestos en los electrodos se hace

desde una solución acuosa y con agitación. Esta metodología es necesaria debido a que los nitrocompuestos son poco solubles, y las soluciones de trabajo están a muy bajas concentraciones. Esta es una diferencia importante con las metodologías en que compuestos muy poco solubles, son necesariamente disueltos en solventes orgánicos que pueden afectar la adherencia de los nanotubos al electrodo. En estos casos el tiempo de acumulación no supera algunos segundos y el disolvente orgánico es inmediatamente arrastrado con agua.

Se estudió la dependencia del tiempo de acumulación de nitrocompuestos sobre un electrodo modificado con nanotubos de carbono.

Procedimiento optimizado: Los electrodos modificados con nanotubos de carbono ($3\text{mg}_{\text{NTC}}/\text{mL}_{\text{diox}}$) fueron sumergidos en solución de Nitrendipino $0,05\text{ mM}$, con agitación (250 rpm), en tampón Britton –Robinson $\text{pH} = 2$. Las mediciones se realizaron en triplicado, con un solo electrodo durante el experimento. Después de cada medición, el electrodo fue lavado con 1 mL de solvente para remover los derivados del compuesto adsorbido y luego sumergido en la celda de trabajo para una nueva acumulación. En el proceso de lavado no se observó el desprendimiento de los nanotubos de carbono del electrodo.

En la Fig. 10 se observa el efecto del tiempo de acumulación sobre la corriente de pico catódica (I_{pc}) de Nitrendipino $0,05\text{ mM}$ $\text{pH} 2$. La corriente de pico aumenta rápidamente durante los primeros minutos de acumulación, posteriormente a los 5 min . la tasa de aumento de la corriente disminuye, indicando una disminución en superficie disponible en el electrodo. La utilización de tiempos de acumulación muy largos hace poco viable experimentos con medidas repetitivas. Por otra parte, los

tiempos de acumulación muy cortos originan corrientes de pico muy bajas. El tiempo de acumulación óptimo se fija en 4 min. que corresponde al 75 % de la corriente que se obtiene entre 8 y 10 min. de acumulación.

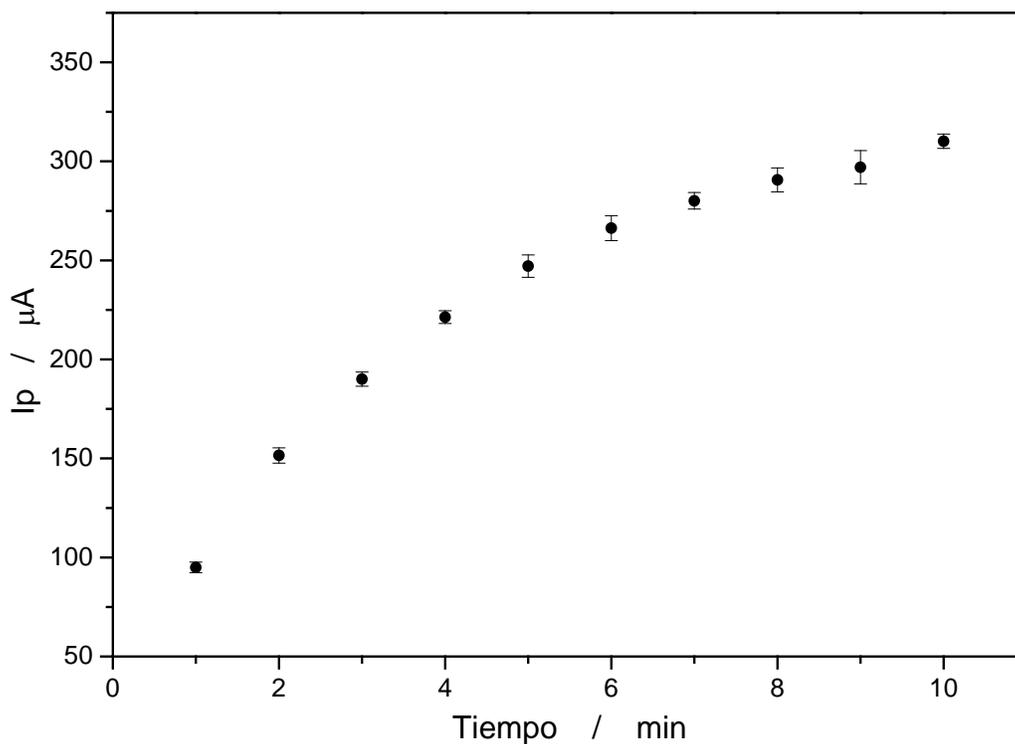


Fig. 10 Efecto del tiempo de acumulación en la corriente de pico del electrodo modificado con NTDP, en tampón Britton-Robinson, pH 2.

Las dispersiones de nanotubos de carbono con 1,3-dioxolano permiten generar electrodos, que a diferencia de los preparados con dispersiones hechas en agua u otros dispersantes, se pueden someter a un proceso de remoción de los compuestos encapsulados en el electrodo; este proceso de lavado se puede hacer con algunos disolventes orgánicos, sin perder la capa de nanotubos depositada en el electrodo de carbono vítreo. Esta característica permite la reutilización constante del electrodo. Con este procedimiento, se eliminan compuestos de los electrodos

sin perder la superficie nano-estructurada que lo caracteriza, con la ventaja de no tener que preparar un nuevo electrodo para cada medición. Se evita el riesgo de obtener diferentes superficies activas que se obtienen en la preparación de múltiples electrodos.

Se ensayaron muchos procedimientos para optimizar la regeneración de un electrodo modificado que permita múltiples medidas. Se utilizaron diferentes solventes hasta obtener la metodología que se detalla a continuación.

Procedimiento optimizado de regeneración de un electrodo modificado:

1. El electrodo es lavado con 1 mL de DMF.
2. Luego es lavado con 1 mL de acetonitrilo para remover el DMF del electrodo.
3. El electrodo es lavado con 1 mL de Etanol.
4. Finalmente el electrodo es lavado con abundante solución tampón.

La inmersión del electrodo en el solvente de lavado, se realiza por unos diez segundos con agitación en cada solvente. Después de este procedimiento el electrodo se puede reutilizar. (Esquema Fig. 11). Para evitar el desprendimiento de los nanotubos de carbono del electrodo, el proceso de lavado con solventes se realiza en períodos de tiempos cortos de 10 segundos.

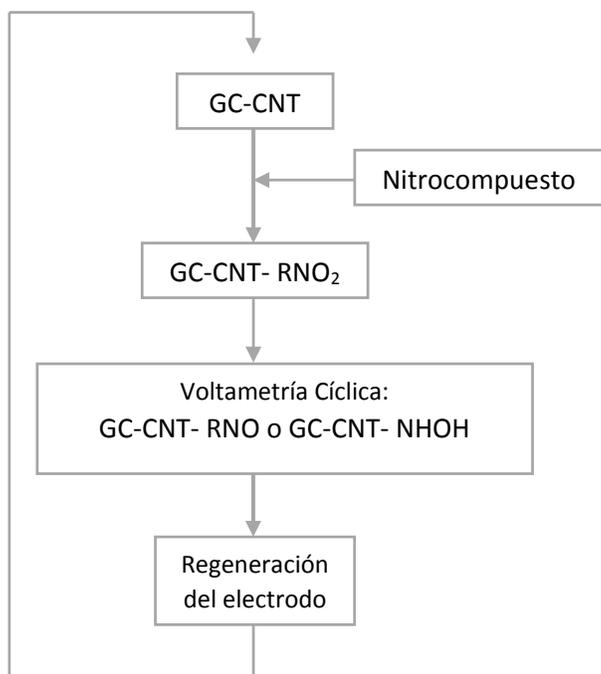


Fig. 11. Esquema de medición y regeneración de un electrodo modificado.

4.3 Estudio de Repetibilidad.

Se evaluó la respuesta electroquímica de un solo electrodo sometido a varias mediciones del mismo compuesto, en la misma celda y el mismo día. Se utilizó la señal de reducción del grupo nitro de uno de los nitrocompuestos. (ec. 1) y un solo electrodo modificado con nanotubos de carbono para todo el experimento. Debido a la adsorción del compuesto, en cada medición se regeneró el electrodo con la metodología ya descrita.

Se utilizó disolución de Nitrendipino 0,05 mM, pH 2 en tampón Britton-Robinson, con tiempo de acumulación de 4 min. En la Fig. 12 se muestran los valores de corriente obtenidos con voltamperometría de pulso diferencial. Para el total de las mediciones se obtuvo un coeficiente de variación de 9,5%.

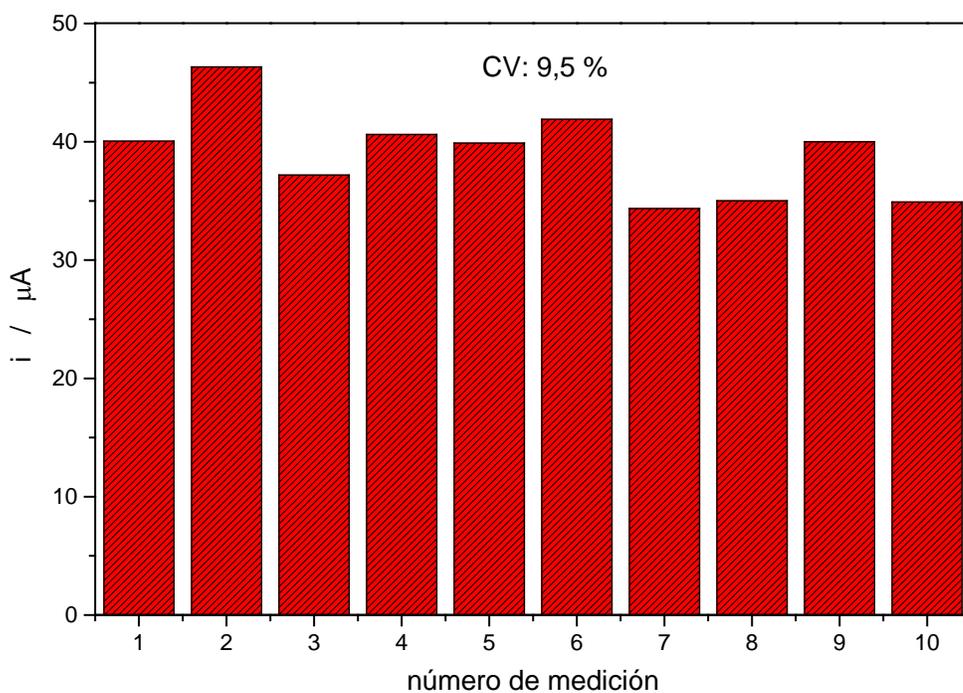


Fig. 12 Estudio de repetibilidad. Nitrendipino 0,05 mM. Tiempo de acumulación: 1 min. Tampón Britton-Robinson, pH 2.

4.4 Estudios de superficie.

4.4.1 Microscopia de barrido electrónico (SEM).

Las mediciones se realizaron en equipos de barrido electrónico Carl Zeiss EvoR M.A y Inspect Scanning Electron Microscope F50.

Un electrodo de carbono vítreo normal no se puede montar en un equipo de estas características (longitud promedio de un electrodo: 7 cm.). Para la medición de la capa de nanotubos, se utilizaron soportes de carbono vítreo de 3 y 12,7 mm de diámetro y 2 mm. de espesor (el diámetro de la zona de carbono en un electrodo común es de 3 mm). Los nanotubos de carbono se depositaron sobre estos soportes con la misma metodología con la que se prepara un electrodo modificado.

En las Fig. 13, se comparan imágenes SEM a 100X y 1000X respectivamente, de dos electrodos modificados con nanotubos de carbono, ambos preparados con dispersiones de nanotubos en 1,3-dioxolano. La imagen A corresponde a un electrodo sin nitrocompuesto. La imagen B corresponde a un electrodo en el que se acumuló nitrendipino por 4 min.

Los nanotubos de carbono son estructuras bien definidas con contornos relativamente uniformes. Un conjunto de nanotubos de carbono, como los que se encuentran en la superficie de un electrodo modificado, forman una estructura de nanotubos desordenada y aleatoria, con intersticios entre los nanotubos, generando una nano-estructura con forma de esponja o red tridimensional (Fig. 14).

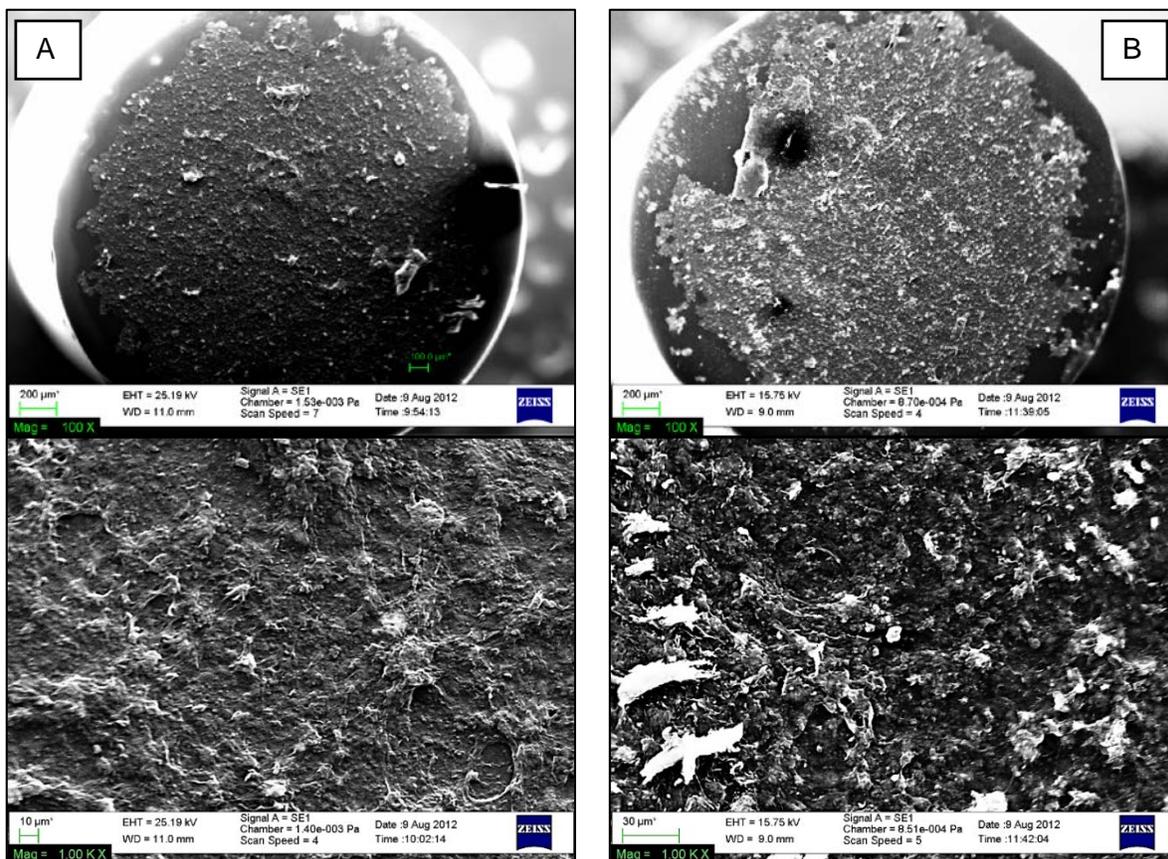


Fig. 13. Imágenes SEM 1000x de la superficie formada con nanotubos de carbono sobre electrodos de carbono vítreo. A. Sin nitrocompuesto. B. Con nitrocompuesto.

Esta nano-estructura depende de la calidad de la dispersión de nanotubos depositada sobre el electrodo. Durante la preparación de dispersiones de nanotubos de carbono, se forman manojos o agregados,¹¹⁴⁻¹¹⁶ que no se separan y que se mantienen hasta la evaporación del solvente en la formación del electrodo modificado. Los intersticios que se forman por los agregados de nanotubos pueden encapsular compuestos en toda la extensión de la nano-estructura que forma el electrodo. Al comparar electrodos con y sin nitrocompuesto, sometidos al mismo tratamiento de agitación, se observa que no hay diferencias en la estructura de los electrodos que se puedan atribuir a agregados de nitrocompuestos. Estos podrían encontrarse encapsulados entre los intersticios de los nanotubos.

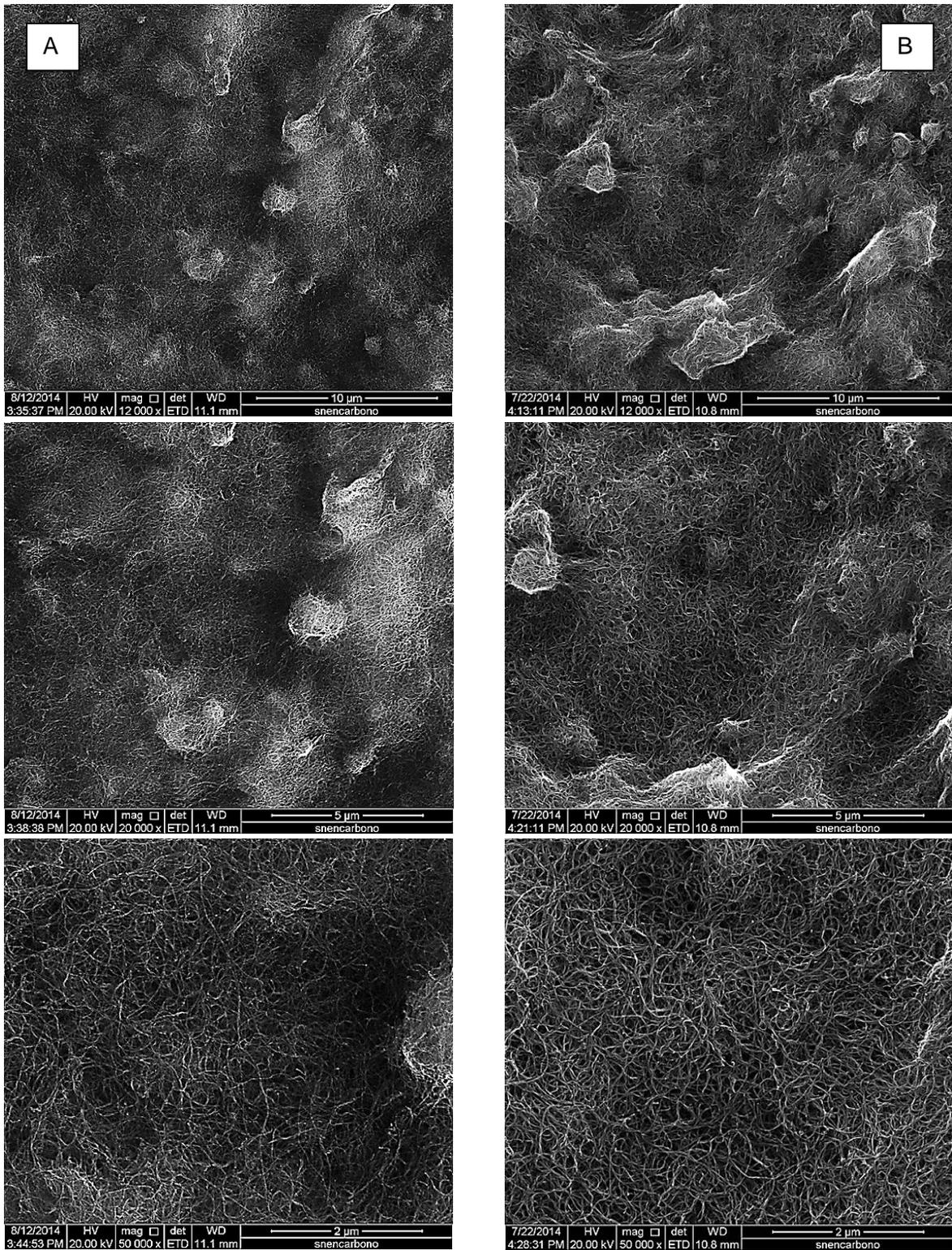


Fig. 14. Imágenes SEM de la superficie de discos modificados con NTC. Serie A. Sin nitrocompuesto. Serie B. Con nitrocompuesto. Magnificaciones: Arriba: 12000x; centro: 20000x; abajo: 50000x.

4.4.2 Espectroscopía Raman.

Se utilizó espectroscopía Raman como herramienta adicional para determinar la presencia de los nitrocompuestos que son encapsulados en los electrodos modificados.

En muestras de nanotubos de carbono de multipared, se espera la aparición de la banda D, banda de desorden, entre 1330 y 1360 cm^{-1} , y la banda G, o banda de modo tangencial, cerca de 1580 cm^{-1} , que corresponde al estiramiento del enlace C-C.^{117,118}

En la Fig. 15, se comparan las señales Raman correspondientes a las bandas D y G (1350 cm^{-1} y 1580 cm^{-1}) que proporcionan información sobre la pureza y grado de funcionalización en nanotubos de carbono. Muchos autores utilizan la razón de intensidad entre estas dos bandas como indicador de la cantidad de defectos estructurales en los nanotubos debido a la adición de moléculas o grupos funcionales a la pared de los nanotubos.¹¹⁹⁻¹²⁴ Las mediciones Raman se realizaron con tres electrodos diferentes: -un electrodo de carbono vítreo (GC), -un electrodo de carbono vítreo con nitrendipino en la superficie (GC-NTDP), -un electrodo de carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono (GC-NTC) y -un electrodo de carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono y nitrocompuesto (GC-NTC-NTDP). Los electrodos modificados con nitrendipino se modificaron con soluciones de concentración $0,5\text{ mM}$. La modificación se realizó con el mismo procedimiento utilizado para mediciones electroquímicas. Los espectros para un electrodo de carbono vítreo con y sin nitrendipino son muy similares; lo mismo se observa en los

espectros Raman de un electrodo modificado con nanotubos con y sin encapsulamiento de nitrendipino. Esta similitud se refleja en la Tabla 2, en la cual están calculadas las razones entre las intensidades de las bandas G y D. No es posible determinar la presencia del compuesto en los electrodos. Este comportamiento se observó con otros compuestos encapsulados en electrodos modificados. El uso de la razón de intensidad entre las bandas G y D, solo nos permite diferenciar entre un electrodo modificado con nanotubos de carbono y uno sin modificar. Debido a que la película de nanotubos de carbono sobre el electrodo de carbono vítreo es una película porosa, los compuestos se encuentran principalmente en su interior, y no se obtienen señales que muestren su presencia en la superficie de la película porosa.

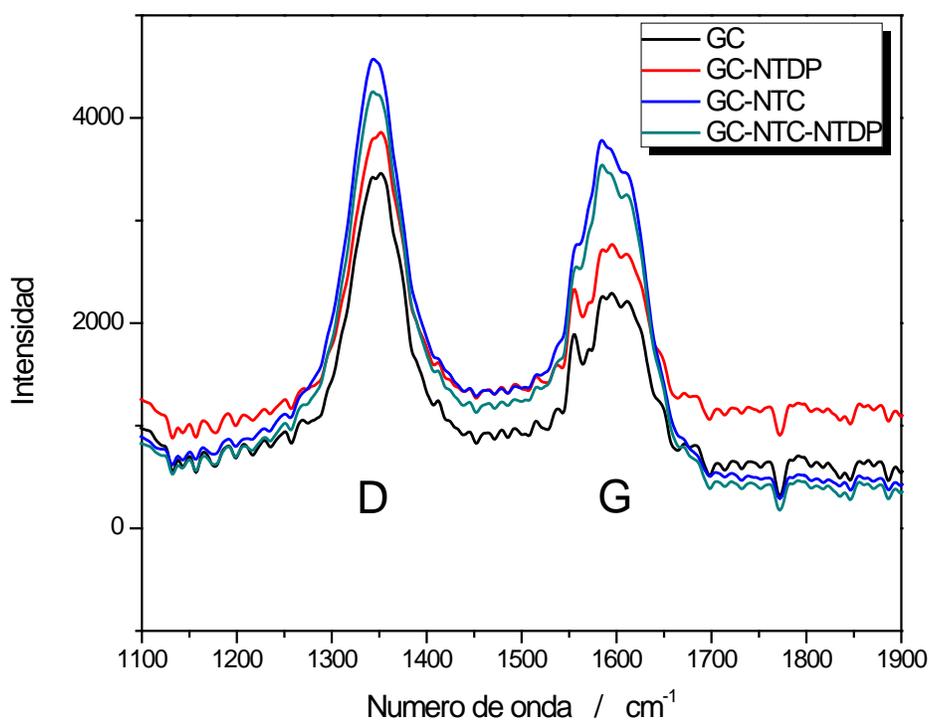


Fig. 15. En negro, (- GC) electrodo de carbono vítreo. En rojo (-GC-NTDP) electrodo de carbono vítreo modificado con nitrendipino. En azul (-GC-NTC) electrodo de carbono vítreo modificado con nanotubos de carbono. En verde (-GC-NTC-NTDP) electrodo modificado con nanotubos de carbono y nitrendipino.

Tabla 2. Razón de intensidad entre las señales Raman G y D para electrodos modificados con nitrocompuestos.

Electrodo	G/D
GC	0,64
GC-NTDP	0,57
GC-NTC	0,83
GC-NTC-NTDP	0,81

4.4.3 Determinación de la superficie activa de los electrodos.

Se determinó la superficie activa de un electrodo modificado con nanotubos de carbono por voltamperometría cíclica. Se midió el área de la señal de reducción del grupo nitro correspondiente a nitrendipino (NTDP), nisoldipino (NSDP), furnidipino (FNDP) y nifedipino (NFDP) (Fig. 16). Los electrodos se modificaron con 4 min. de acumulación en una celda con nitrocompuesto (0,1 mM, a pH = 2, en tampón Britton – Robinson). Todas las mediciones voltamétricas se realizaron en triplicado en una celda de trabajo sin nitrocompuesto y solo con tampón Britton Robinson.

Los electrodos fueron modificados con nanotubos de carbono multipared a partir de una dispersión 3 mg_{NTC}/mL_{1,3-dioxolano}.

El recubrimiento superficial de compuesto sobre el electrodo se calculó a partir de la siguiente ecuación.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (3)$$

Donde:

Q : carga que corresponde a la integración del área bajo la señal de reducción del grupo nitro de cada molécula. No se considera la corriente capacitiva.

n : número de electrones intercambiados en la reacción de reducción.

F : constante de Faraday.

A : área geométrica del electrodo de carbono vítreo (0,07 cm²).

A partir de la ecuación, se obtiene el recubrimiento superficial de compuesto en el electrodo de carbono vítreo.¹²⁵⁻¹²⁸ Como el recubrimiento por unidad de superficie es igual en el electrodo modificado con nanotubos de carbono, se puede usar la misma expresión para calcular el área adsorbida en los electrodos modificados.

$$A = \frac{Q}{n F \Gamma} \quad (4)$$

En la Tabla 3, se muestran los resultados obtenidos en el cálculo del área activa del electrodo.

El orden de adsorción de los compuestos en electrodos modificados y sin modificar fue furnidipino con mayor adsorción, luego nisoldipino, nifedipino y finalmente nitrendipino (FNDP > NSDP > NFDP > NTDP). En la Tabla 3, se resumen los resultados de recubrimiento en mol/cm² en electrodos con y sin nanotubos de carbono. La adsorción depende del área superficial disponible del electrodo, se observa que se obtuvo mayor adsorción en electrodos modificados con nanotubos de carbono que en electrodos de carbono vítreo, con una diferencia de hasta dos órdenes de magnitud. En la Fig. 16, se muestran los gráficos comparativos de las voltametrías cíclicas.

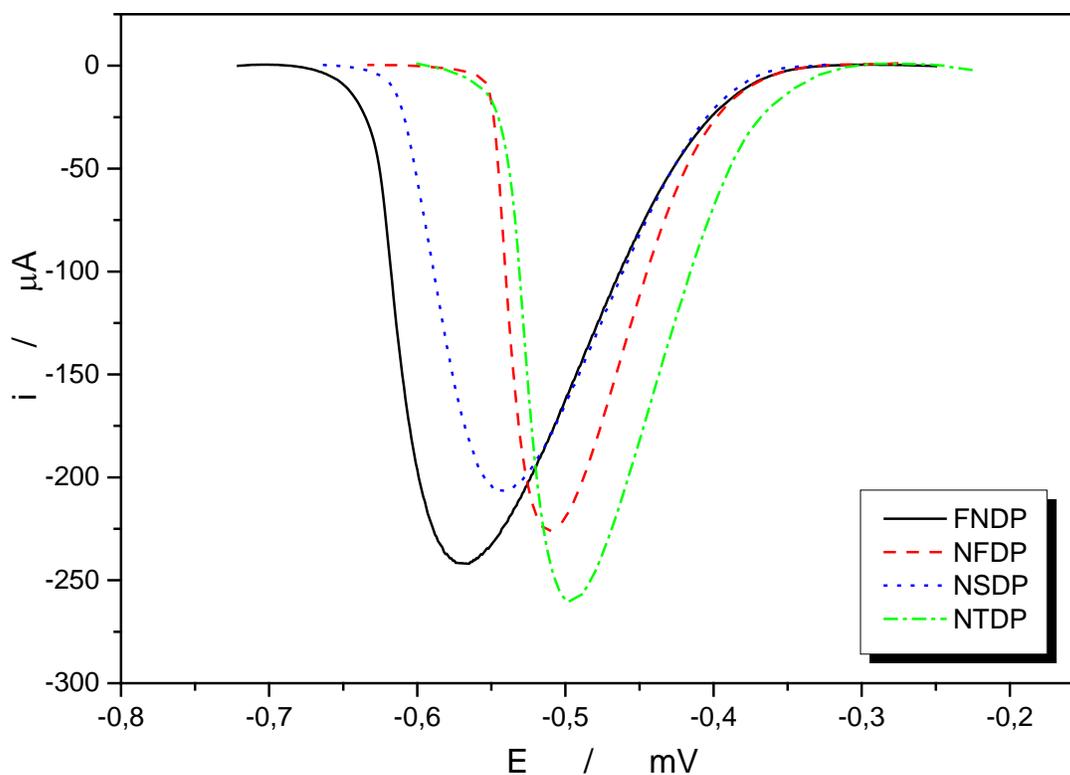


Fig. 16. Voltamperometría lineal. Señal de reducción de nitrocompuestos en la superficie de los electrodos.

Tabla 3. Recubrimiento de los electrodos y área superficial.

	Γ_{FNDP} (mol/cm ²)	Γ_{NSDP} (mol/cm ²)	Γ_{NFDp} (mol/cm ²)	Γ_{NTDP} (mol/cm ²)
GC	$1,20 \cdot 10^{-11}$ $\pm 4,78 \cdot 10^{-12}$	$6,57 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,97 \cdot 10^{-12}$	$4,87 \cdot 10^{-12}$ $\pm 3,17 \cdot 10^{-13}$	$4,80 \cdot 10^{-12}$ $\pm 1,74 \cdot 10^{-13}$
GC-MWCNT	$1,37 \cdot 10^{-9}$ $\pm 1,19 \cdot 10^{-10}$	$1,06 \cdot 10^{-9}$ $\pm 1,02 \cdot 10^{-10}$	$7,86 \cdot 10^{-10}$ $\pm 7,83 \cdot 10^{-11}$	$5,92 \cdot 10^{-10}$ $\pm 4,25 \cdot 10^{-11}$
Adsorción	FNDP > NSDP > NFDp > NTDP			
	FNDP (cm ²)	NSDP (cm ²)	NFDp (cm ²)	NTDP (cm ²)
Área Activa GC-MWCNT	$10,80 \pm 1,1 \cdot 10^{-5}$	$11,29 \pm 4,8 \cdot 10^{-6}$	$11,31 \pm 1,2 \cdot 10^{-5}$	$8,50 \pm 3,1 \cdot 10^{-5}$

Las diferencias en el grado de adsorción de los compuestos estudiados, están relacionadas con los sustituyentes en la posición 3 de las dihidropiridinas. El sustituyente 2-tetrahidrofuranyl-3-carboxilato del furnidipino y el sustituyente 3-isobutil carboxilato del nisoldipino aumentaron la adsorción de los compuestos a los nanotubos. El aumento en la adsorción de furnidipino sobre los otros compuestos puede deberse al largo de la cadena del sustituyente y a la presencia del anillo heterocíclico de éste.

Se concluye de la Fig. 16, que el orden de mayor a menor encapsulamiento de los compuestos en el electrodo, correlaciona con el valor de sus potenciales de reducción: a mayor adsorción, mayor el potencial de pico catódico, a menor adsorción, menor potencial de pico catódico.

La interacción adsortiva entre nanotubos de carbono y compuestos aromáticos, como los nitrocompuestos estudiados, está influenciada por interacciones π - π . La presencia del anillo dihidropiridinico provoca un aumento en la interacción adsortiva con los nanotubos.

4.5 Procedimiento electroquímico de modificación de electrodos con nitrocompuestos.

Uno de los resultados más relevantes de esta tesis es que con un adecuado procedimiento electroquímico de modificación aplicado en el electrodo podemos variar su funcionalización.

En esta investigación se utilizaron cuatro procedimientos generales para modificar electrodos con nanotubos y nitrocompuestos. Además esta metodología permite evaluar de manera rápida el comportamiento adsorptivo de los nitrocompuestos estudiados

4.5.1 Procedimientos para modificar electrodos:

La siguiente nomenclatura se aplica a los experimentos de voltametría cíclica para definir la ventana de potencial, según los diferentes procedimientos para modificar electrodos:

- E_i : potencial inicial
- E_L : potencial más bajo.
- E_H : potencial más alto.
- E_F : potencial final.

Procedimiento A:

Un electrodo modificado con nanotubos de carbono es sumergido en solución de NTDP 0,1 mM en tampón Britton – Robinson pH 2. Según los siguientes pasos.

Fig. 17.

Paso 1: 4 min. de acumulación.

Paso 2: voltametría cíclica aplicando los siguientes parámetros:

$E_i = 0$ (V).

$E_L = -0,7$ (V).

$E_H = +0,6$ (V). Dirección de barrido: negativo. 3 barridos.

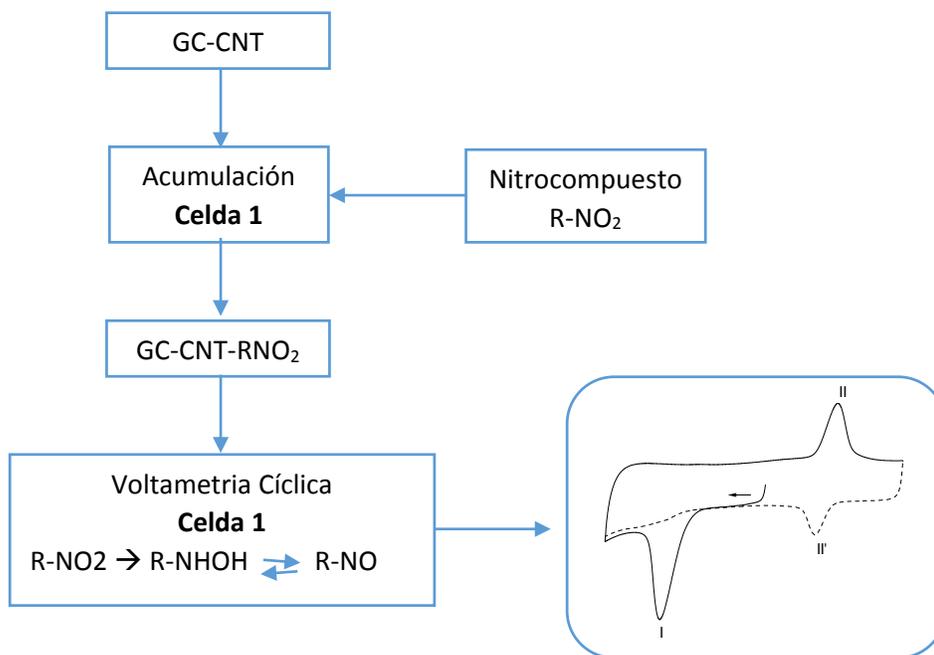


Fig. 17. Esquema que ilustra el procedimiento A de modificación electroquímica.

En el experimento ciclo-voltamperométrico utilizando el procedimiento A con electrodos modificados con nanotubos de carbono y Nitrendipino (Fig. 18), se observan los barridos catódico y anódico característicos de un nitrocompuesto (descritos por ec. 1 y 2 sec. 4.1). En $E_{pc} = -0.46$ V se observa la señal catódica del grupo nitro (I) correspondiente a un proceso irreversible de 4 protones y 4 electrones. En el barrido de oxidación se observa la señal anódica reversible (II) correspondiente al derivado nitroso, $E_{pa} = 0,32$ V y su correspondiente señal catódica (II') en $E_{pc} = 0,2$ V. En el segundo barrido catódico (línea segmentada) no se observa la señal de reducción (I) con el electrodo sumergido en la celda con nitrendipino. Este comportamiento confirma el encapsulamiento o retención del nitrocompuesto en el electrodo, saturando la superficie activa con los derivados nitroso/hidroxilamina e impidiendo la reducción de nitrendipino desde la solución.

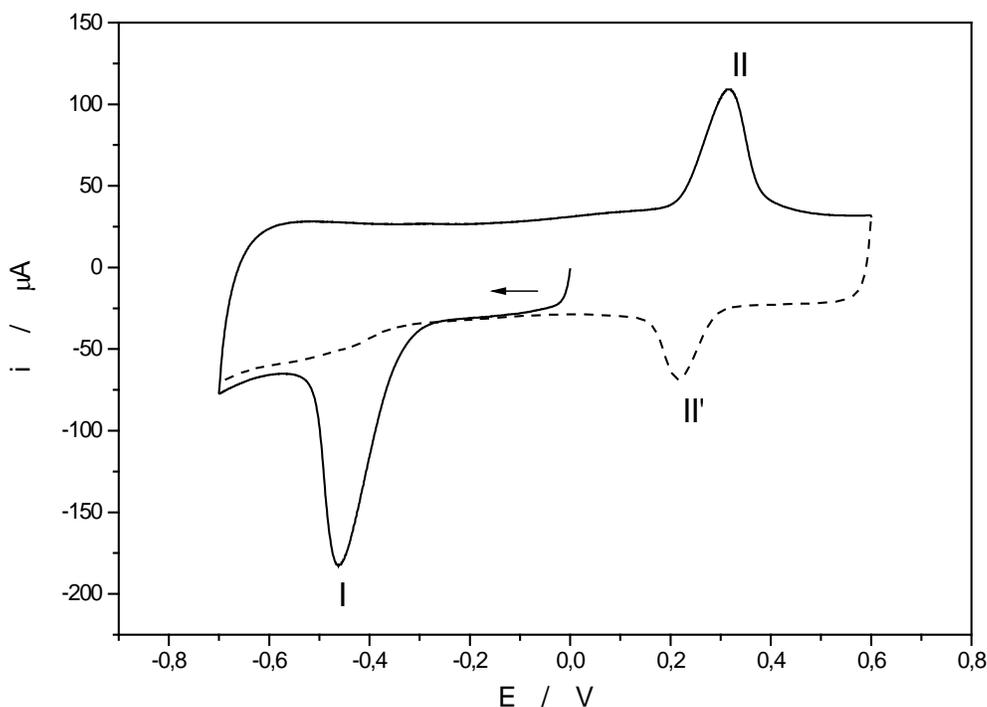


Fig. 18. Electrodo modificado con NTC en presencia de nitrendipino, metodología A.

Procedimiento B:

Un electrodo modificado con nanotubos de carbono es sumergido en una celda con solución NTDP 0,1 mM en tampón Britton – Robinson pH 2. La voltametría cíclica se realiza en una celda sin nitrocompuesto. Esquema Fig. 19.

Paso 1: 4 min. de acumulación de nitrocompuesto.

Paso 2: Lavado del electrodo con tampón para remover solución de NTDP, e inmersión del electrodo lavado en una segunda celda que contiene solo tampón.

Paso 3: voltametría cíclica aplicando los siguientes parámetros:

$$E_i = 0 \text{ (V)}.$$

$$E_L = -0,7 \text{ (V)}.$$

$$E_H = +0,6 \text{ (V)}. \text{ Dirección de barrido: negativo. Varios ciclos.}$$

El mismo comportamiento electroquímico observado con la metodología A se observa utilizando la metodología B, donde el experimento se realiza en dos pasos. Acumulando nitrendipino en una celda y haciendo los barridos electroquímicos en otra celda solo con solución de tampón sin nitrocompuesto (Fig. 20). Con barridos de oxidación y reducción consecutivos no se obtiene la señal de reducción (I), correspondiente al grupo nitro, pero se mantienen en el electrodo las señales (II) y (II') correspondientes a los derivados nitroso-hidroxilamina de nitrendipino.

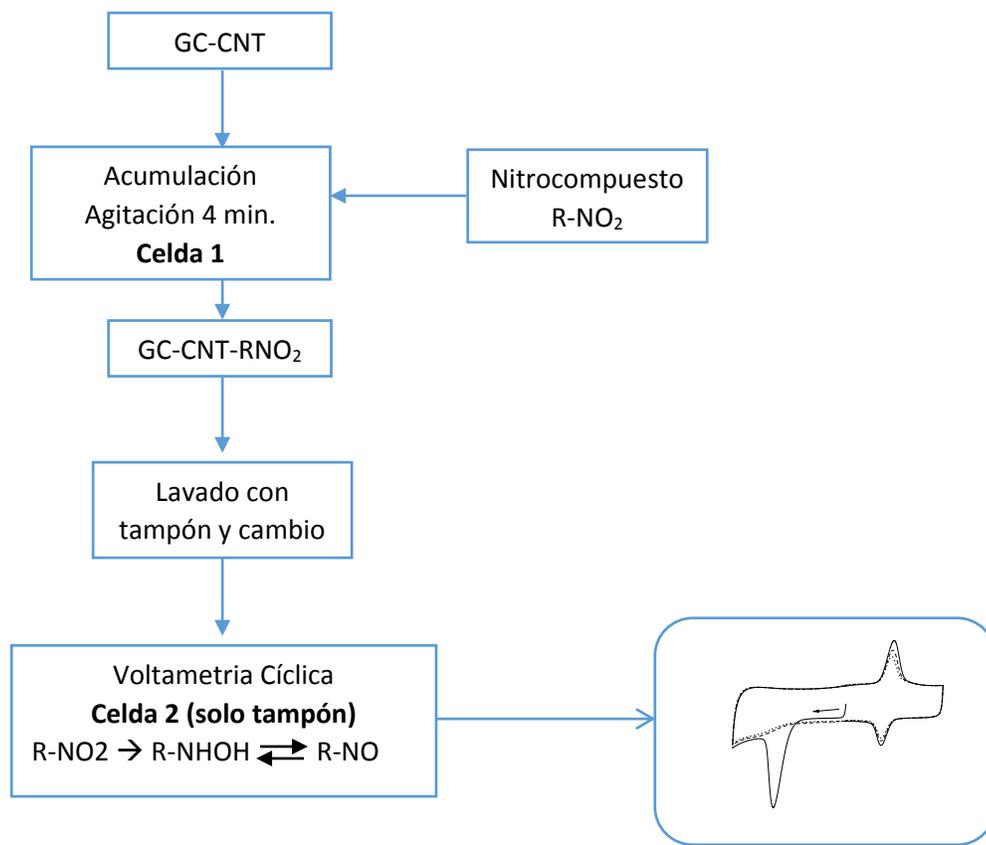


Fig. 19. Esquema de modificación electroquímica de electrodos, procedimiento B.

Este comportamiento demuestra que estas especies electrogeneradas están encapsuladas y se mantienen en los nanotubos que conforman el electrodo. Este comportamiento también se observa si la inmersión del electrodo se hace primero por algunos segundos en una disolución del nitrocompuesto en algún solvente orgánico. Posteriormente a un lavado, la voltametría se realiza en una celda electroquímica con tampón, según el esquema del procedimiento B. Esta variación es válida para los procedimientos C y D, reemplazando el paso de acumulación de 4 min.

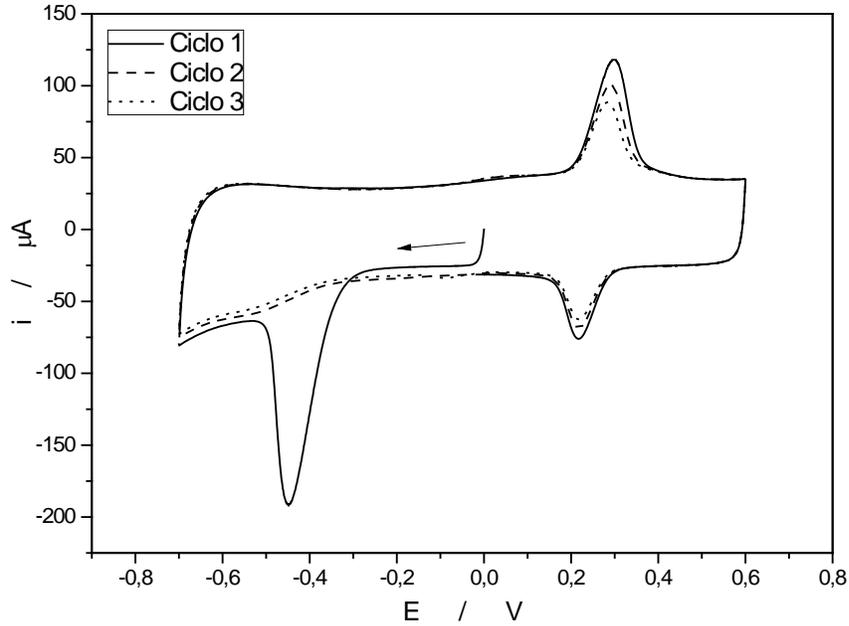


Fig. 20. Reducción de nitrendipino, se utiliza una celda sin nitrocompuesto. Metodología B.

El encapsulamiento de nitrocompuestos en los electrodos se produce sin reducción previa, solo es necesario introducir el electrodo y acumular durante 4 min. (o alternativamente una inmersión de algunos segundos en disolución orgánica de nitrocompuesto). Las corrientes de pico catódicas y anódicas de las señales de las Fig. 18 y 20 son similares, lo que muestra una fuerte inmovilización del nitrocompuesto al electrodo.

El mismo experimento se llevó a cabo con diferentes electrodos utilizando las metodologías C y D, que consisten básicamente en la acumulación y reducción de nitrocompuestos a sus derivados nitroso – hidroxilamina en una celda, para su posterior medición en una segunda celda sin nitrocompuesto; Esta metodología tiene como objetivo evaluar si hubo encapsulamiento de los derivados nitroso o hidroxilamina en el electrodo.

Procedimiento C:

Un electrodo modificado con nanotubos de carbono es sumergido en una celda con solución NTDP 0,1 mM en solución amortiguadora Britton – Robinson pH 2. Esquema del procedimiento en Fig. 21.

Paso 1: Potencial constante a -0,7 (V) por 30 (seg.).

Paso 2: Voltametría cíclica con los siguientes parámetros:

$$E_i = 0,0 \text{ (V)}.$$

$$E_L = 0,0 \text{ (V)}.$$

$$E_H = +0,6 \text{ (V)}.$$

$$E_F = 0,0 \text{ (V)}.$$

Dirección de barrido: positivo.

Paso 3: Lavado del electrodo con solución tampón para remover solución de NTDP, e inmersión del electrodo lavado en una segunda celda que contiene solo tampón.

Paso 4: voltametría cíclica aplicando los siguientes parámetros:

$$E_i = 0,0 \text{ (V)}.$$

$$E_L = 0,0 \text{ (V)}.$$

$$E_H = +0,6 \text{ (V)}.$$

Dirección de barrido: positivo. (barrido anódico)

Procedimiento D:

Un electrodo modificado con nanotubos de carbono es sumergido en una celda con solución NTDP 0,1 mM en tampón Britton – Robinson pH 2. Esquema del procedimiento en Fig. 21.

Paso 1: Potencial constante a -0,7 (V) por 30 (seg.).

Paso 2: Voltametría cíclica con los siguientes parámetros:

$$E_i = 0,0 \text{ (V)}.$$

$$E_L = -0,7 \text{ (V)}.$$

$$E_H = +0,6 \text{ (V)}.$$

Dirección de barrido: negativo.

Paso 3: Lavado del electrodo con solución tampón para remover solución de NTDP, e inmersión del electrodo lavado en una segunda celda que contiene solo tampón.

Paso 4: voltametría cíclica aplicando los siguientes parámetros:

$$E_i = +0,6 \text{ (V)}.$$

$$E_L = 0 \text{ (V)}.$$

$$E_H = +0,6 \text{ (V)}. \text{ Dirección de barrido: negativo. (barrido catódico).}$$

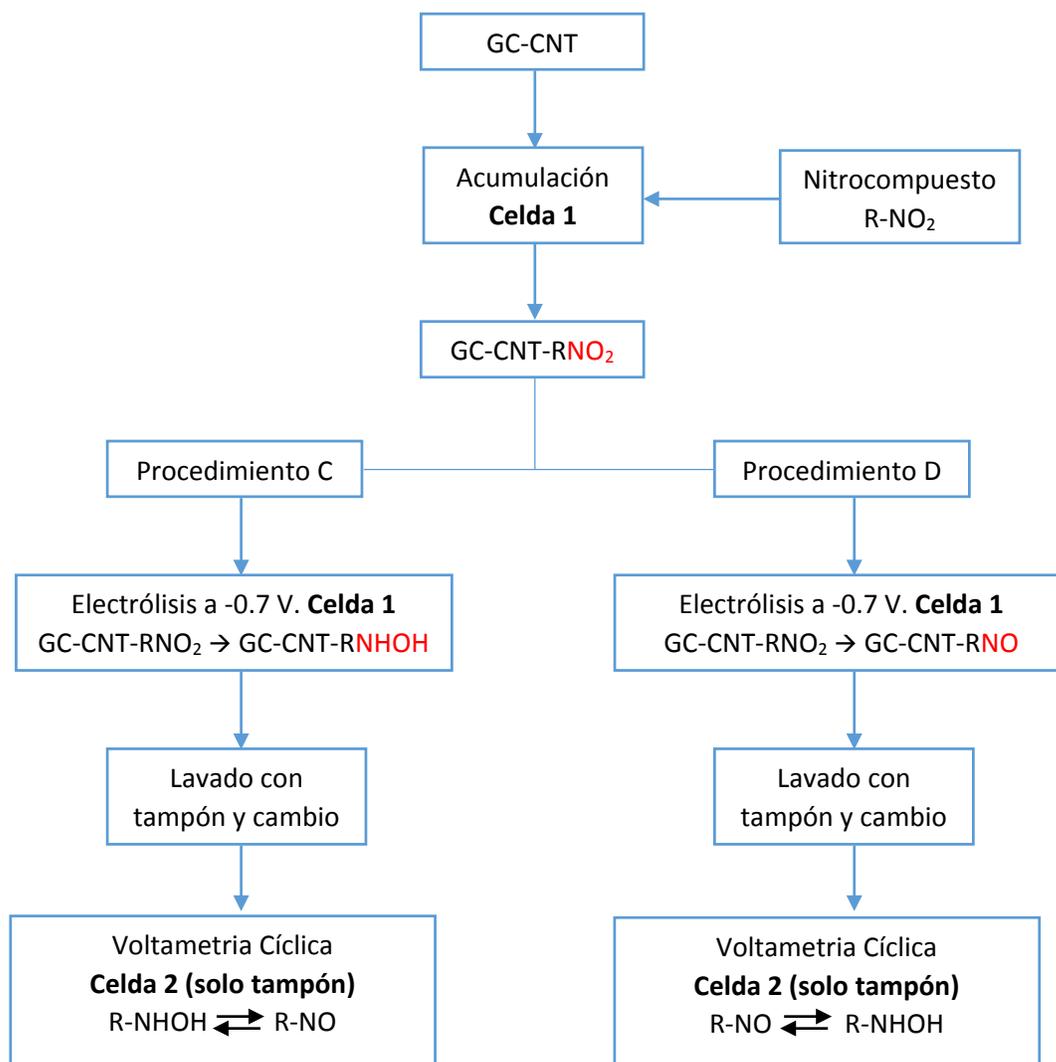


Fig. 21. Esquema de modificación electroquímica de electrodos. Procedimiento C y D.

En la metodología C se inicia con un barrido anódico, que permite obtener primero el derivado nitroso generando un electrodo modificado GC-NTC-RNO: se obtiene el voltamograma de la Fig. 22. (RNO, corresponde al grupo funcional en forma de nitroso). En la metodología D se aplica en el paso 4 un barrido catódico y se genera el derivado hidroxilamínico del nitrocompuesto; con esta metodología se obtiene un electrodo modificado GC-NTC-RNHOH. (Fig. 23). RNHOH corresponde a la forma hidroxilamínica en la que se encuentra el compuesto en el electrodo.

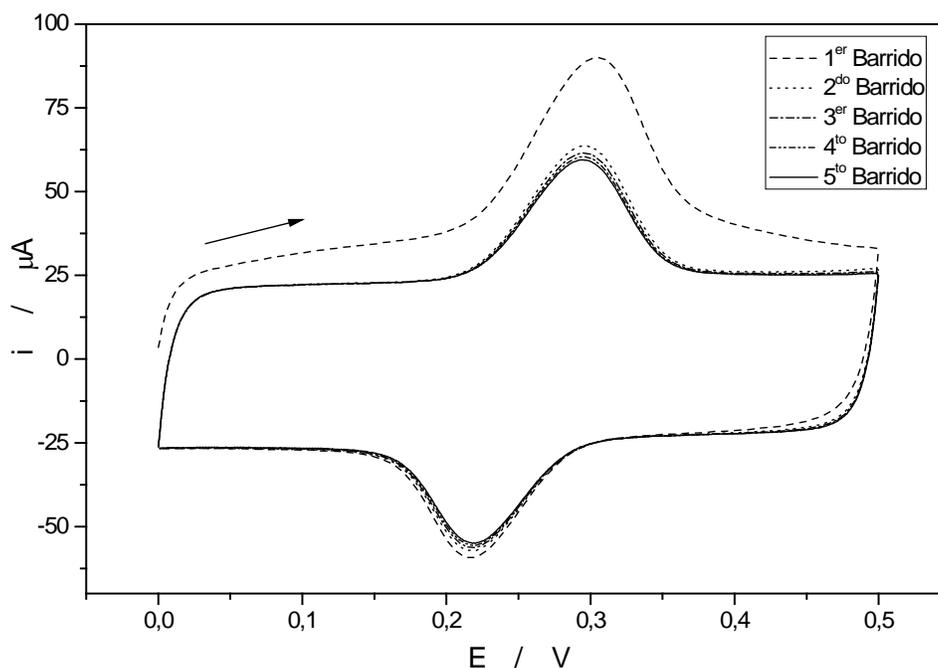


Fig. 22. Electrodo modificado con derivado nitroso/hidroxilamina de NTDP. Método C. E_i : 0 (V), $E_{c,a}$: 0,6 (V). Velocidad de barrido: 100 mV/s

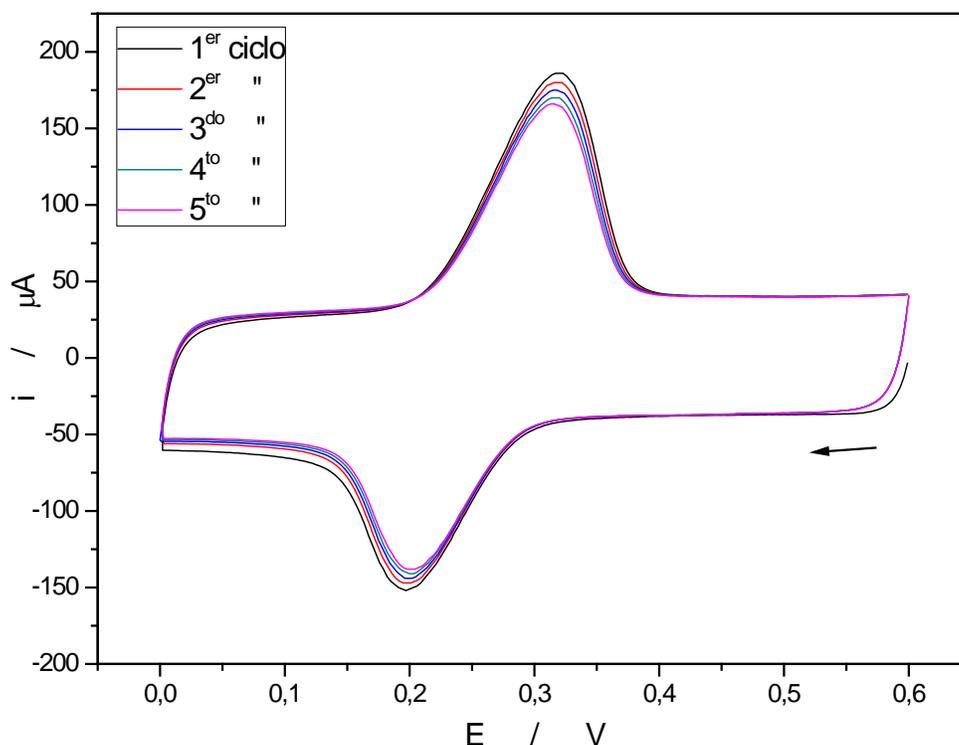


Fig. 23. Electrodo modificado con derivado nitroso/hidroxilamina de NTDP. Método D. E_i : 0 (V), $E_{c,a}$: 0,6 (V). Velocidad de barrido 100 mV/s.

En consecuencia, de acuerdo a los resultados anteriores y dependiendo del potencial aplicado se puede generar un electrodo modificado con un derivado nitroso, o un derivado de hidroxilamina seleccionando adecuadamente los potenciales aplicados. Además es posible intercambiar la funcionalización del compuesto en el electrodo aplicando un barrido catódico o anódico. Esto es posible debido a la fuerte encapsulación del compuesto en el electrodo, que se observa estable durante varios ciclos redox. (Fig. 22 y 23). En la Fig. 24 A, un electrodo generado con las condiciones del método C, muestra el resultado de 100 barridos consecutivos. Los múltiples barridos sobre el electrodo muestran que este par redox está fuertemente adsorbido y es estable en el electrodo. El gráfico en la Fig. 26 B,

se observa la dependencia de la corriente de pico (anódica y catódica) con el número de barridos, la disminución de la corriente es rápida en los primeros barridos, pero tiende a mantenerse constante al aumentar el número de barridos.

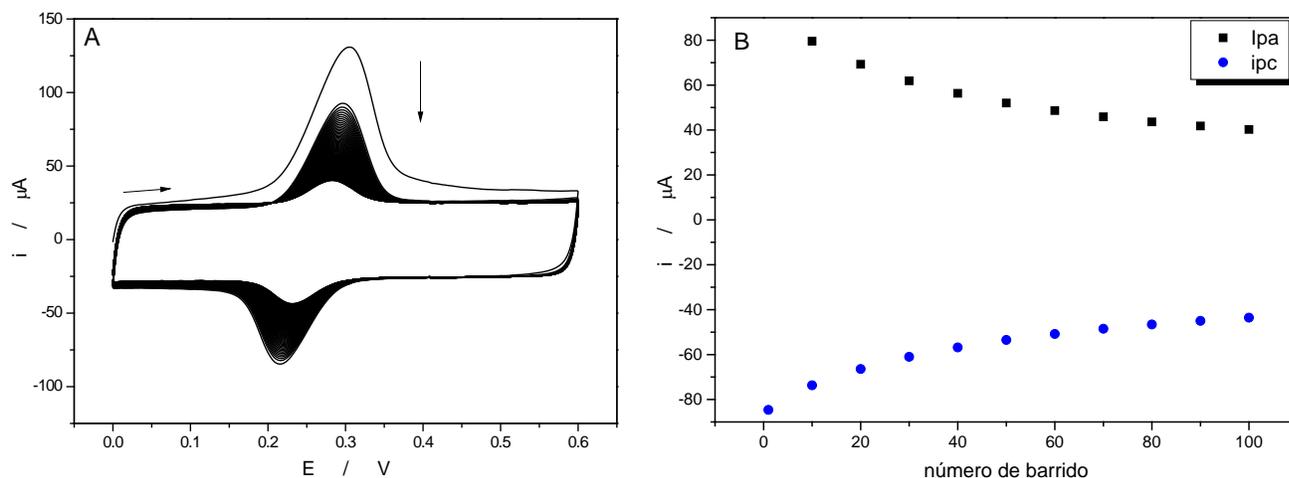


Fig. 24. A. Electrodo modificado con derivado nitroso (barrido de oxidación), derivado hidroxilamina (barrido de reducción), generado después de la reducción del grupo nitro. Se utiliza método "C". B. Valores de corriente de pico anódica y catódica del voltamograma "A", se muestra el valor de cada diez barridos.

En la superficie de los nanotubos de carbono están adsorbidos los nitrocompuestos aromáticos y sus derivados generados electroquímicamente. Sin embargo, este fenómeno no ocurre en la superficie del electrodo, sino en el interior de la nano-estructura porosa, formada por los nanotubos depositados en el electrodo de carbono vítreo. Por este motivo, para describir el estado de los nitrocompuestos aromáticos en el electrodo, se introduce el término "compuesto encapsulado", que está asociado a nanotubos de carbono, en vez del término adsorción que está asociado a una superficie.

La estabilidad de los derivados del nitrocompuesto encapsulados en la superficie del electrodo, se estudió también con voltametría cíclica, en tampón Britton-Robinson pH 2, con barridos de potencial cada 2 min durante 30 min. Se usó la metodología C, en una celda que contiene solo solución tampón, con el mismo electrodo en todas las mediciones sin sacarlo de la celda electroquímica. En la Fig. 25-A se observan los voltamogramas obtenidos cada 2 min.

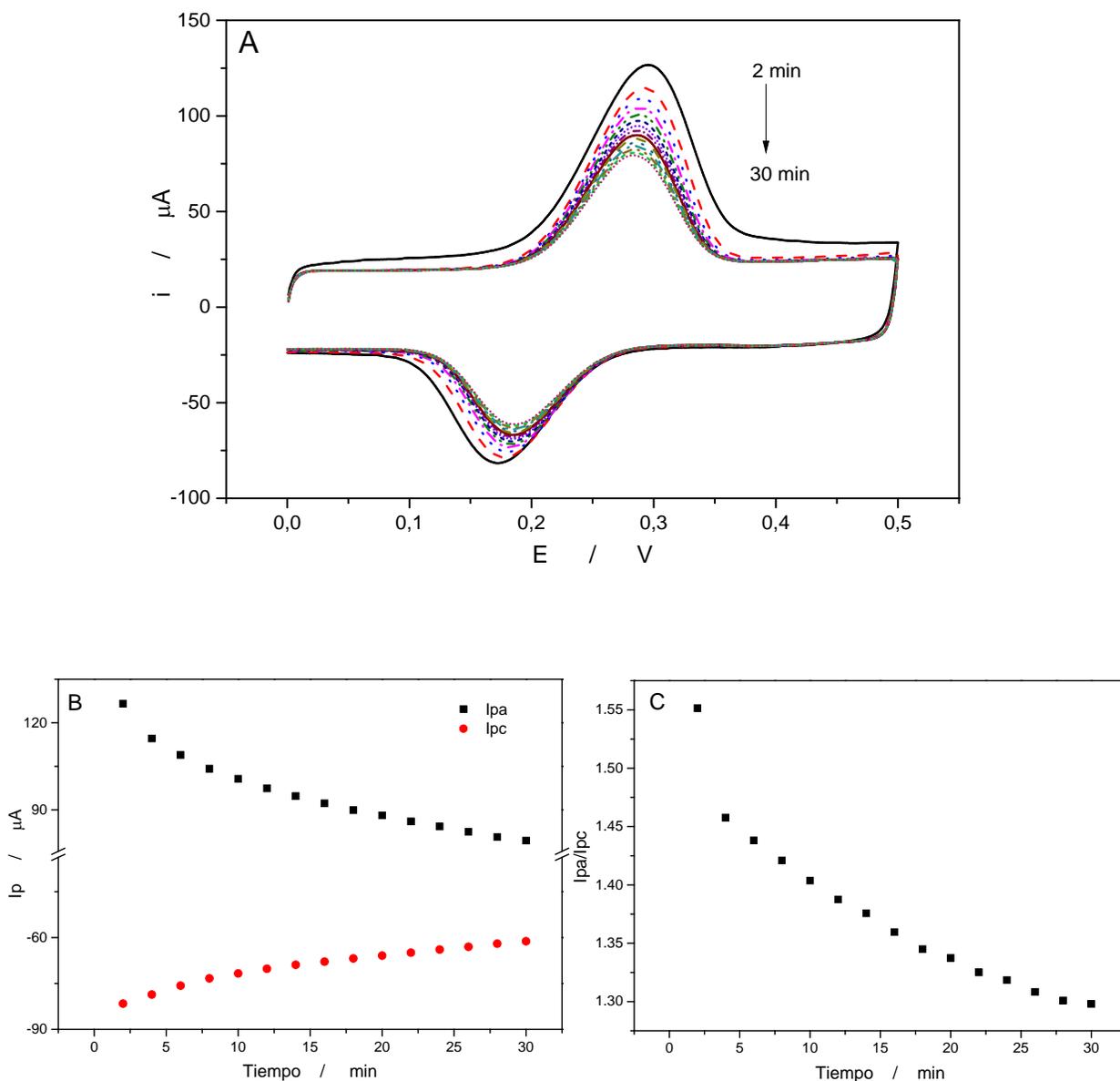


Fig. 25. A. Evolución de los derivados nitroso/hidroxilamina en el electrodo. B. Corriente de pico (anódica y catódica) vs tiempo. C. razón de corrientes I_{pa}/I_{pc} vs tiempo.

Durante todo el experimento el par redox se mantiene en el electrodo; las corrientes de pico anódicas y catódicas muestran una tasa de disminución rápida en los primeros 10 min del experimento y una tasa de disminución lenta a tiempos mayores. (Fig. 26 B). La señal de oxidación del par redox es siempre más alta en términos de corriente que la señal de reducción; este comportamiento se observa en el gráfico de razón de corrientes I_{pa}/I_{pc} versus tiempo (Fig. 26 C). En el gráfico, las razones de corriente son siempre mayores que uno, esto indica que el compuesto inmovilizado en el electrodo como derivado nitroso está difundiendo desde el electrodo al electrolito de la celda, debido a una débil inmovilización en la nano-estructura. En este proceso las moléculas de compuesto que están próximas a la solución tampón difunden primero, en cambio las que están inmovilizadas más al interior del electrodo deben recorrer mayor trayectoria para salir de éste. Debido a esto se observa un decaimiento acelerado entre las corrientes de pico obtenidas en los primeros minutos del experimento con respecto a las obtenidas a tiempos mayores a 10 min. Un esquema que ilustra la diferencia de recorrido de los compuestos que dejan de estar adsorbidos en las paredes de los nanotubos hasta alcanzar la solución tampón se ilustra en la Fig. 27. Además, considerando la red de nanotubos como una estructura porosa, que forma el electrodo, una especie que se desorbe en un sitio del electrodo puede ser re-adsorbida en otro sitio del electrodo, y seguir estos pasos hasta salir de la red de nanotubos.

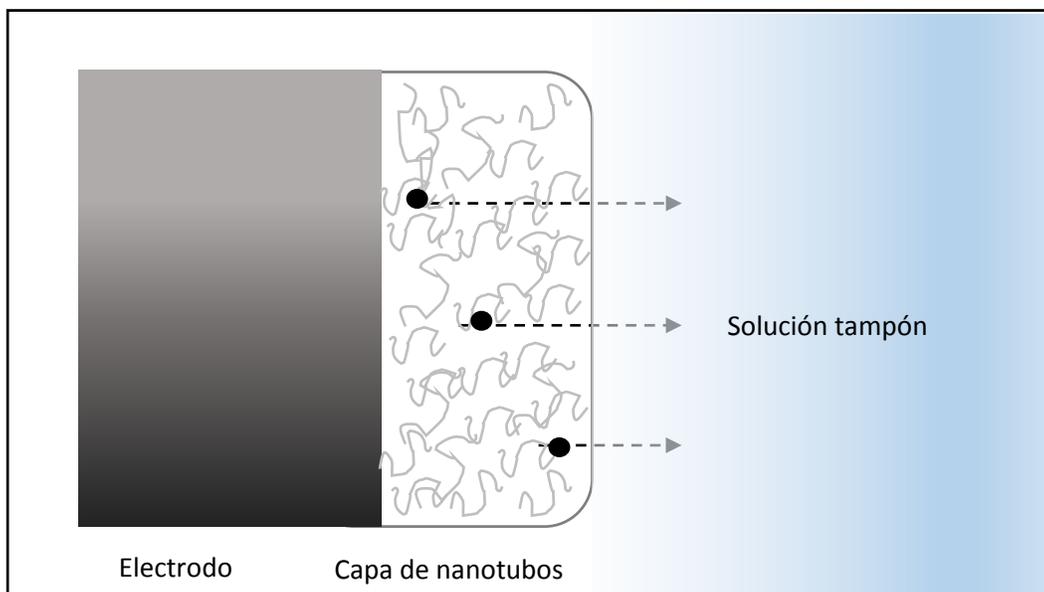
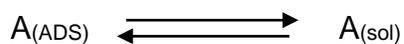


Fig. 26. Esquema simplificado de la diferencia de recorrido de los compuestos hasta la solución

A partir de los datos experimentales se ajustó una curva que describe el decaimiento de la corriente de pico anódica en función del tiempo de medición (Fig.27). Debido a que los derivados del nitrocompuesto permanecen en el electrodo con una tasa de decaimiento de la corriente de pico más lenta a tiempos mayores, los datos experimentales se ajustaron considerando un decaimiento exponencial con un proceso de adsorción – desorción de primer orden del tipo:



A es la especie que se encuentra en la red de nanotubos del electrodo. En este tipo de proceso se considera que se alcanza un equilibrio entre las velocidades de adsorción y desorción de las especies que están en el electrodo.

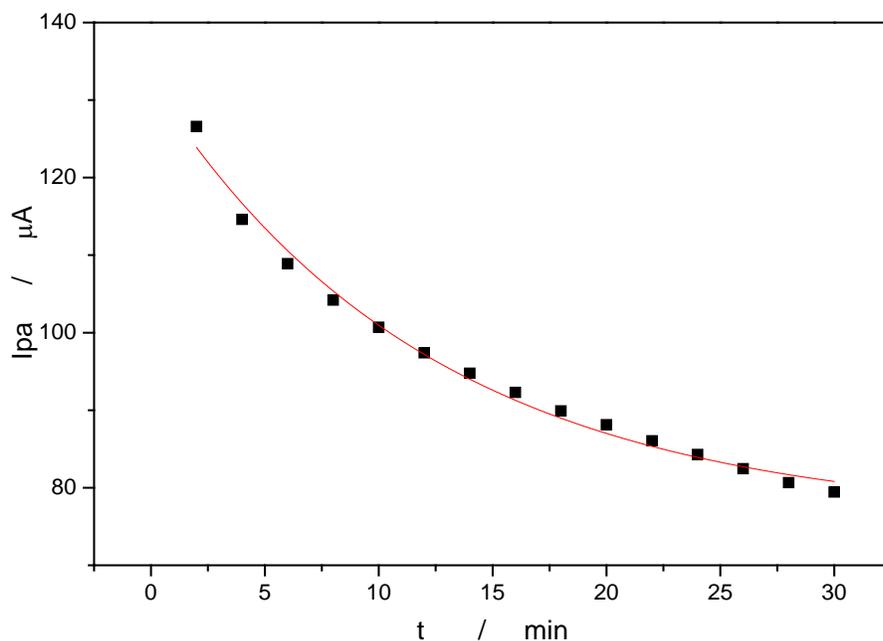


Fig. 27. (En rojo) Curva ajustada de decaimiento de nitrocompuesto encapsulado en el electrodo. I_{pa} versus tiempo de medición.

La mejor curva obtenida para la corriente de pico I_{pa} es la ecuación 5, con un tiempo de vida media, $t_{1/2} = 8,5$ min y $R = 0,99$.

$$i_{pa} = i_{pa_e} + 56,5 (\mu A) e^{-kt} \quad (5)$$

Donde:

i_{pa_e} : es la corriente de equilibrio = $75,8 \mu A$, i_{pa_e} es la corriente cuando t tiende a infinito.

k : constante de decaimiento = $0,081 (\text{min}^{-1})$.

La corriente de equilibrio i_{pa_e} , refleja que la corriente mínima que se espera en el electrodo incluso después de mucho tiempo de medición, es una medida de lo fuertemente encapsulado que se encuentra el derivado nitroso en el electrodo.

Los potenciales de pico E_{pa} , E_{pc} y ΔE_p ($\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$), son dependientes del tiempo en los primeros 10 min. de medición, luego se estabilizan con valores de $\Delta E_p \approx 100$ mV. Este comportamiento concuerda con un proceso cuasi-reversible.

Fig. 28-A y 28-B.

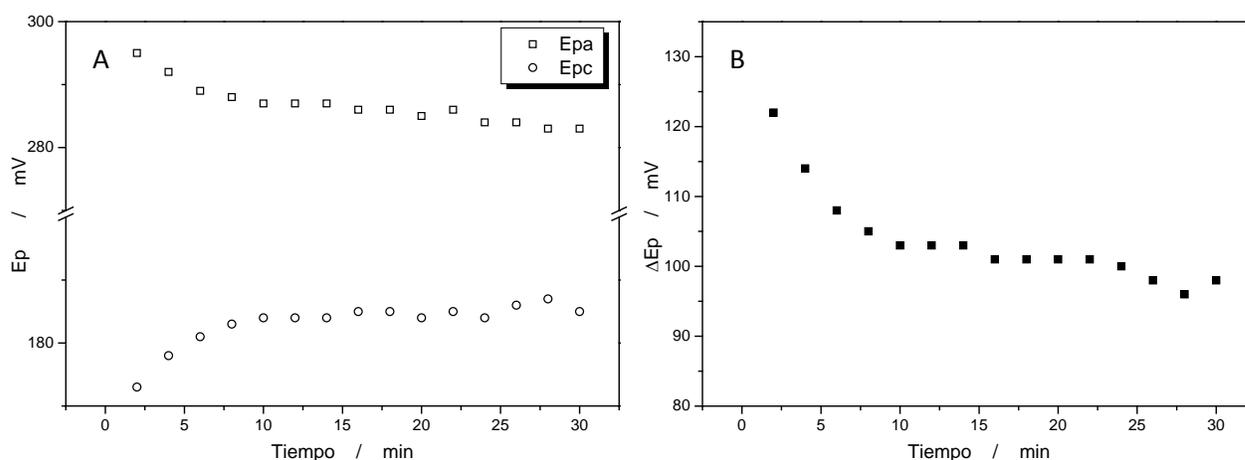


Fig. 28 A. Dependencia de potencial de pico (E_{pa} y E_{pc}) versus tiempo. B. Variación de ΔE_p versus el tiempo.

Se estudió la influencia de la velocidad de barrido en el nitrocompuesto encapsulado en el electrodo modificado, en una celda que contiene solo tampón Britton - Robinson. Se utilizaron velocidades de barrido desde 0,01 V/s hasta 3 V/s, Fig. 29-A, se observa un desplazamiento de los potenciales de pico E_p , y aumento de la corriente de pico I_p , con el aumento de la velocidad de barrido. En el gráfico $\text{Log } I_{pa}$ vs $\text{Log } v$ (Fig. 29-B) se obtuvo una relación lineal, con pendiente 0,72 y 0,76 para la corriente de pico anódica y catódica, respectivamente, lo que concuerda con un proceso de control mixto. Este valor de pendiente se encuentra entre 0,5 y 1, valores de pendiente que representan procesos difusivos y adsorptivos

respectivamente. Este resultado apoya la hipótesis de que hay involucrado además un proceso de difusión de las especies electro-generadas desde el electrodo hacia la disolución tampón.

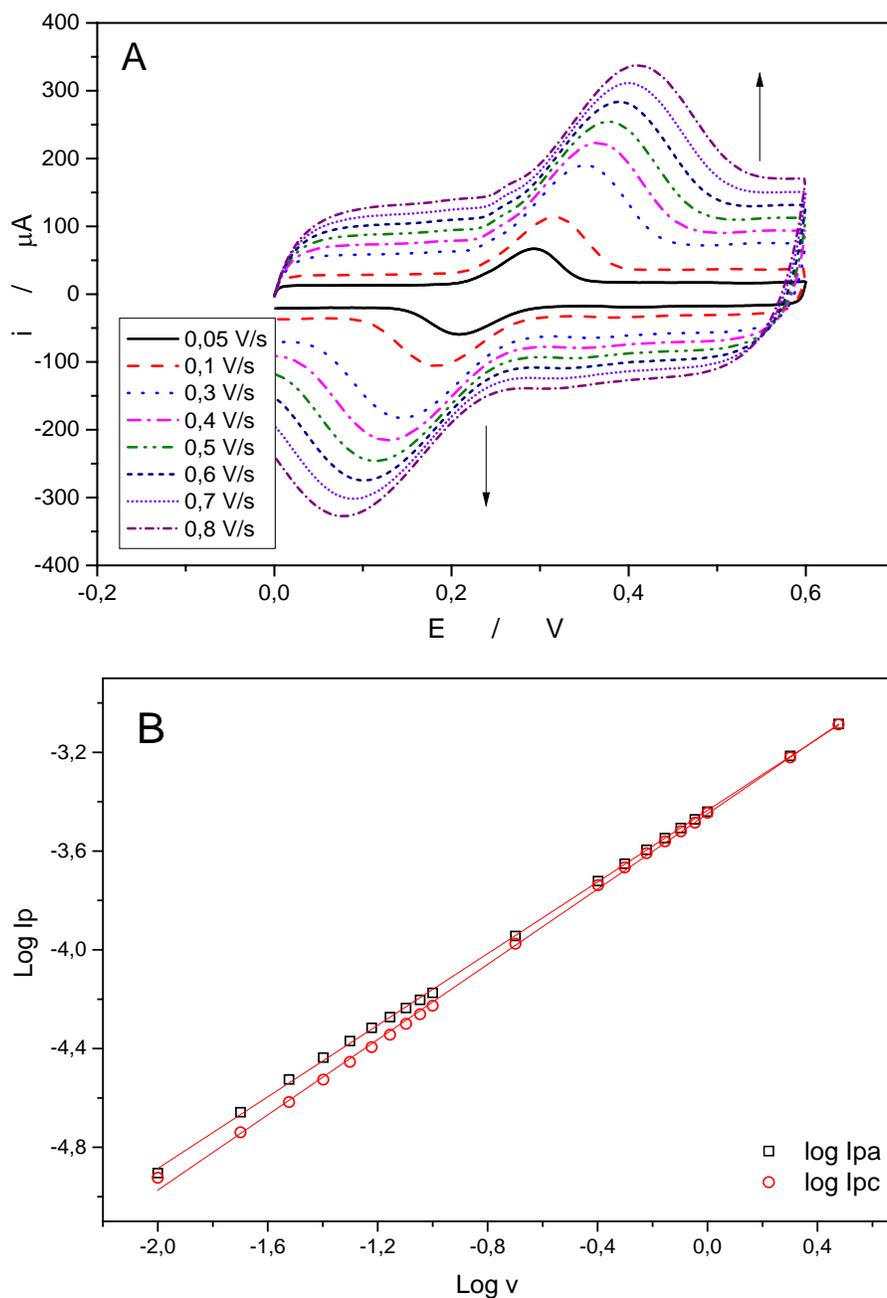


Fig. 29. A. Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido. B. $\text{Log } v$ vs $\text{Log } i_p$. Pendiente de la señal anódica = 0,72. Pendiente de la señal catódica = 0,76.

En el gráfico ΔE_p versus $\text{Log } v$, donde $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$, se observa un aumento de ΔE_p con la velocidad de barrido, lo que indica un comportamiento reversible a bajas velocidades y cuasi-reversible a velocidades de barrido mayores a 0,5 V/s, indicando una limitación en la transferencia de carga (Fig. 30). A bajas velocidades $\Delta E_p \approx 0$ V, este comportamiento concuerda con el que se espera para especies adsorbidas en un electrodo¹²⁹.

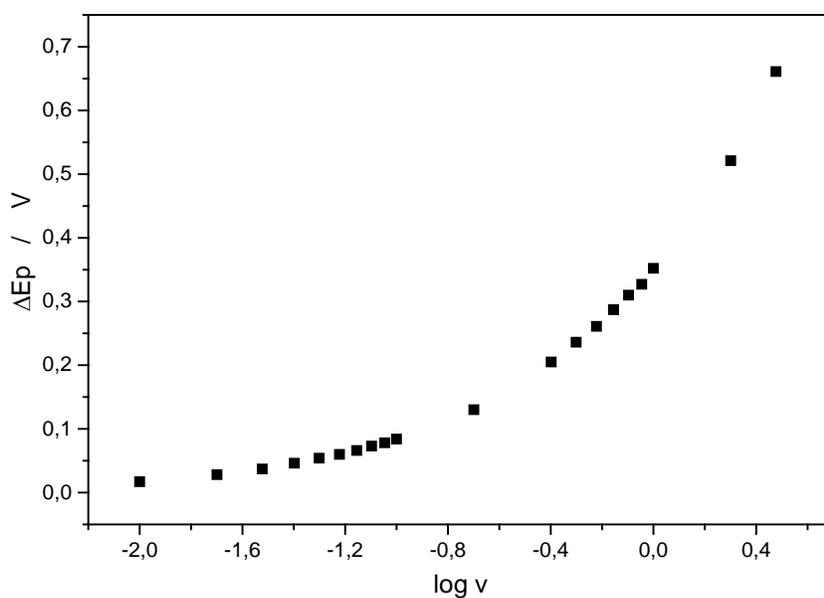


Fig. 30. Gráfico ΔE_p vs $\text{Log } v$. Con $v = 0,01$ hasta 3 Vs^{-1} .

El coeficiente de transferencia de carga, α , y la constante de transferencia heterogénea del proceso redox, k_h , pueden ser evaluados experimentalmente para una especie confinada en la superficie de un electrodo, sin reactantes en la solución, utilizando el método de Laviron.¹³⁰ Se evalúa experimentalmente mediante voltametría cíclica la variación de los potenciales de pico E_p , como función de la variación de las velocidades de barrido.

En este método, la teoría predice un comportamiento independiente de E_p a bajas velocidades de barrido y una dependencia lineal entre E_p y $\text{Log } v$ para $\Delta E_p > 200$ mV. De acuerdo a Laviron, al graficar E_p vs $\text{Log } v$, se obtienen dos líneas rectas cuando $\Delta E_p > 200$ mV con pendientes igual a $-2,3RT/\alpha_c nF$ para el gráfico del potencial de pico catódico E_{pc} , y $2,3RT/(1-\alpha_a)nF$ para el gráfico del potencial de pico anódico, E_{pa} . En la expresión de las pendientes, n corresponde al número de electrones transferidos en el proceso redox, R es la constante universal de los gases y F la constante de Faraday.

La constante de transferencia heterogénea esta expresada como $k_h = \alpha nFv/RT$, donde v es la velocidad de barrido.

Para los derivados del tipo nitroso – hidroxilamina encapsulados en el electrodo con valores de $\Delta E_p > 200$ mV se obtuvo una relación lineal con la velocidad de barrido; las pendientes obtenidas son 0,28 y 0,32 para E_{pa} y E_{pc} , respectivamente. A partir de estos datos se obtiene $\alpha = 0,10$ (evaluado con el promedio entre las pendientes de E_{pa} y E_{pc}) (Fig. 31). Un valor de α cercano a 0 indica que el estado

de transición se parece a los reactantes en su dependencia de potencial. El valor obtenido para la constante de transferencia, $k_h = 0,53 \text{ s}^{-1}$ a 25°C .¹³⁰

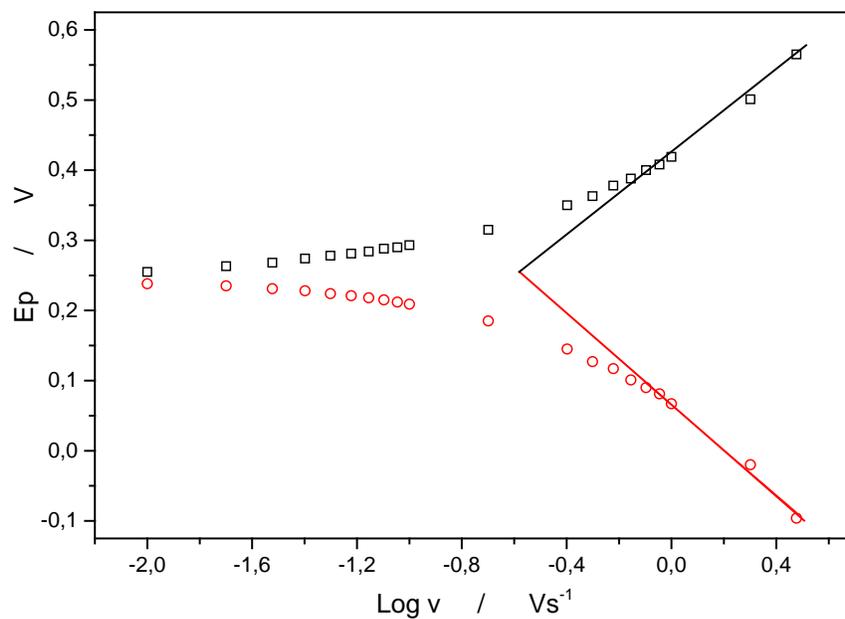


Fig. 31. Gráfico E_p vs $\text{Log } v$, cuadrado: E_{pa} ; círculo: E_{pc} . Con $v = 0,01$ hasta 3 Vs^{-1} . Rectas de regresión lineal $E_{pa} = 0,287\text{Log } v + 0,422$. ($R = 0,99$), $E_{pc} = -0,320\text{Log } v + 0,065$. ($R = 0,99$).

4.5.2 Estudios con electrodos modificados con Nitrobenceno y ácido 3,5-dinitrobenzónico.

Con el objetivo de determinar si el efecto de encapsulación observado en los electrodos modificados se debe al carácter aromático del anillo dihidropiridínico o al sustituyente 3-nitrofenilo, se estudió el comportamiento electroquímico del electrodo modificado con nitrobenceno y ácido 3,5-dinitrobenzónico. Estos compuestos son similares al sustituyente 3-nitrofenil en las dihidropiridinas.

En la Fig. 32, se observa el voltamograma cíclico de nitrobenceno, donde se aplicaron 5 ciclos de reducción y oxidación. El número de señales en voltametría cíclica es el característico de los nitrocompuestos. Se observan las señales de reducción del grupo nitro, señal (I), y las señales (II) y (II') correspondientes a los derivados nitroso e hidroxilamina, estas señales disminuyen con cada ciclo redox, indicando que hay una débil adsorción de los derivados nitroso e hidroxilamina a los nanotubos de carbono. Al repetir el experimento con un nuevo electrodo, y generar las señales (II) y (II') en una celda, para luego llevar el electrodo a otra celda sin nitrobenceno la intensidad de las señales del derivado nitroso/hidroxilamina disminuye apreciablemente (Fig. 33). Este fenómeno no ocurre con los nitroderivados de las dihidropiridinas, los cuales permanecen encapsulados en el electrodo. En conclusión, el fenómeno de encapsulamiento que se observa en los nitrocompuestos que tienen el anillo DHP (dihidropiridínico), se observa con menor intensidad en el nitrobenceno demostrando que el anillo DHP afecta favorablemente en el fenómeno de encapsulación.

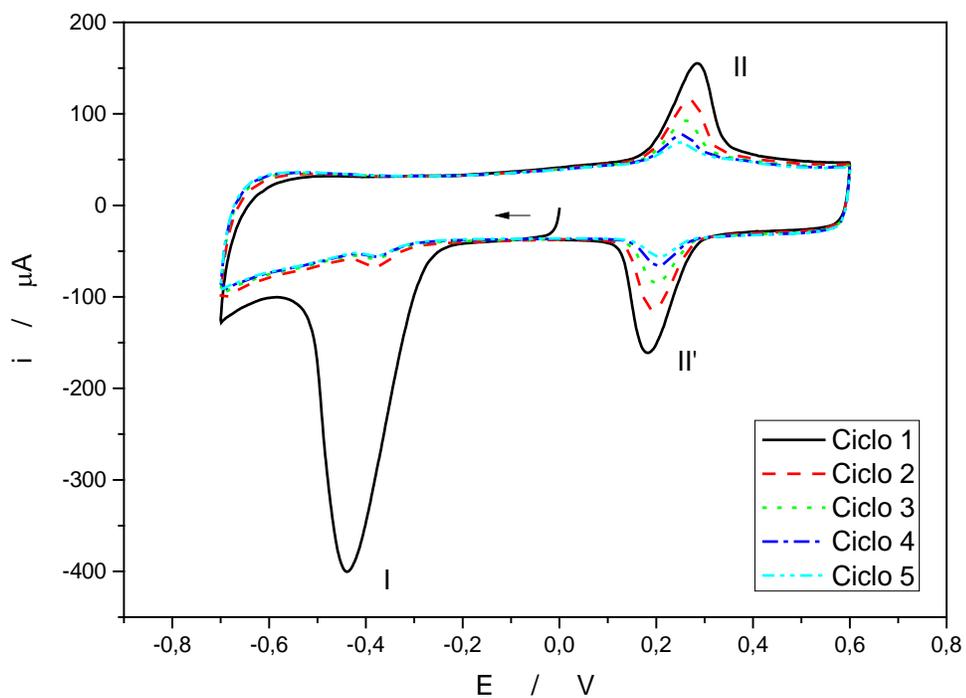


Fig. 32. Barridos redox de nitrobenzeno y generación de derivados nitroso/hidroxilamina en electrodo modificado con NTC, tampón Britton – Robinson pH 2.

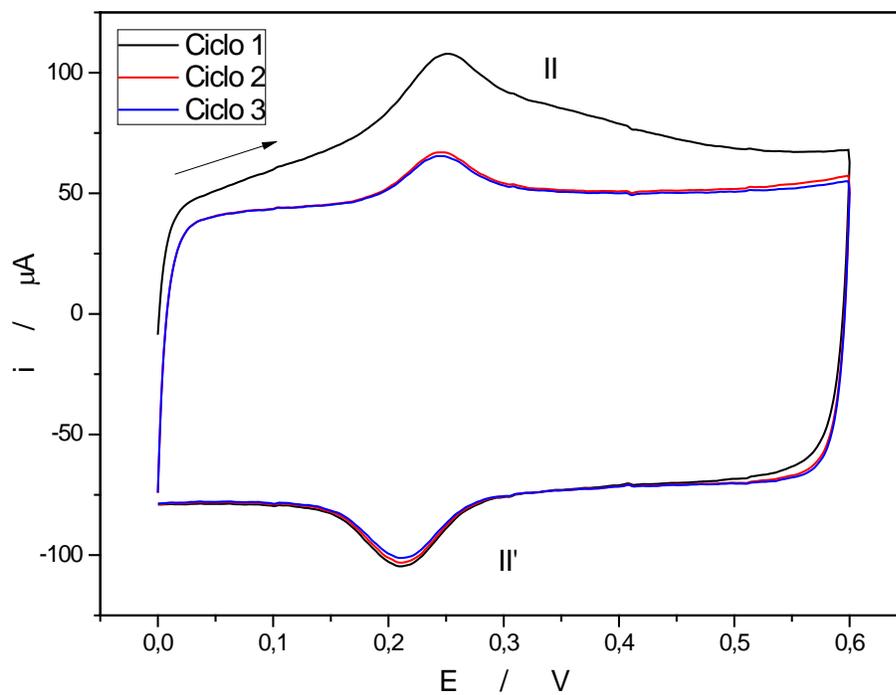


Fig. 33. Barridos redox de derivados nitroso/hidroxilamina en electrodo modificado con NTC, tampón Britton – Robinson pH 2.

Además, se evaluó el comportamiento de los electrodos modificados con compuestos di-nitrados. Se estudió la electroquímica del ácido 3,5-dinitrobenzónico (35DNB). El experimento se realiza a una concentración de 1,4 mM de ácido 3,5-dinitrobenzónico en PBS, pH 7. En la Fig. 34 se observa el voltamperograma cíclico obtenido con un electrodo modificado con nanotubos de carbono para el compuesto ácido 3,5-dinitrobenzónico. Se obtienen dos señales consecutivas de reducción que corresponden a cada uno de los grupos nitro de la molécula, señales (I) y (II) (Epc1: -500 mV; Epc2: -630 mV). A potenciales positivos se obtuvieron dos señales reversibles acopladas (III/III' y IV/IV') entre -0,25 y 0,25 V, generadas por la formación de dos pares redox correspondientes a derivados nitroso/hidroxilamina de cada grupo nitro de la molécula. En barridos consecutivos sobre el mismo electrodo, en una celda con nitrocompuesto, se observa que las señales correspondientes a la reducción de cada grupo nitro son $\approx 50\%$ más bajas. Las señales del par redox (III/III') y (IV/IV') mantienen la misma intensidad de corriente, lo que podría indicar que hay encapsulamiento de estas especies en el electrodo. Sin embargo, en una medida posterior realizada después de 10 min. al mismo electrodo, la señal reversible (III/III') y (IV/IV') desaparece (el electrodo se mantuvo en la celda durante los 10 min. y la ventana de potencial está modificada solo para la detección de las señales III/III' y IV/IV'). Esto indica que los derivados de nitroso/hidroxilamina generados en el primer barrido no están fuertemente encapsulados en el electrodo, y difunden rápidamente de éste a la solución, Fig. 34 (línea de puntos). Esta hipótesis es confirmada cuando se reduce un solo grupo nitro, y se mide la señal reversible del sistema con un minuto de diferencia (Fig. 35). Se observa que la señal reversible disminuye considerablemente. Debido a que

durante el experimento, el electrodo está sumergido en una solución con ácido 3,5-dinitrobenzónico, es posible que la disminución que se observa en las señales III/III' y IV/IV' (cuando se reducen ambos grupos nitro, Fig. 34) y II/II' (cuando se reduce un solo grupo nitro, Fig. 35), se deba a una competencia del nitro compuesto por la superficie del electrodo.

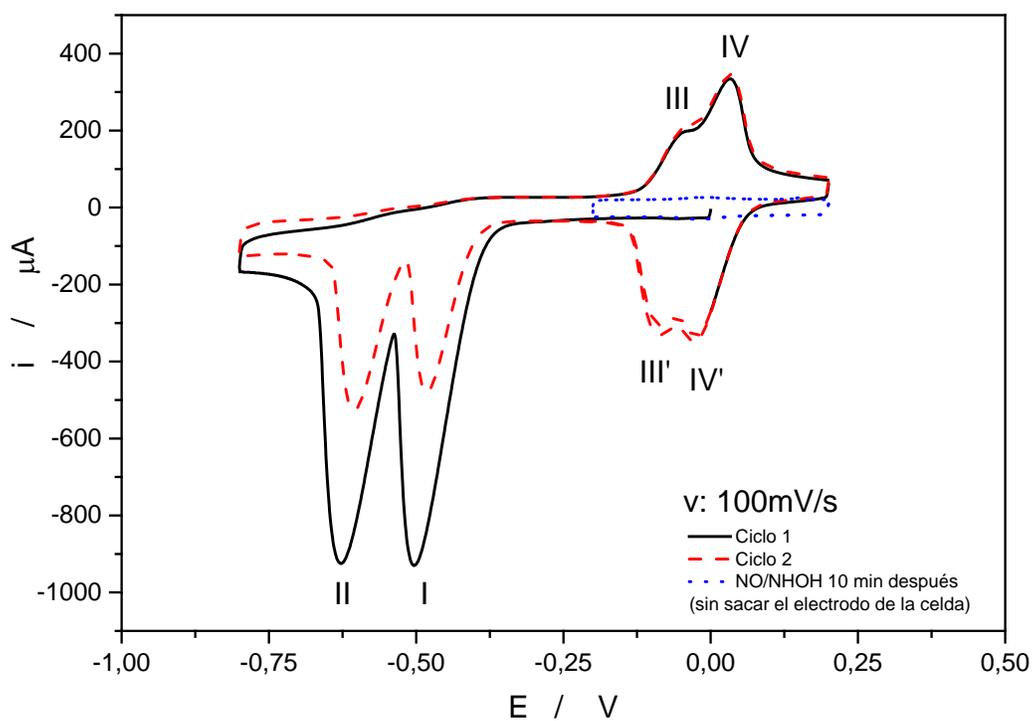


Fig. 34. Voltamograma cíclico del ácido 3,5-dinitro benzoico. Primer ciclo (línea continua), Segundo ciclo (línea segmentada). Tercer barrido en otra celda (línea de puntos).

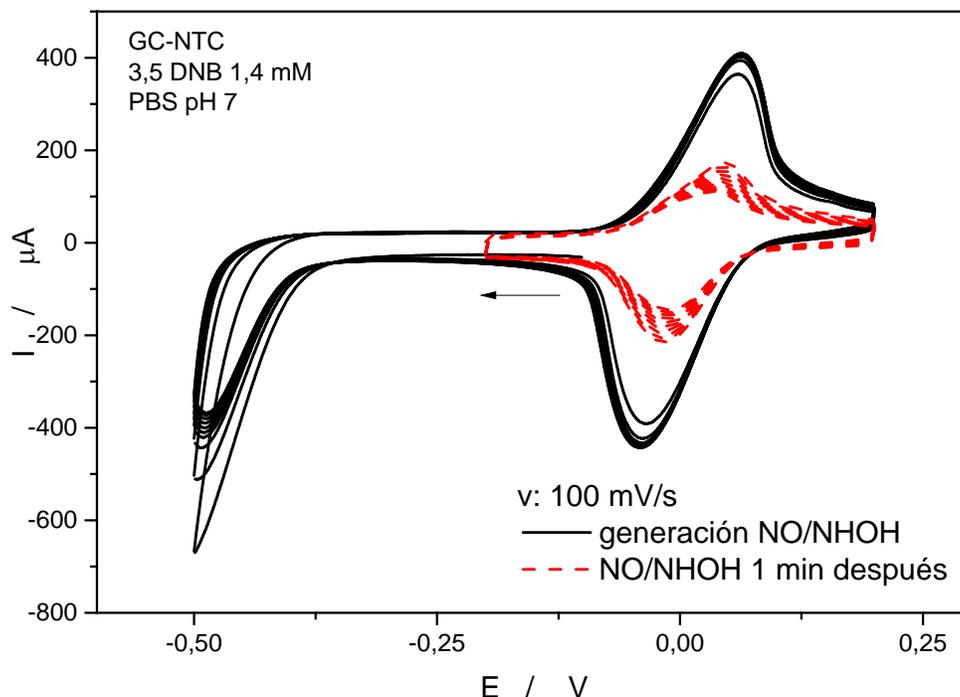


Fig. 35. Voltamograma cíclico de la reducción de un solo grupo nitro del ácido 3,5-dinitrobenzónico.

Con el objetivo de confirmar esta hipótesis se estudió la dependencia de la corriente de pico con la velocidad de barrido para el ácido 3,5-dinitrobenzónico, reduciendo solo un grupo nitro y en una celda sin nitrocompuesto. Se utilizaron velocidades de barrido desde 25 hasta 500 mV/s. En la Fig. 36 se observa un aumento en las corrientes de pico y desplazamiento en los potenciales de pico con el aumento de la velocidad de barrido. En el gráfico $\log i_{pa}$ vs $\log v$, que da información si el sistema se comporta en forma difusional o adsorptiva, se obtiene una relación lineal con pendiente 0,9 lo que indica un proceso controlado por adsorción. Fig. 37.

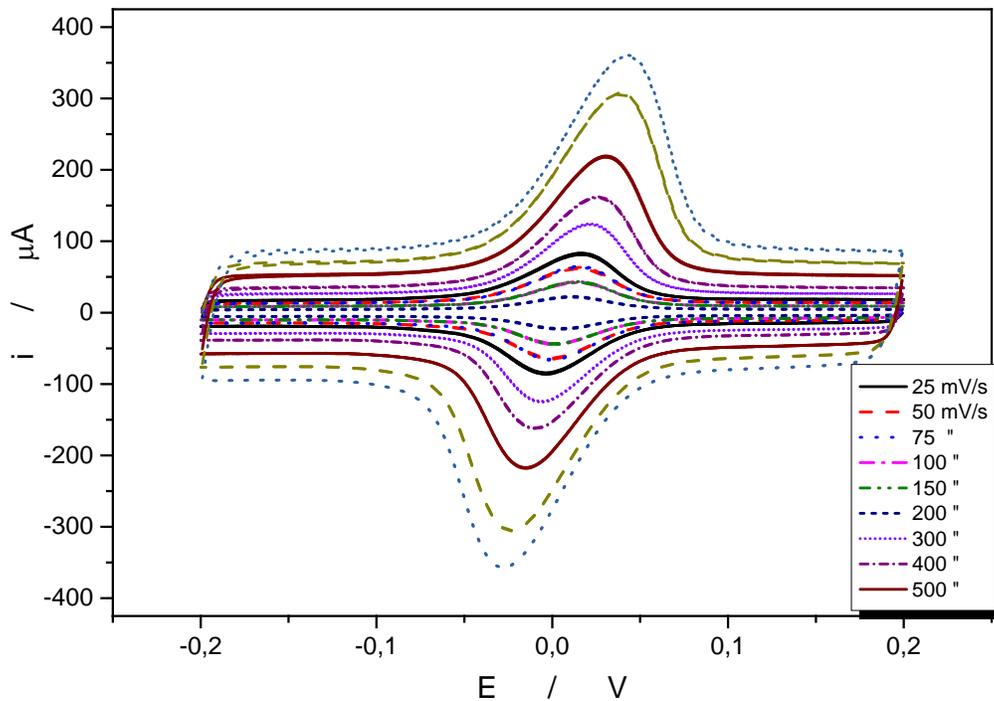


Fig. 36. Voltamograma cíclico del par nitroso hidroxilamina aislado, del ácido 3,5-dinitrobenzóico.

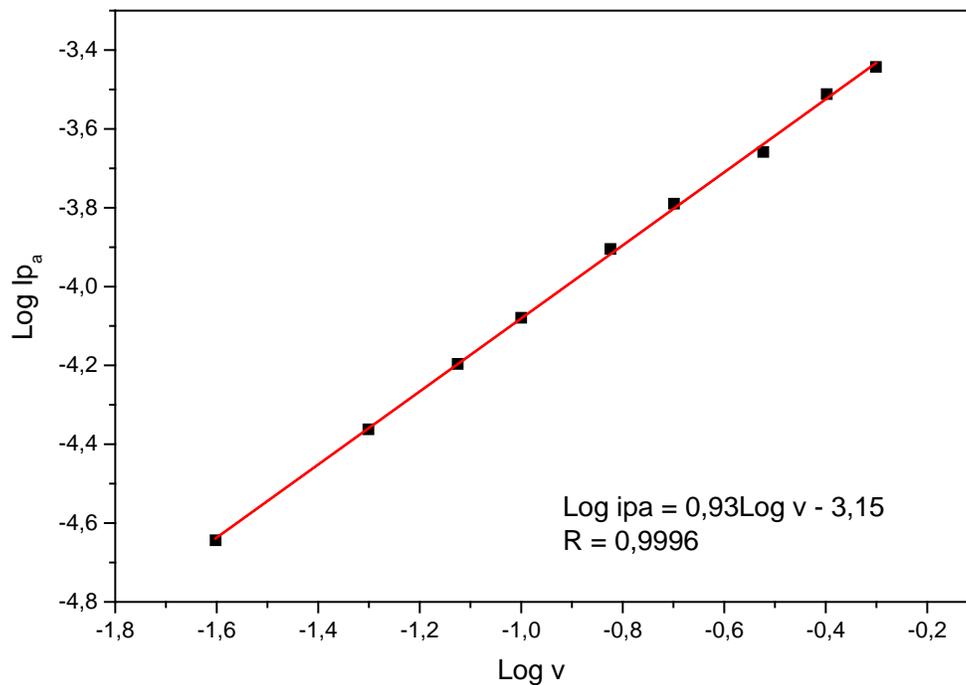


Fig. 37. Gráfico Log i_p vs log v , para el derivado nitroso-hidroxilamina del ácido 3,5-dinitrobenzóico.

Dependiendo del potencial aplicado se puede controlar la funcionalización, o el tipo de grupo funcional, de la especie encapsulada en el electrodo. Esta transformación depende del tipo de grupo funcional inicial y de su capacidad de transformación redox. Entre los mecanismos con los cuales los compuestos orgánicos interactúan con NTC se encuentran fuerzas de Van der Waals, interacciones del tipo electrostáticas, puentes de hidrógeno e interacciones π - π . Éstas últimas son muy importantes, en particular en las interacciones entre compuestos nitro-aromáticos y nanotubos de carbono, para estos compuestos las interacciones π - π se basan en fuerzas de atracción entre el sistema π del compuesto nitro-aromático, que es fuertemente atractor de electrones debido al grupo nitro, y el sistema π de los nanotubos de carbono, el cual es polarizable y actúa como dador de electrones.¹¹⁴ Aunque el comportamiento del compuesto que actúa como aceptor de electrones depende del número de sustituyentes en la molécula.

En esta investigación se observó que el encapsulamiento de los compuestos orgánicos en los electrodos es mayor con compuestos de la familia de las dihidropiridinas. Los otros compuestos presentaron menor adsorción en los nanotubos de carbono. Los compuestos nitro-aromáticos sin el anillo dihidropiridínico se adsorben con menor fuerza, indicando que hay una contribución del anillo dihidropiridínico que refuerza la encapsulación en el electrodo.

Este tipo de interacción entre los nitrocompuestos y los nanotubos de carbono permite la generación de electrodos que se pueden modificar solamente con la introducción del electrodo y la superficie nano-estructurada en una solución con

nitrocompuesto. El electrodo que se obtiene está modificado con la molécula encapsulada en los nanotubos y es posible modificar su funcionalidad aplicando el potencial apropiado. Además permite el estudio de compuestos muy poco solubles en soluciones acuosas a diferente pH. Las ecuaciones 6 a 8 describen el mecanismo global de encapsulación, reducción y oxidación de los nitrocompuestos en el electrodo. Las ecuaciones 9 y 10 describen el proceso de desorción que se observa en los productos redox que se generan en el electrodo dependiendo si se encuentran en su forma oxidada o reducida.

Un nitro compuesto puede ser encapsulado en un electrodo modificado con nanotubos de carbono por un proceso de agitación, que acumula el nitrocompuesto en el electrodo. Este proceso es necesario si el compuesto está disuelto en una disolución acuosa, donde son poco solubles. Si el nitro compuesto está disuelto en una disolución orgánica, solo es necesaria la inmersión del electrodo en la disolución. En ambos casos se produce la adsorción del nitrocompuesto en los nanotubos quedando encapsulados en la nanoestructura del electrodo. ec. 6.



El compuesto encapsulado en el electrodo, se puede modificar para obtener cualquiera de los derivados de los nitro compuestos. En la Fig. 38 se muestra un esquema simplificado del proceso electródico de los compuestos nitroaromáticos estudiados sobre este tipo de electrodo en el cual se ha formado una nanoestructura.

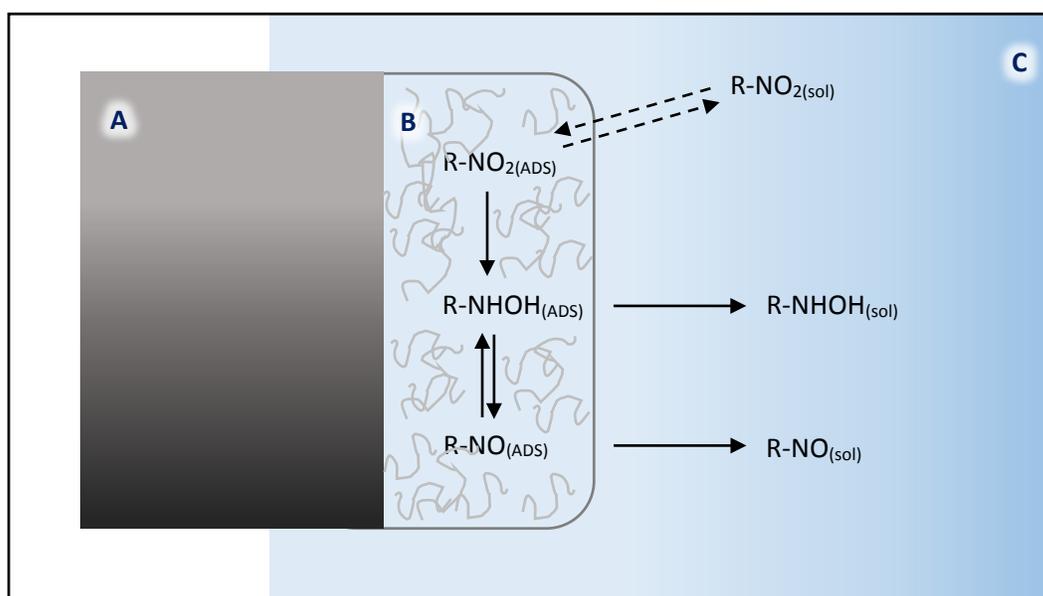


Fig. 38. Electrodo modificado con nanotubos de carbono y compuestos nitroaromáticos sobre la pared del nanotubo, de acuerdo a los procedimientos descritos anteriormente. A. Electrodo de carbono vítreo. B. nanoestructura formada por NTC y nitrocompuesto encapsulado. C. Disolución de nitrocompuesto. Los electrones de los procesos redox no se muestran por simplificación.

En esta tesis se ha descrito un procedimiento original para la modificación de electrodos de nanotubos de carbono con compuestos nitroaromáticos, a través de un procedimiento simple basado en el encapsulamiento y modificación electroquímica en la nanoestructura formada por los nanotubos de carbono adheridos en el electrodo.

Se visualizan tres tipos de aplicaciones para estos electrodos. Desde el punto de vista cuantitativo y debido a la extraordinaria capacidad de encapsular compuestos nitroaromáticos, se podrán desarrollar metodologías que involucren el atrapamiento y detección de nitrocompuestos con cualquiera de las tres señales electroquímicas que presentan los nitrocompuestos.

Un segundo tipo de aplicación está basado en la propiedad del par redox (R-NO / R-NHOH) de mantenerse estable en la nanoestructura del electrodo de tal manera que se puede usar como mediador redox en la electrocatálisis en reacciones de interés.

Un tercer aporte tiene que ver con la posibilidad de usar la nanoestructura como un sustrato inmovilizador de compuestos nitroaromáticos para el estudio desde el punto de vista bioelectroquímico.

5. Conclusiones.

- La mejor respuesta electroquímica, en corriente – potencial ($i - E$) se obtiene con electrodos modificados con nanotubos de carbono que con electrodos de carbono vítreo. El comportamiento ($i - E$) es mejor en electrodos con nanotubos de carbono que no están previamente funcionalizados. Este resultado se observa en todos los compuestos estudiados y se debe a que en los NTC la funcionalización por formación de enlace covalente hecha por el fabricante, los carbonos sp^2 de la pared de los nanotubos se transforman en carbonos sp^3 . El uso de nanotubos de carbono funcionalizados en la preparación de los electrodos produce voltamogramas con mayor corriente capacitiva y señales poco resueltas. Con este tipo de nanotubos, la conducción eléctrica se afecta debido a que la modificación con enlace covalente destruye parte del sistema π -conjugado de los nanotubos de carbono.
- Los electrodos modificados con NTC son capaces de encapsular fuertemente nitrocompuestos lo que permite mediciones electroquímicas de compuestos muy poco solubles en soluciones acuosas de diferente pH. Se obtienen mejores curvas corriente – potencial que con electrodos de carbono vítreo.
- El estudio de las superficies de los electrodos modificados muestra una capa de nanotubos aleatoriamente dispuestos sobre el electrodo de carbono vítreo. Esta capa conforma un electrodo poroso capaz de atrapar compuestos en la nanoestructura.

- Las moléculas de la familia de las 1,4-dihidropiridinas muestran un comportamiento con mayor adsorción que el resto de las moléculas. El anillo dihidropiridínico es responsable de la mejor adsorción. Los derivados R-NO y R-NHOH son especies que se adsorben en el electrodo. El derivado nitroso se adsorbe con menos fuerza.
- En esta tesis se modificó el paradigma usual de los estudios voltamétricos que involucran la transferencia de carga entre especies en solución por un sistema que involucra la transferencia de carga entre especies contenidas en una fase electródica nanoestructurada.
- Se incorporó una manera diferente de modificar los nanotubos de carbono con nitrocompuestos respecto a los descritos en la literatura.

6. Publicaciones y Congresos

- Moscoso, R.; Carbajo, J.; Lopez, M.; Núñez-Vergara, L. J.; Squella, J. A. *Electrochemistry Communications* 2011, 13, 217.
- Mozo, J. D.; Carbajo, J.; Sturm, J. C.; Núñez-Vergara, L. J.; Moscoso, R.; Squella, J. A. *Analytica Chimica Acta* 2011, 699, 33.
- IV Simposio Chileno de Electroquímica. Olmué 2012.
- XI Encuentro de Química Analítica y Ambiental. Antofagasta 2012.
- XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. SIBAE 2014.
- XXX. Jornadas Chilenas de Química. Pucón 2013.
- Moscoso, R.; Carbajo, J.; Squella, J. A.; *J. Chil. Chem. Soc.*, 49, N°2, 2014.
- Moscoso, R.; Carbajo, J.; Núñez-Vergara, L. J.; Squella, J. A. *Electrochemistry Communications*, 48, 69-72. 2014.
- Moscoso, R.; Carbajo, J.; Mozo J. D.; Squella, J. A. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (publicación sin vol. ni número de página al momento de esta impresión). Enlace al documento:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.010>

7. Referencias.

- (1) McCreery, R. L. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2646.
- (2) Saito, R.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Applied Physics Letters* **1992**, *60*, 2204.
- (3) Wilder, J. W. G.; Venema, L. C.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *391*, 59.
- (4) Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *Nature* **1998**, *391*, 62.
- (5) Iijima, S. *Letters of nature* **1991**, *354*, 56.
- (6) Zhou, O.; Shimoda, H.; Gao, B.; Oh, S.; Fleming, L.; Yue, G. *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 1045.
- (7) Valentini, F.; Amine, A.; Orlanducci, S.; Terranova, M. L.; Palleschi, G. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 5413.
- (8) Whitten, P. G.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G. *Carbon* **2005**, *43*, 1891.
- (9) Coleman, J. N.; Khan, U.; Blau, W. J.; Gun'ko, Y. K. *Carbon* **2006**, *44*, 1624.
- (10) Heller, I.; Kong, J.; Williams, K. A.; Dekker, C.; Lemay, S. G. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 7353.
- (11) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Progress in Polymer Science, In Press, Corrected Proof*.
- (12) Rosca, I. D.; Hoa, S. V. *Carbon* **2009**, *47*, 1958.
- (13) Lafuente, E.; Callejas, M. A.; Sainz, R.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Sanjuán, M. L.; Saurel, D.; de Teresa, J. M.; Martínez, M. T. *Carbon* **2008**, *46*, 1909.
- (14) Fu, Y.; Ma, R.; Shu, Y.; Cao, Z.; Ma, X. *Materials Letters* **2009**, *63*, 1946.
- (15) Lee, J.-H.; Kim, G.-S.; Choi, Y.-M.; Park, W. I.; Rogers, J. A.; Paik, U. *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 308.
- (16) Lv, J.; Tu, J. P.; Zhang, W. K.; Wu, J. B.; Wu, H. M.; Zhang, B. *Journal of Power Sources* **2004**, *132*, 282.
- (17) Morris, R. S.; Dixon, B. G.; Gennett, T.; Raffaele, R.; Heben, M. J. *Journal of Power Sources* **2004**, *138*, 277.
- (18) Ng, S. H.; Wang, J.; Guo, Z. P.; Chen, J.; Wang, G. X.; Liu, H. K. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 23.
- (19) Song, Q. S.; Aravindaraj, G. K.; Sultana, H.; Chan, S. L. I. *Electrochimica Acta* **2007**, *53*, 1890.
- (20) Wang, J.; Wang, C. Y.; Too, C. O.; Wallace, G. G. *Journal of Power Sources* **2006**, *161*, 1458.
- (21) Wang, Z.; Chen, G.; Xia, D. *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 432.
- (22) Yan, J.; Song, H.; Yang, S.; Yan, J.; Chen, X. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6351.
- (23) Yang, S.; Huo, J.; Song, H.; Chen, X. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 2238.
- (24) Yang, S.; Song, H.; Chen, X.; Okotrub, A. V.; Bulusheva, L. G. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5286.
- (25) Zhang, H.; Chen, Y.; Zhu, Q.; Zhang, G.; Chen, Y. *International Journal of Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 6704.
- (26) Zhu, H. Q.; Zhang, Y. M.; Yue, L.; Li, W. S.; Li, G. L.; Shu, D.; Chen, H. Y. *Journal of Power Sources* **2008**, *184*, 637.
- (27) Gupta, V.; Miura, N. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1721.
- (28) Kojima, M.; Kim, Y. J.; Endo, M. *Carbon* **2007**, *45*, 2460.

- (29) Liu, C.-G.; Lee, Y.-S.; Kim, Y.-J.; Song, I.-C.; Kim, J.-H. *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 2009.
- (30) Lota, G.; Lota, K.; Frackowiak, E. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9*, 1828.
- (31) Peng, C.; Zhang, S.; Jewell, D.; Chen, G. Z. *Progress in Natural Science* **2008**, *18*, 777.
- (32) Portet, C.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Flahaut, E. *Journal of Power Sources* **2005**, *139*, 371.
- (33) Ruch, P. W.; Kötz, R.; Wokaun, A. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4451.
- (34) Sivakkumar, S. R.; Kim, W. J.; Choi, J.-A.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Kim, D.-W. *Journal of Power Sources* **2007**, *171*, 1062.
- (35) Wang, Y.-G.; Wang, Z.-D.; Xia, Y.-Y. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 5641.
- (36) Xiao, Q.; Zhou, X. *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 575.
- (37) Dong, B.; He, B.-L.; Xu, C.-L.; Li, H.-L. *Materials Science and Engineering: B* **2007**, *143*, 7.
- (38) Fang, Y.; Liu, J.; Yu, D. J.; Wicksted, J. P.; Kalkan, K.; Topal, C. O.; Flanders, B. N.; Wu, J.; Li, J. *Journal of Power Sources*, *195*, 674.
- (39) Frackowiak, E.; Béguin, F. *Carbon* **2002**, *40*, 1775.
- (40) Li, C.; Thostenson, E. T.; Chou, T.-W. *Composites Science and Technology* **2008**, *68*, 1227.
- (41) Wang, L.; Feng, S.; Zhao, J.; Zheng, J.; Wang, Z.; Li, L.; Zhu, Z. *Applied Surface Science* **2010**, *256*, 6060.
- (42) Griveau, S.; Aroua, S.; Bediwy, D.; Cornut, R.; Lefrou, C.; Bedioui, F. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2010**, *647*, 93.
- (43) Du, P.; Shi, Y.; Wu, P.; Zhou, Y.; Cai, C. *Frontiers of Chemistry in China* **2007**, *2*, 369.
- (44) Fanjul-Bolado, P.; Queipo, P.; Lamas-Ardisana, P. J.; Costa-García, A. *Talanta* **2007**, *74*, 427.
- (45) Bertoncello, P.; Edgeworth, J. P.; Macpherson, J. V.; Unwin, P. R. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10982.
- (46) Yáñez-Sedeño, P.; Pingarrón, J. M.; Riu, J.; Rius, F. X. *TrAC Trends in Analytical Chemistry, In Press, Accepted Manuscript*.
- (47) Wang, J.; Musameh, M.; Lin, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 2408.
- (48) Panchakarla, L.; Govindaraj, A. *Journal of Chemical Sciences* **2008**, *120*, 607.
- (49) Bahr, J. L.; Mickelson, E. T.; Bronikowski, M. J.; Smalley, R. E.; Tour, J. M. *Chemical Communication* **2001**, 193.
- (50) Peng, X.; Jia, J.; Gong, X.; Luan, Z.; Fan, B. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *165*, 1239.
- (51) Chen, L.; Xie, H.; Li, Y.; Yu, W. *Materials Letters* **2009**, *63*, 45.
- (52) Mitchell, C. A.; Bahr, J. L.; Arepalli, S.; Tour, J. M.; Krishnamoorti, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8825.
- (53) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 1156.
- (54) Penicaud, A.; Poulin, P.; Derre, A.; Anglaret, E.; Petit, P. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8.
- (55) Wang, H. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14*, 364.
- (56) Kimmel, D. W.; LeBlanc, G.; Meschievitz, M. E.; Cliffel, D. E. *Analytical Chemistry* **2011**, *84*, 685.
- (57) Dyke, C. A.; Tour, J. M. *Nano Letters* **2003**, *3*, 1215.
- (58) Sa, V.; Kornev, K. G. *Langmuir* **2011**, *27*, 13451.

- (59) Georgakilas, V.; Kordatos, K.; Prato, M.; Guldi, D. M.; Holzinger, M.; Hirsch, A. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 760.
- (60) Zhao, B.; Hu, H.; Yu, A.; Perea, D.; Haddon, R. C. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 8197.
- (61) Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A. *Analytical Chemistry* **1987**, *59*, 379A.
- (62) Wildgoose, G. G.; Banks, C. E.; Leventis, H. C.; Compton, R. G. *Microchimica Acta* **2006**, *152*, 187.
- (63) Kahlert, H. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2008**, *12*, 1255.
- (64) Pulikkathara, M.; Khabashesku, V. *Russian Chemical Bulletin* **2008**, *57*, 1054.
- (65) Liu, M.; Yang, Y.; Zhu, T.; Liu, Z. *Carbon* **2005**, *43*, 1470.
- (66) Zeng, L.; Alemany, L.; Edwards, C.; Barron, A. *Nano Research* **2008**, *1*, 72.
- (67) Shahrokhian, S.; Zare-Mehrjardi, H.; Khajehsharifi, H. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2009**, *13*, 1567.
- (68) Chen, R. J.; Zhang, Y.; Wang, D.; Dai, H. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 3838.
- (69) Wang, J.; Musameh, M. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 2075.
- (70) Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 357.
- (71) Nguyen, C. V.; Delzeit, L.; Cassell, A. M.; Li, J.; Han, J.; Meyyappan, M. *Nano Letters* **2002**, *2*, 1079.
- (72) Kirikova, M.; Ivanov, A.; Savilov, S.; Lunin, V. *Russian Chemical Bulletin* **2008**, *57*, 298.
- (73) Dettlaff-Weglikowska, U.; Benoit, J.-M.; Chiu, P.-W.; Graupner, R.; Lebedkin, S.; Roth, S. *Current Applied Physics* **2002**, *2*, 497.
- (74) Batra, B.; Pundir, C. S. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *47*, 496.
- (75) Bhatia, R.; Prasad, V.; Menon, R. *Materials Science and Engineering: B* **2010**, *175*, 189.
- (76) Cui, H.-F.; Zhang, K.; Zhang, Y.-F.; Sun, Y.-L.; Wang, J.; Zhang, W.-D.; Luong, J. H. T. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *46*, 113.
- (77) Ensafi, A. A.; Amini, M.; Rezaei, B. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *109*, 45.
- (78) Guo, Y.; Han, Y.; Guo, Y.; Dong, C. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *45*, 95.
- (79) Huang, K.-J.; Wang, L.; Li, J.; Gan, T.; Liu, Y.-M. *Measurement* **2013**, *46*, 378.
- (80) Lai, G.; Zhang, H.; Yong, J.; Yu, A. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *47*, 178.
- (81) Li, L.; Lu, H.; Deng, L. *Talanta* **2013**, *113*, 1.
- (82) Liu, Y.; Yang, S.; Niu, W. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *108*, 266.
- (83) Puertas, S.; de Gracia Villa, M.; Mendoza, E.; Jiménez-Jorquera, C.; de la Fuente, J. M.; Fernández-Sánchez, C.; Grazú, V. *Biosensors and Bioelectronics* **2013**, *43*, 274.
- (84) Wang, Y.; Liu, L.; Li, M.; Xu, S.; Gao, F. *Biosensors and Bioelectronics* **2011**, *30*, 107.
- (85) Rezvani, M.; Darvish Ganji, M.; Faghinasiri, M. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2013**, *52*, 27.
- (86) Ortiz, B.; Saby, C.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *455*, 75.
- (87) Lee, C.-S.; Baker, S. E.; Marcus, M. S.; Yang, W.; Eriksson, M. A.; Hamers, R. J. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1713.
- (88) Wildgoose, G. G.; Wilkins, S. J.; Williams, G. R.; France, R. R.; Carnahan, D. L.; Jiang, L.; Jones, T. G. J.; Compton, R. G. *Chemphyschem* **2005**, *6*, 352.
- (89) Mano, N.; Kuhn, A. *Biosensors and Bioelectronics* **2001**, *16*, 653.

- (90) Yogeswaran, U.; Thiagarajan, S.; Chen, S.-M. *Analytical Biochemistry* **2007**, *365*, 122.
- (91) Banks, C. E.; Davies, T. J.; Wildgoose, G. G.; Compton, R. G. *Chemical Communications* **2005**.
- (92) El Jammal, A.; Vire, J. C.; Patriarche, G. J.; Palmeiro, O. N. *Electroanalysis* **1992**, *4*, 57.
- (93) Núñez-Vergara, L. J.; Salazar, R.; Camargo, C.; Carbajo, J.; Conde, B.; Navarrete-Encina, P. A.; Squella, J. A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2007**, *15*, 4318.
- (94) Pardo-Jiménez, V.; Barrientos, C.; Pérez-Cruz, K.; Navarrete-Encina, P. A.; Oleazar, C.; Nuñez-Vergara, L. J.; Squella, J. A. *Electrochimica Acta* **2014**, *125*, 457.
- (95) Salazar, R.; Navarrete-Encina, P. A.; Camargo, C.; Squella, J. A.; Núñez-Vergara, L. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2008**, *622*, 29.
- (96) Salazar, R.; Navarrete-Encina, P. A.; Squella, J. A.; Barrientos, C.; Pardo-Jiménez, V.; Núñez-Vergara, L. J. *Electrochimica Acta* **2010**, *56*, 841.
- (97) Squella, J. A.; Lemus, I.; Perna, S.; Nunez-Vergara, L. J. *Analytical Letters* **1988**, *21*, 2293.
- (98) Yáñez, C.; Núñez-Vergara, L. J.; Squella, J. A. *Electroanalysis* **2002**, *14*, 559.
- (99) Jara-Ulloa, P.; Salgado-Figueroa, P.; Moscoso, R.; Arturo Squella, J. *Journal of The Electrochemical Society* **2013**, *160*, H243.
- (100) Moscoso, R.; Carbajo, J.; Lopez, M.; Núñez-Vergara, L. J.; Squella, J. A. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 217.
- (101) Squella, J. A.; Nunez-Vergara, L. J.; Moscoso, R.; Pezoa, J.; Carbajo, J. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, F60.
- (102) Squella, J. A.; Campero, A.; Maraver, J.; Carbajo, J. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 511.
- (103) Bollo, S.; Núñez-Vergara, L. J.; Barrientos, C.; Squella, J. A. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1665.
- (104) Bollo, S.; Núñez-Vergara, L. J.; Martinez, C.; Chauviere, G.; Périé, J.; Squella, J. A. *Electroanalysis* **2003**, *15*, 19.
- (105) Luo, H.; Shi, Z.; Li, N.; Gu, Z.; Zhuang, Q. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 915.
- (106) Hammam, E. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2002**, *30*, 651.
- (107) Park, H.; Zhao, J.; Lu, J. P. *Nano Letters* **2006**, *6*, 916.
- (108) Ma, P.-C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J.-K. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2010**, *41*, 1345.
- (109) Hagen, M.; Dörfler, S.; Althues, H.; Tübke, J.; Hoffmann, M. J.; Kaskel, S.; Pinkwart, K. *Journal of Power Sources* **2012**, *213*, 239.
- (110) Ahn, W.; Kim, K.-B.; Jung, K.-N.; Shin, K.-H.; Jin, C.-S. *Journal of Power Sources* **2012**, *202*, 394.
- (111) Yuan, L.; Yuan, H.; Qiu, X.; Chen, L.; Zhu, W. *Journal of Power Sources* **2009**, *189*, 1141.
- (112) Kumar, S. A.; Wang, S.-F.; Yang, T. C. K.; Yeh, C.-T. *Biosensors and Bioelectronics* **2010**, *25*, 2592.
- (113) Bergin, S. D.; Sun, Z.; Rickard, D.; Streich, P. V.; Hamilton, J. P.; Coleman, J. N. *ACS Nano* **2009**, *3*, 2340.
- (114) Chen, W.; Duan, L.; Zhu, D. *Environmental Science & Technology* **2007**, *41*, 8295.
- (115) Wang, Z.; Wu, Q.; Zhang, F.-Y.; Cui, Y.-Y. *Materials Letters* **2007**, *61*, 1955.
- (116) Wongkoblaph, A.; Do, D. D.; Wang, K. *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *331*, 65.

- (117) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 17887.
- (118) Costa, S.; Borowiak-Palen, E.; Kruszyńska, M.; Bachmatiuk, A.; Kalenczuk, R. J. *materials science poland* **2008**, *26*, 433.
- (119) Price, B. K.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 12899.
- (120) Boccaleri, E.; Arrais, A.; Frache, A.; Gianelli, W.; Fino, P.; Camino, G. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *131*, 72.
- (121) Fisher, T.; Hodkiewicz, J. *Thermo Fisher Publication*, application note 51947.
- (122) Larouche, N.; Stansfield, B. L. *Carbon* **2010**, *48*, 620.
- (123) Irurzun, V. M.; Ruiz, M. P.; Resasco, D. E. *Carbon* **2010**, *48*, 2873.
- (124) Fisher, T. *Thermo Fisher Publication*, Application note 51901.
- (125) Noël, J.-M.; Sjöberg, B. a.; Marsac, R. m.; Zigah, D.; Bergamini, J.-F. o.; Wang, A.; Rigaut, S. p.; Hapiot, P.; Lagrost, C. *Langmuir* **2009**, *25*, 12742.
- (126) Kumar, A. S.; Swetha, P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, *384*, 597.
- (127) Saba, P.; Brown, W. A.; Omanovic, S. *Materials Chemistry and Physics* **2006**, *100*, 285.
- (128) Ju, H.; Shen, C. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 789.
- (129) Jaegfeldt, H.; Torstensson, A. B. C.; Gorton, L. G. O.; Johansson, G. *Analytical Chemistry* **1981**, *53*, 1979.
- (130) Laviron, E. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *101*, 19.

