



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDOS DE IRIDIO SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO Y ESTUDIO DE SUS POSIBLES APLICACIONES EN DETERMINACIONES ELECTROANALÍTICAS

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
QUE PARA OPTAR POR EL
GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JORGE ALBERTO VELÁSQUEZ REALES

TUTOR
DR. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, MAYO DE 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE ÓXIDOS DE IRIDIO SOBRE ELECTRODOS DE CARBONO VÍTREO Y ESTUDIO DE SUS POSIBLES APLICACIONES EN DETERMINACIONES ELECTROANALÍTICAS

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. JORGE ALBERTO VELÁSQUEZ REALES

DR. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad Universitaria, CDMX, mayo de 2022

1. Resumen

En este informe se presentan los resultados para la obtención de electrodepósitos de óxido de iridio sobre electrodos de carbono vítreo (GC-IrOx) mediante voltamperometría cíclica o cronoamperometría de pulsos múltiples, a partir de disoluciones acuosas de K_2IrCl_6 o K_3IrCl_6 . En los experimentos voltamperométricos se utilizaron disoluciones 1 mmol/L K_3IrCl_6 en 0.10 mol/L HCl llevadas a pH = 10.50 con K_2CO_3 , mientras que cuando se empleó la cronoamperometría como técnica electroanalítica, se utilizaron disoluciones 4.5 mmol/L envejecidas de los compuestos de Ir(III) e Ir(IV) mencionados anteriormente, disueltos en agua en presencia de 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ y 98 mmol/L H_2O_2 , y posteriormente llevadas a pH = 10.50 con K_2CO_3 . En este último caso se estudió el efecto del tiempo de envejecimiento de las disoluciones de depósito sobre las señales voltamperométricas y sobre la cantidad de recubrimiento generada. Finalmente, se muestra la aplicación del electrodo GC-IrOx al utilizarse en la detección voltamperométrica de insulina.

2. Introducción

Las técnicas de electrodepósito son muy versátiles, permitiendo modular características tales como la composición química, morfología de superficie y textura del depósito a través del control de parámetros experimentales, entre lo que destacan el programa de potencial aplicado, la densidad de corriente empleada, el tiempo de depósito, el material del sustrato, la composición del baño electroquímico, etcetera.¹ Los estados de oxidación del Ir varían de -3 a +9, por lo que en sus compuestos puede presentarse en diferentes estados de oxidación. En términos generales, la preparación de sus óxidos implica la obtención de un material precursor a través de una ruta preparativa a partir del reactivo de partida, para posteriormente generar el óxido de iridio. Este proceso de múltiples pasos puede aumentar la ambigüedad asociada con saber cuál especie química es la que en realidad funciona como precursor del producto final.²

A pesar de su escasez y costo, el óxido de iridio se aplica en diversos campos tecnológicos.² En comparación con otros electrodos modificados con óxidos metálicos, las nanopartículas de óxido de iridio (IrOx) son estables y con una excelente reversibilidad electroquímica en un intervalo amplio de pH, presentando la posibilidad de diversas aplicaciones como la generación de dispositivos en diagnóstico clínico, fuentes de energía, dispositivos electrocrómicos, reducción de oxígeno, sensores de pH, fabricación de sensores y biosensores, así como mediador de transferencia de electrones en procesos electrocatalíticos y de electroanálisis gracias al valor elevado de la constante de velocidad de transferencia electrónica del par redox Ir(IV)/Ir(III).³

Existen varias investigaciones respecto al electrodepósito de óxido de iridio (IrOx) sobre diferentes sustratos como carbono vítreo,^{1,3-9} acero inoxidable,¹⁰ diamante dopado con boro (BDD),¹¹ entre otros. En el presente trabajo, se estudia el electrodepósito de estos óxidos sobre carbono vítreo. Hay dos aspectos importantes a considerar para los electrodepósitos de óxido de iridio: la disolución electrolítica y la técnica electroquímica a utilizar para el electrodepósito. Con respecto al primero, pueden utilizarse disoluciones de Ir(III) o Ir(IV), ya sea en la forma de cloruro^{10,12,13} o de la sal del complejo hexacloroiridato^{1,3-9,11} como parte de una mezcla de compuestos, mientras que en las técnicas de electrodepósito se han utilizado la voltamperometría cíclica,^{1,3-5,10,11} pulsos de potencial¹⁴ y el depósito galvanostático.^{7-9,13} En este trabajo se utilizó como técnica de electrodepósito la voltamperometría cíclica, al ser la técnica más simple y rápida para electrodepósitos,⁴ así como electrodepósito por pulsos de potencial, en donde el potencial aplicado, E, aumenta de E_1 a E_2 en algún punto y la corriente se mide a lo largo del tiempo,¹⁵ para lo cual utilizó la cronoamperometría.

Terashima *et al.* realizaron depósitos de óxido de iridio (IrOx) en un electrodo de diamante dopado con boro (BDD) con diferentes técnicas, como el depósito galvanostático catódico y anódico, potencial cíclico y pulsos de potencial, concluyendo que el uso de esta última técnica asegura excelente estabilidad electroquímica y mecánica del depósito.¹⁴

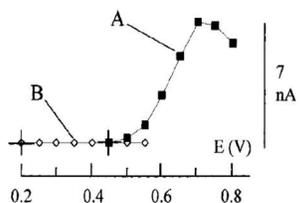


Figura 3.1. Voltamperogramas hidrodinámicos para la oxidación de 0.20 $\mu\text{mol/L}$ de insulina en un electrodo de IrOx en (A) buffer de fosfatos pH = 7.40 y (B) buffer de fosfatos a pH = 12.¹⁶

Los depósitos de IrOx se han utilizado en varios sustratos para determinar diferentes analitos como catecolaminas,^{9,17} H_2O_2 ,¹⁴ ácido L-ascórbico,¹⁸ entre otros; sin embargo, este trabajo se enfocó principalmente en la insulina. Pikulski y Gorski¹⁶ utilizan el electrodo GC-IrOx obtenido a partir de voltamperometría cíclica, para dicho analito, planteando que su actividad catalítica está relacionada con la combinación de la mediación de la transferencia de electrones, así como la transferencia de oxígeno relacionada a la química ácido/base de la película. En la figura 3.1 se observan los voltamperogramas para insulina a una concentración de 0.20 $\mu\text{mol/L}$ y a un potencial mayor a 0.8 V versus Ag/AgCl/NaCl 3 mol/L en buffer de fosfatos a pH = 7.40.

3. Hipótesis

El control de las condiciones de electrodeposición de óxidos de iridio sobre electrodos de carbono vítreo utilizando múltiples pulsos de potencial, permitirá obtener depósitos mecánica y electroquímicamente estables útiles en la detección y determinación analítica de insulina en disoluciones acuosas.

4. Objetivos

4.1 Objetivo general

Realizar un electrodeposición de óxido de iridio sobre un electrodo de carbono vítreo (GC-IrOx) utilizando las técnicas de voltamperometría cíclica y pulsos de potencial, para obtener un aumento en la sensibilidad con respecto al electrodo sin modificar, para la cuantificación de insulina.

4.2 Objetivos específicos

- Obtener un electrodo modificado de carbono vítreo con óxido de iridio a partir de la técnica de voltamperometría cíclica, utilizando disoluciones 1 mmol/L de Ir(III) e Ir(IV) en medio básico.
- Obtener un electrodo modificado de carbono vítreo con óxido de iridio a partir de la técnica de pulsos de potencial, utilizando disoluciones 4.5 mmol/L de Ir(III) e Ir(IV) con 40 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y 98 mmol/L H_2O_2 en medio básico.
- Utilizar los electrodos de carbono vítreo modificados con óxido de iridio (GC-IrOx) para la determinación de insulina y comparar su comportamiento con el electrodo de carbono vítreo sin modificar (GC).

5. Parte experimental

5.1. Reactivos y equipos

Los reactivos utilizados en esta investigación fueron K_2IrCl_6 (Sigma-Aldrich), K_3IrCl_6 (Sigma-Aldrich), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Técnica Química S.A.), H_2O_2 al 30% (9.8 mol/L) (Química Rique S.A. de C.V.), NaOH (J.T. Baker), K_2CO_3 (Merck), HCl (J.T. Baker), insulina comercial: 100 UI/mL Insulex R (PiSa), disoluciones buffer pH = 4.00, 7.00 y 10.00 (Atlas Scientific), alúmina Micropolish de 1.0, 0.3 y 0.05 μm (Buehler). Para todas las disoluciones se utilizó agua desionizada (18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). Por otro lado, para realizar los depósitos por pulsos, se utilizó el potencióstato CHI920C (CH Instruments), mientras que para realizar los depósitos por voltamperometría cíclica se utilizó el PalmSens4 (PalmSens). En este trabajo se utilizó como electrodo de trabajo el de carbono vítreo (GC, 3 mm de diámetro), Ag/AgCl/KCl saturado como referencia y grafito como contraelectrodo (todos CH instruments). Adicionalmente se utilizaron: parrilla de calentamiento PC-420D (Corning), pHmetro Orion 5 Star (Thermo Scientific), pulidora MetaServ 250 (Buehler) y desionizador PureLab Ultra (ELGA).

5.2. Metodología experimental

5.2.1. Obtención de recubrimientos de óxido de iridio (IrOx) sobre carbono vítreo (GC)

Inicialmente se pulió el electrodo GC con alúmina de 1.0, 0.3 y 0.05 μm , y a continuación se le realizó un tratamiento con voltamperometría cíclica esencial para limpiar y activar la superficie del electrodo.¹² Para ello, se realizaron 5 barridos de 1.2 a -0.3 V en 0.10 mol/L H_2SO_4 a 50 mV/s. A continuación, se presentan a grandes rasgos los procedimientos para obtener este recubrimiento utilizando las técnicas de pulsos de potencial y voltamperometría cíclica.

5.2.1.1. Pulsos de potencial: Se consideró tanto la preparación de la disolución de depósito como la selección de un programa de pulsos de potencial adecuado. Para las disoluciones de depósito, con base en las referencias consultadas,^{10,14} se prepararon disoluciones 4.5 mmol/L tanto de Ir(IV) como de Ir(III). En el primer caso se disolvieron 10.9 mg de K_2IrCl_6 en 5 mL de agua desionizada, agitando por 10 min. A continuación, se agregaron 26.79 mg de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y se continuó la agitación por 10 min más. Para la disolución de Ir(III) se utilizaron 11.8 mg de K_3IrCl_6 y se continuó la preparación se hizo de igual manera que para Ir(IV); el tiempo de añejamiento de la disolución se considerará más detenidamente en la discusión de resultados. En ambos casos, se añadieron 50 μL de H_2O_2 al 30% (9.8 mol/L) y se agitó por 15 min, finalizando con el ajuste del pH aproximadamente a 10.5 con K_2CO_3 . Con respecto al programa de pulsos, con base en el trabajo de Terashima *et al.*¹⁴, que usa electrodos de BDD, se buscó utilizar un programa de pulsos, idealmente de 2 etapas, para la obtención del electrodo GC-IrOx.

5.2.1.2. Voltamperometría cíclica: De igual manera que para el caso anterior, se buscó obtener los recubrimientos a partir de una disolución 1 mmol/L de Ir(III). Esta se preparó disolviendo 5.22 mg de K_3IrCl_6 en 10 mL de 0.10 mol/L HCl. Posteriormente se calentó a 80 °C por 3 horas. Para la realización del depósito, se tomaron 5 mL de esta disolución, se hizo pasar nitrógeno por 5 minutos y se llevó a pH = 10.5 utilizando K_2CO_3 . Se eligió un intervalo de potencial de barrido de 0.0 a 1.4 V versus Ag/AgCl/KCl saturado a una velocidad de 50 mV/s y con 30 barridos sucesivos.

5.2.2. Estudio de aplicaciones electroanalíticas: insulina

Se preparó una disolución 0.01 mmol/L de insulina en 0.1 mol/L buffer de fosfatos a pH = 7.00, utilizando insulina humana comercial 100 UI/mL Insulex R. Considerando la equivalencia de 1 $\mu\text{UI/mL}$ = 6.00 pmol/L,¹⁹ se tiene que dicha insulina comercial posee una concentración de 0.6 mmol/L; por lo tanto, se tomaron 83.3 μL y se disolvieron en 5 mL de la disolución buffer. Para las mediciones se utilizó la voltamperometría cíclica, observando si había cambios importantes en el comportamiento del recubrimiento de IrOx respecto al electrodo GC. Una vez se comprobó una buena respuesta por parte del electrodo GC-IrOx, se procedió a obtener una curva de calibración, realizando adiciones de 83.3 μL de la 0.6 mmol/L insulina comercial, para ir obteniendo concentraciones de 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 mmol/L.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Recubrimiento de IrOx en electrodo GC a partir de disoluciones 4.5 mmol/L de K_2IrCl_6 o K_3IrCl_6 en 40 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y 98 mmol/L H_2O_2 , ajustadas a pH \approx 10.5 con K_2CO_3 .

Con base al procedimiento presentado por Terashima *et al.*¹⁴ se buscó obtener un electrodo GC-IrOx usando el programa de pulsos presentado en la figura 5.1. La disolución de depósito se preparó de acuerdo a Kakoei *et al.*¹⁰ cambiando el uso de $\text{IrCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por K_2IrCl_6 y $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, respectivamente. Es importante remarcar que Terashima *et al.*¹⁴ utilizan K_2IrCl_6 , al igual que en el presente trabajo, pero a menor concentración. Con base en lo anterior, la disolución de depósito

de Ir(IV) estuvo compuesta por 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 llevada a pH = 10.7 con K_2CO_3 . Los cambios de color durante su preparación se observan en la figura 5.2.

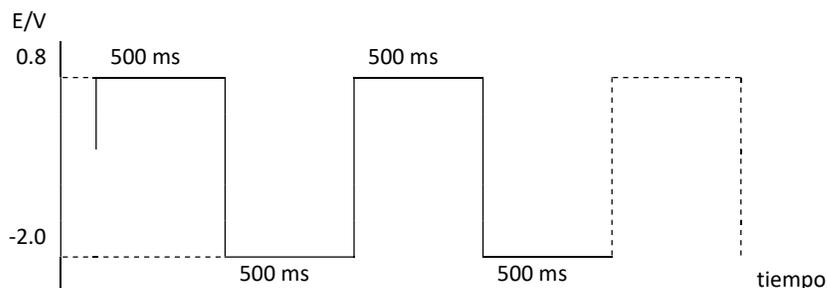


Figura 5.1. Programa de pulsos de potencial propuesto por Terashima *et al.*¹⁴ para la obtención de un electrodo GC-IrOx, utilizando un electrodo de Ag/AgCl/KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo. Se llevaron pulsos de 0.8 V a -2.0 V por periodos de 500 ms llevando un tiempo total de 20 s.



Figura 5.2. Cambios de color de la disolución de depósito de Ir(IV) a medida que se hicieron las adiciones de sus diferentes componentes.

Según el estudio realizado por Steegstra y Albert, parece ser que los complejos de oxalato no son las especies activas en el electrodeposición. El oxalato pareciera actuar como un agente estabilizante para las partículas de óxido de iridio. El H_2O_2 reduce inicialmente el Ir(IV) a Ir(III), lo cual va acorde al cambio de coloración observado (ver figura 5.16) para el mismo procedimiento con Ir(III), pero en pH básico se convierte en un oxidante. Finalmente, el efecto amortiguador del carbonato reduce las fluctuaciones de pH y así estabiliza al sistema.²⁰

Kakooei *et al.*¹⁰ establecen que la disolución debe dejarse añejar por dos días para que alcance su color azul característico; además aconsejan no utilizar $(NH_4)_2IrCl_6$, ya que la disolución no cambia a color azul ni después de una semana de añejamiento.

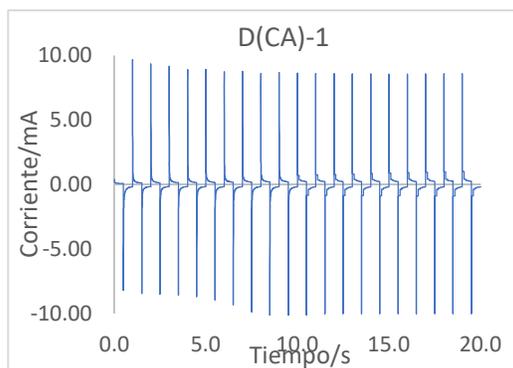


Figura 5.3. Cronoamperograma en un electrodo GC-IrOx, con las condiciones presentadas en la figura 5.1 a partir de una disolución de Ir(IV), añejada por 5 días. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl/KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. El depósito se identifica como D(CA)-1.

En el primer acercamiento a este procedimiento, después de dejar añejar la disolución por 5 días, no se observó dicho cambio de color; sin embargo, se utilizó la disolución de esta manera y con base al programa de pulsos presentado en la figura 5.1, se tiene el cronoamperograma de pulsos múltiples de la figura 5.3, donde es importante aclarar que se eligió una sensibilidad en el equipo de 10 mA, magnitud de corriente que fue superada alrededor de los 10 s, por lo que no están registrados las corrientes que superaron dicho valor. Para comprobar la presencia del depósito, se comparó el voltamperograma cíclico de los electrodos GC y GC-IrOx en una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00, lo que se muestra en la figura 5.4 a.

Para los cronoamperogramas y voltamperogramas presentados, el potencial de circuito abierto (PCA) corresponde al potencial de inicio.

Con fines comparativos, en la figura 5.4 b se presenta el voltamperograma de un electrodo de diamante dopado con boro modificado con óxido de iridio (BDD-IrOx).¹⁴ En ambos casos, es evidente la modificación del electrodo, mostrándose claramente los dos pares redox característicos comúnmente asignados a las transiciones de Ir(III)/Ir(IV) e Ir(IV)/Ir(V).²⁰ Las señales obtenidas a potenciales más cercanos a 0 V son equiparables. Sin embargo, aún se buscó conseguir el ácido oxálico y preparar la disolución según Kakooei *et al.*¹⁰ teniendo siempre al K_2IrCl_6 como la fuente de Ir(IV). A pesar de usar ácido oxálico, se obtuvieron resultados similares a los obtenidos hasta este momento, por lo que se continuó utilizando oxalato de sodio. Por otro lado, después de 12 días de la preparación de la disolución de depósito de Ir(IV) utilizada para el depósito D(CA)-1, se observó que esta tenía la coloración azul que se menciona en otros trabajos.^{7,9,10,14,21}

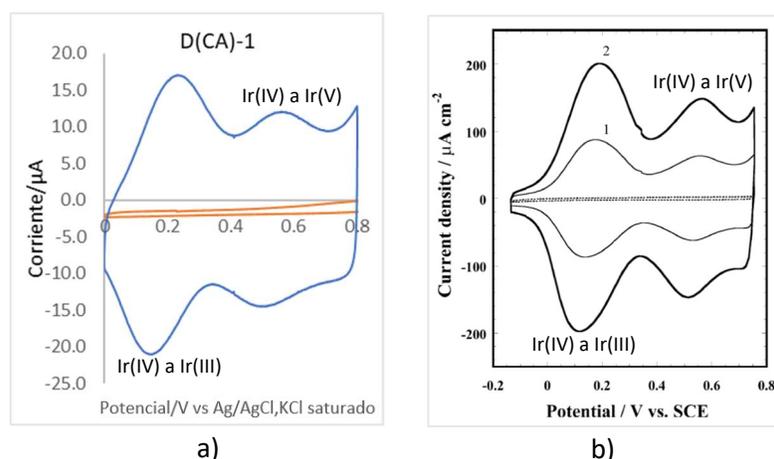


Figura 5.4. Voltamperograma cíclico de una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00 a 100 mV/s para un electrodo a) GC-IrOx donde se utilizaron 20 pulsos para el depósito identificado como D(CA)-1 (la línea naranja presenta la respuesta para GC sin modificar). Se partió de un PCA = 0.0 V. b) Electrodo BDD-IrOx reportado por Terashima *et al.*¹⁴ para (1) 10 pulsos y (2) 20 pulsos utilizados para el depósito (la línea punteada muestra la respuesta para BDD sin modificar).

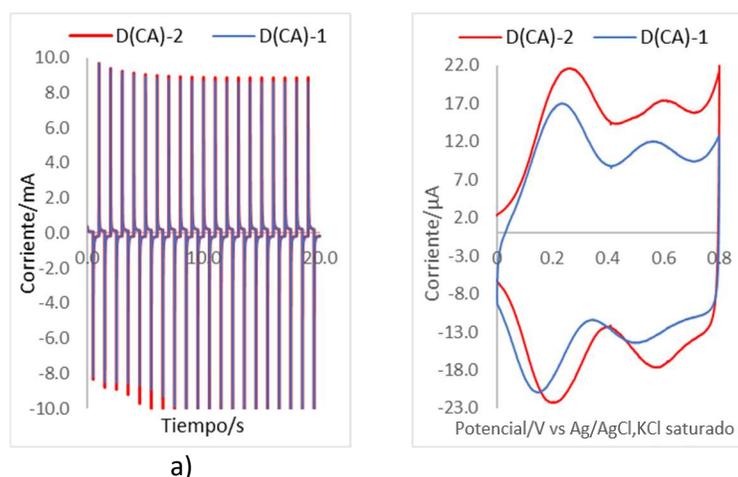


Figura 5.5. a) Cronoamperogramas para la obtención de electrodos GC-IrOx, con las condiciones de la figura 5.1 a partir de la disolución de Ir(IV), con un PCA = 0.09 V. El depósito D(CA)-1 se preparó con 5 días de añejamiento de la disolución de depósito, mientras D(CA)-2 se preparó con 12 días. b) Voltamperogramas cíclicos de electrodos GC-IrOx en una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00. El barrido de potencial comprendió el intervalo de 0.0 a 0.8 V para D(CA)-1, con un PCA = 0.56 V y de -0.2 a 0.8 V para D(CA)-2, con un PCA = 0.11 V, a 100 mV/s. En todos los casos se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo.

En la figura 5.5 a se presenta el cronoamperograma para un nuevo depósito denominado D(CA)-2, el cual se obtuvo de igual forma que D(CA)-1, siendo la diferencia los días de añejamiento de la disolución. En dicha figura, se observa que D(CA)-2 alcanza corrientes mayores que las de D(CA)-1, superando en menor tiempo las corrientes de reducción de 10 mA. De igual forma, en la figura 5.5 b se presentan los voltamperogramas cíclicos en una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00 para los electrodos modificados con ambos depósitos. Puede observarse una mayor corriente para la señal de oxidación en D(CA)-2, lo cual confirma la importancia del tiempo de añejamiento de la disolución de depósito (esto será discutido más ampliamente en la sección 5.3.1.1. Por otro lado, con el objetivo de no alcanzar corrientes tan elevadas y evitar problemas de funcionamiento del equipo, se modificó el programa de pulsos anterior para disminuir las corrientes por debajo de 10 mA, el cual se presenta en la figura 5.6 a. En este programa, se buscó utilizar un pulso inicial de

tiempo corto (0.2 s) al potencial de -2.0 V para reducir las corrientes catódicas, y a continuación proceder a aplicar únicamente dos pulsos de mayor duración, en donde el potencial más bajo se disminuyó a -1.8 V, mientras que el potencial más alto se aumentó a 1.2 V. En la figura 5.6 b se tiene el cronoamperograma asociado al programa de pulsos presentado, en donde, a simple vista, no se observa señal alguna que indique la formación de depósito.

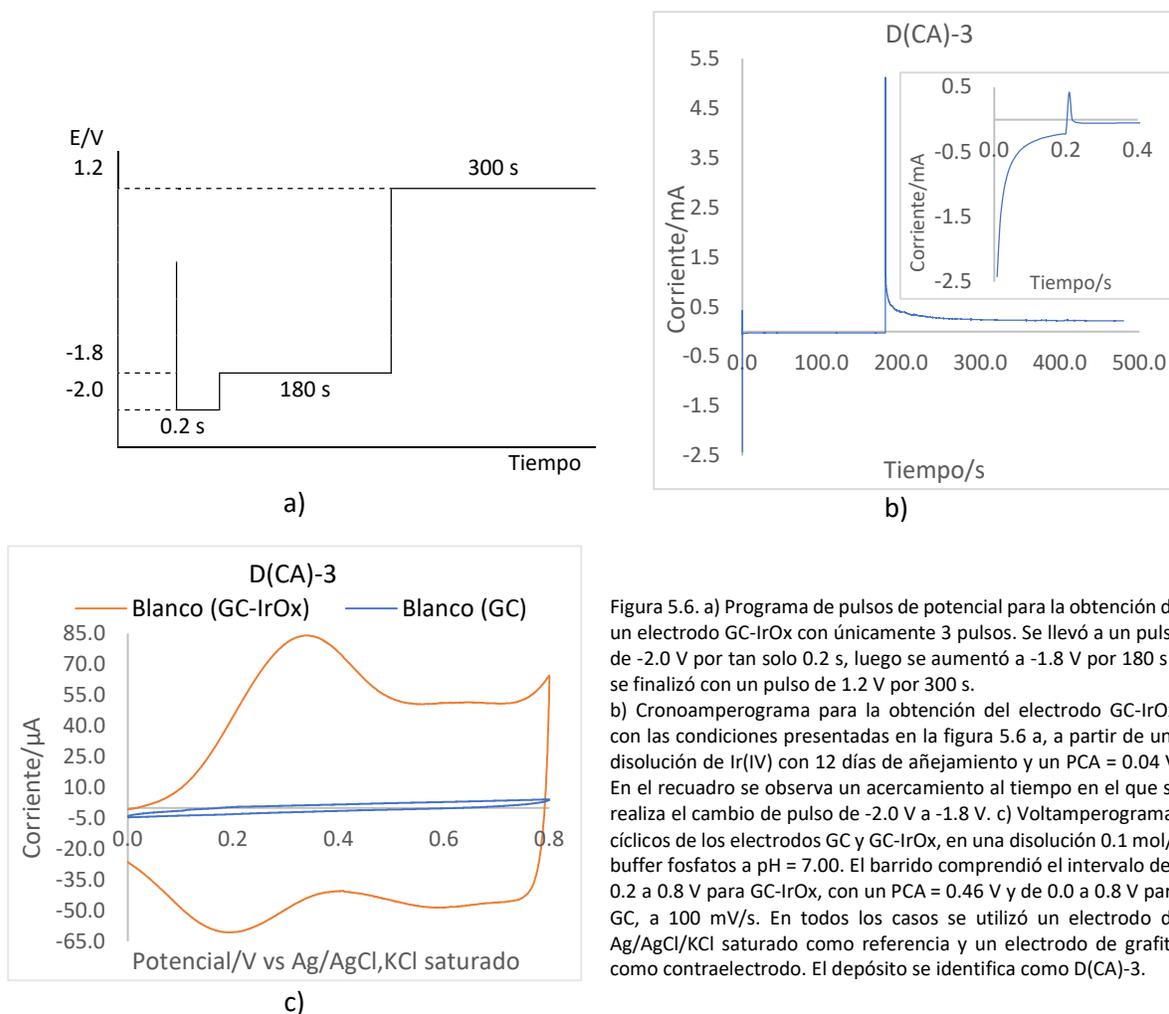


Figura 5.6. a) Programa de pulsos de potencial para la obtención de un electrodo GC-IrOx con únicamente 3 pulsos. Se llevó a un pulso de -2.0 V por tan solo 0.2 s, luego se aumentó a -1.8 V por 180 s y se finalizó con un pulso de 1.2 V por 300 s. b) Cronoamperograma para la obtención del electrodo GC-IrOx, con las condiciones presentadas en la figura 5.6 a, a partir de una disolución de Ir(IV) con 12 días de añejamiento y un PCA = 0.04 V. En el recuadro se observa un acercamiento al tiempo en el que se realiza el cambio de pulso de -2.0 V a -1.8 V. c) Voltamperogramas cíclicos de los electrodos GC y GC-IrOx, en una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00. El barrido comprendió el intervalo de -0.2 a 0.8 V para GC-IrOx, con un PCA = 0.46 V y de 0.0 a 0.8 V para GC, a 100 mV/s. En todos los casos se utilizó un electrodo de Ag/AgCl/KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. El depósito se identifica como D(CA)-3.

Sin embargo, si se realiza un acercamiento (recuadro de la figura 5.6 b), sí puede observarse un aumento de corriente que alcanza los 0.42 mA a 0.2 s, lo que indica nucleación. La formación de depósito puede ser confirmada gracias al voltamperograma cíclico presentado en la figura 5.6 c; en donde, a un potencial aproximadamente de 0.33 V, se observa una señal de oxidación con una magnitud de 84 μ A, la cual es el valor de corriente mayor alcanzado hasta el momento.

A partir de este resultado, se decidió eliminar el primer pulso de potencial de 0.2 s a -2.0 V, usando ahora un programa de potencial más sencillo. Por otro lado, se aumentó el tiempo del pulso a -1.8 V de 180 a 300 s. La propuesta del nuevo programa de pulsos se observa en la figura 5.7 a, mientras que en la figura 5.7 b se tiene el cronoamperograma respectivo, donde a simple vista no se observa una señal que indique la formación del depósito. Sin embargo, el voltamperograma de la figura 5.8 a es una evidencia contundente de la modificación del electrodo GC. Es importante mencionar que, gracias a este nuevo programa de pulsos, aparece una señal de oxidación en 0.32 V con una magnitud de 94 μ A, además de que, por primera vez, se observa a simple vista el recubrimiento de IrOx color azul, el cual se muestra en la figura 5.8 b.

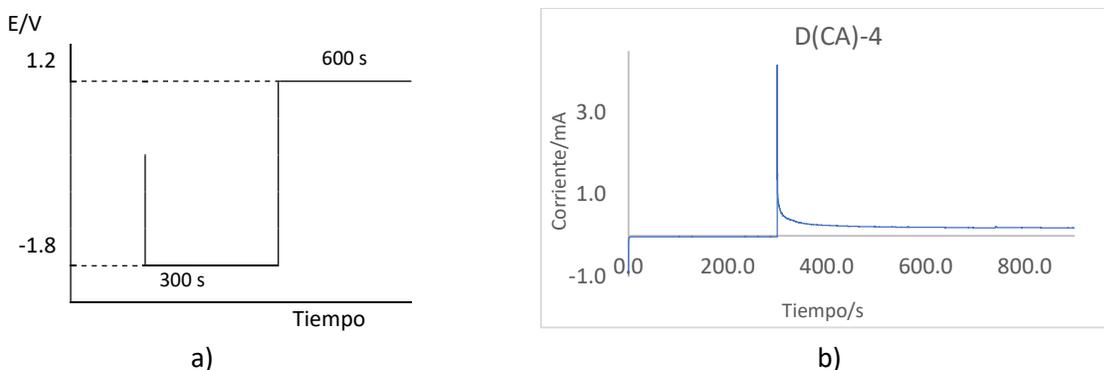


Figura 5.7. a) Programa de pulsos de potencial para la obtención del electrodo GC-IrOx. A partir del PCA = 0.12 V, se inició con un pulso de -1.8 V por un periodo de 300 s y luego a 1.2 V por un periodo de 600 s. b) Cronoamperograma obtenido para el programa de pulsos presentado en 5.7 a, a partir de una disolución de Ir(IV) con 13 días de añejamiento. En todos los casos se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como electrodo de referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. El depósito se identifica como D(CA)-4.

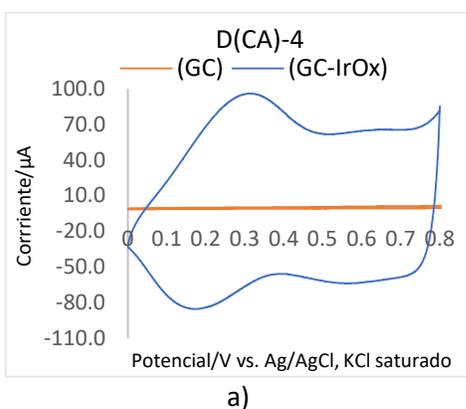


Figura 5.8. a) Voltamperogramas cíclicos de los electrodos GC y GC-IrOx, preparado a partir de una disolución de Ir(IV), en disolución buffer fosfatos 0.1 mol/L a pH = 7.00, utilizando un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo. El barrido de potencial fue de 0.0 a 0.8 V para GC-IrOx, con un PCA = 0.39 V y de 0.0 a 1.0 V para GC, a 100 mV/s.

b) Fotografía del electrodo GC-IrOx. El depósito se identifica como D(CA)-4.

Por todo lo anterior, este procedimiento se consideró como nuevo punto de partida; sin embargo, se tiene el inconveniente de esperar dos semanas para que la disolución de depósito presente el color azul esperado, por lo que se decidió trabajar con dos disoluciones de depósito adicionales, que en la medida de lo posible se asemejaran a la composición de las disoluciones usadas tanto por el grupo de Kakoei¹⁰ como por el de Terashima.¹⁴ Para el primer caso, se preparó una disolución de Ir(IV) conformada por 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40 mmol/L $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ + 98 mmol/L H_2O_2 ajustada a pH = 10.6 con K_2CO_3 (este trabajo utiliza $IrCl_4 \cdot xH_2O$ como fuente de iridio) mientras que para el segundo, se preparó una disolución de Ir(IV) sin H_2O_2 , conformada por 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40.3 mmol/L $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ajustada a pH = 10.6 con K_2CO_3 . Terashima¹⁴ suprime el H_2O_2 en la disolución de depósito. Mientras tanto, en la figura 5.9 a, pueden observarse los cronoamperogramas para ambas disoluciones. En ellos se evidencia como la disolución de Ir(IV) que contiene H_2O_2 , presenta una mayor corriente positiva, lo cual podría significar una mayor formación del recubrimiento GC-IrOx (D(CA)-5) en comparación del cronoamperograma obtenido a partir de la disolución que carece de este componente. Esto puede confirmarse con la figura 5.9 b, donde se tienen la comparación de los dos voltamperogramas cíclicos para los depósitos obtenidos. Es evidente que el voltamperograma del depósito D(CA)-5 es muy similar a los obtenidos anteriormente, a diferencia del depósito D(CA)-6. El voltamperograma de este último indicaría una modificación del electrodo de carbono vítreo, pero de una forma diferente, observándose únicamente el par Ir(IV)/Ir(V). Con base a lo anterior, parece ser que se tienen mejores resultados para la disolución con H_2O_2 , por lo que se decidió continuar trabajando con este componente.

Si se comparan los voltamperogramas del depósito D(CA)-4 obtenido con la disolución de Ir(IV) con 13 días de añejamiento de la figura 5.8 a con el depósito D(CA)-5 de la figura 5.9 b con 2 días de añejamiento, se obtiene una mayor señal para el depósito con la primera, por lo que es de

considerar que aunque ambas contienen H_2O_2 , la primera tiene más días añejada. Por otro lado, se logró el objetivo de mantener corrientes por debajo de los 10 mA; sin embargo, para buscar una mayor cantidad de depósito, se volvieron a utilizar pulsos de periodos cortos. En la figura 5.1 se muestra el programa de pulsos cortos utilizado previamente, pero debe considerarse que este programa generó las corrientes superiores a los 10 mA. El trabajo de Sheasha *et al.*¹² ilustra más con respecto a la utilización de esta técnica de electrodeposición, en cuyo trabajo se busca obtener un depósito de Ir metálico sobre un electrodo GC con nucleación progresiva de los sitios activos, al aplicar un sobrepotencial alto por pocos milisegundos, permitiendo así la nucleación mientras se evita el bloqueo de la superficie debido a la formación de burbujas. A continuación, el nuevo programa de potencial utilizado se presenta en la figura 5.10.

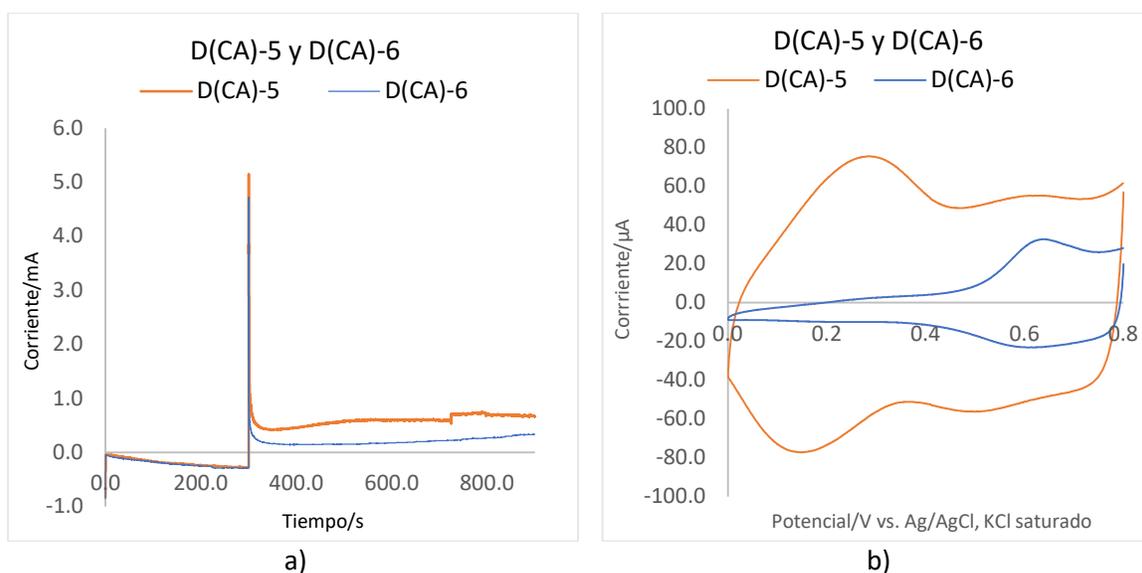


Figura 5.9 a) Cronoamperograma para la obtención de electrodos GC-IrOx con las condiciones presentadas en la figura 5.7 a y a partir de las disoluciones con 2 días de añejamiento, preparadas con (PCA = 0.10 V) y sin peróxido de hidrógeno (PCA = 0.13 V), identificados como D(CA)-5 y D(CA)-6, respectivamente. b) Voltamperogramas cíclicos de los electrodos GC-IrOx con D(CA)-5 y D(CA)-6, en una disolución buffer de fosfatos 0.10 mol L^{-1} a $\text{pH} = 7.00$. El barrido de potencial fue de 0.0 a 0.8 V a 100 mV/s para ambos depósitos. En todos los casos se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo.

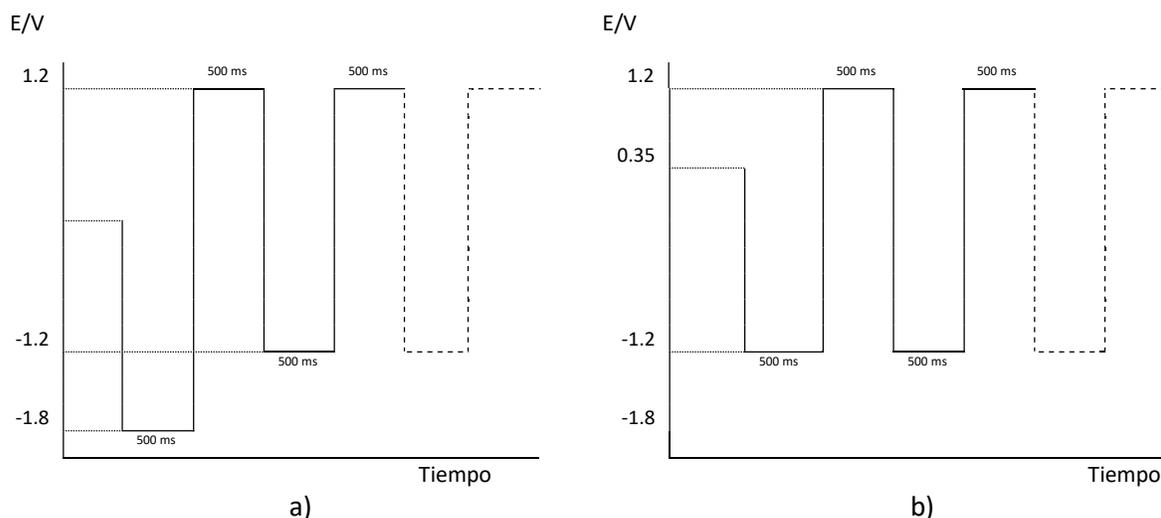


Figura 5.10. Programa de pulsos de potencial para la obtención de electrodo GC-IrOx, con un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo. El programa constó de dos etapas: a) etapa 1: Se partió del potencial de circuito abierto, posteriormente se aplicó un solo pulso de 500 ms a -1.8 V y a continuación, se aplicaron pulsos de 500 ms oscilando entre los potenciales de 1.2 V y -1.2 V . El tiempo total fue de 6 s. b) etapa 2: Se partió del potencial de circuito abierto de 0.35 V y posteriormente se aplicaron pulsos de 500 ms oscilando entre los potenciales de 1.2 V y -1.2 V . El tiempo total fue de 600 s.

Al observar la figura 5.10, se tiene un solo pulso de -1.8 V y en adelante, el potencial negativo aplicado es de -1.2 V , buscando que la corriente negativa no supere los 10 mA . Los cronoamperogramas obtenidos se presentan en la figura 5.11; en donde la figura 5.11 a, corresponde al cronoamperograma de la etapa 1 del programa de pulsos de la figura 5.10, mientras la figura 5.11 b corresponde a la etapa 2. Por otro lado, en el voltamperograma cíclico de la figura 5.12 a, puede observarse cómo la señal para el depósito se incrementó considerablemente con esta nueva metodología. En la figura 5.12 b, el depósito IrOx puede observarse sobre el electrodo GC; sin embargo, en comparación del presentado en la figura 5.8 b, pareciera que este tiene propiedades iridiscentes, cambiando de color en función del ángulo de visión. Esto es una señal importante de un cambio en el tamaño de partícula, ya que la interacción de la luz con la superficie en sistemas iridiscentes implica la existencia de nanoestructuras con tamaños que se comparan a la longitud de onda en la región visible.²²

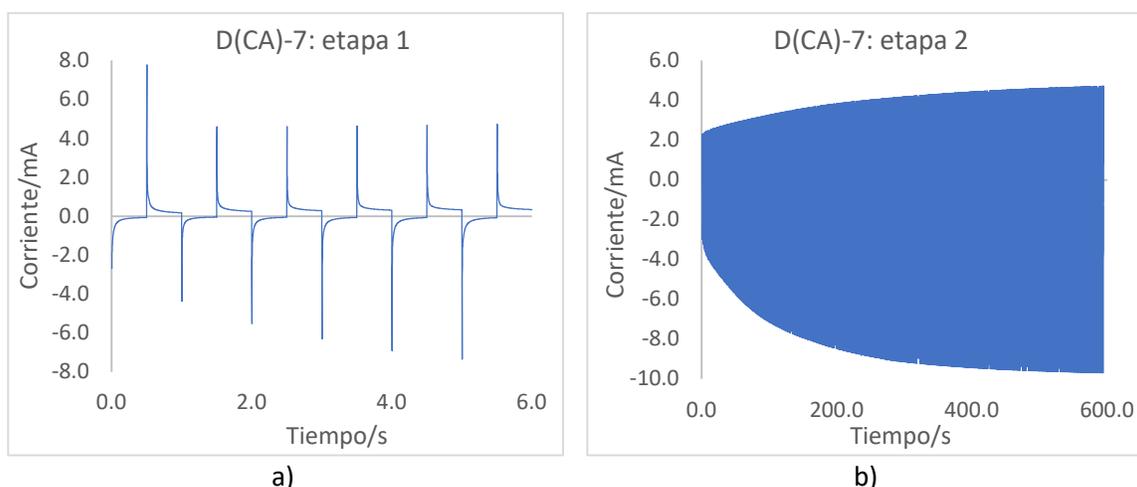


Figura 5.11. Cronoamperogramas para la obtención del electrodo GC-IrOx, con las condiciones presentadas en la figura 5.10, a partir de la disolución de Ir(IV), con 19 días de añejamiento. a) cronoamperograma del programa de pulsos de la etapa 1 que corresponde al presentado en la figura 5.10 a; se inició con un PCA = 0.10 V . b) cronoamperograma del programa de pulsos de la etapa 2 que corresponde al presentado en la figura 5.10 b; se inició con un PCA = 0.35 V . Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. El depósito se identifica como D(CA)-7.

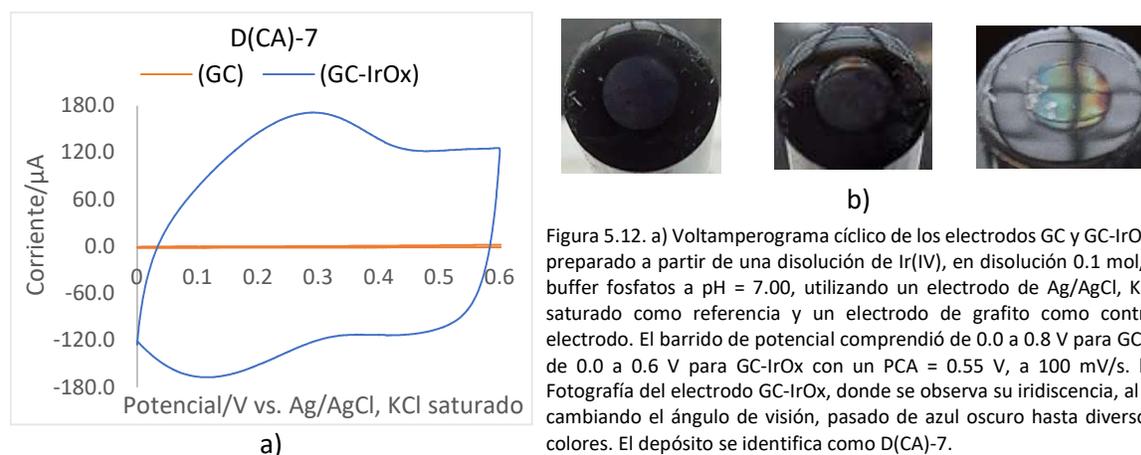


Figura 5.12. a) Voltamperograma cíclico de los electrodos GC y GC-IrOx, preparado a partir de una disolución de Ir(IV), en disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a $\text{pH} = 7.00$, utilizando un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. El barrido de potencial comprendió de 0.0 a 0.8 V para GC y de 0.0 a 0.6 V para GC-IrOx con un PCA = 0.55 V , a 100 mV/s . b) Fotografía del electrodo GC-IrOx, donde se observa su iridescencia, al ir cambiando el ángulo de visión, pasado de azul oscuro hasta diversos colores. El depósito se identifica como D(CA)-7.

A continuación, se estudió la posibilidad de obtener el depósito sin el pulso negativo de potencial. Para ello, se eligieron dos potenciales positivos; manteniéndose el de 1.2 V , pero eligiéndose uno mayor de 1.5 V como segundo pulso, el cual debería ayudar a aumentar la oxidación del iridio; sin embargo, la cantidad de depósito fue muy pobre. Esto va acorde a un experimento realizado

previamente, donde se aplicó un pulso negativo de -1.8 V por 300 s, y luego se estudió el electrodo modificado en una disolución K_2CO_3 a $pH = 10.51$ a través de voltamperometría cíclica, cuyo barrido 25 comparado contra el voltamperograma cíclico para un electrodo policristalino de Ir metálico en 0.1 mol/L KOH,²³ se observa en la figura 5.13.

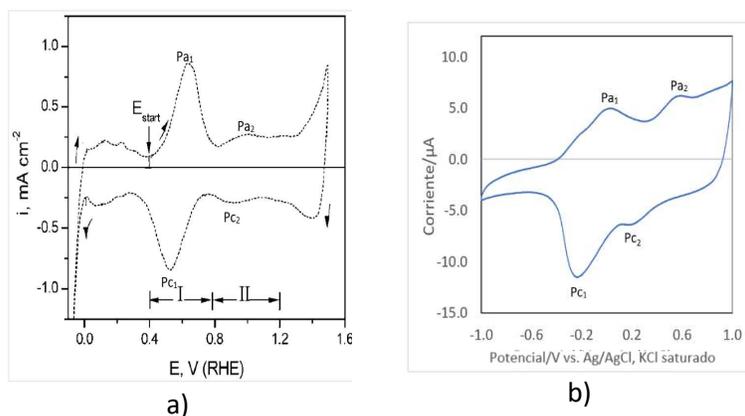


Figura 5.13. a) Voltamperograma cíclico de un electrodo de Ir policristalino en una disolución de 0.1 mol/L KOH a 100 mV/s. E_{start} marca el inicio y fin del ciclo y las flechas indican la dirección del barrido.²³ b) Voltamperograma del barrido 25 del electrodo GC modificado, luego de un pulso a -1.8 V por 300 s a partir de la disolución de Ir(IV). El barrido de potencial comprendió de -1.0 a 1.0 V a 100 mV/s. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo.

En la figura 5.13 a, la transición de $Ir_2O_3 + 2OH^- \rightleftharpoons 2IrO_2 + H_2O + 2e^-$, corresponde al par redox en la zona I, mientras que el par correspondiente a la zona II es adjudicado a la oxidación superior de $2IrO_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Ir_2O_5 + H_2O + 2e^-$. A pesar de que las magnitudes de corriente son muy bajas, estos pares pueden identificarse en la figura 5.13 b. A partir de la figura 5.13, podría inferirse que este pulso de -1.8 V por 300 s, permite el depósito de una pequeña cantidad de Ir metálico sobre GC, y posteriormente es más fácil depositar el IrOx sobre dicha superficie modificada. De ahí posiblemente la importancia del pulso tan bajo de -1.8 V para lograr una mayor cantidad de depósito.

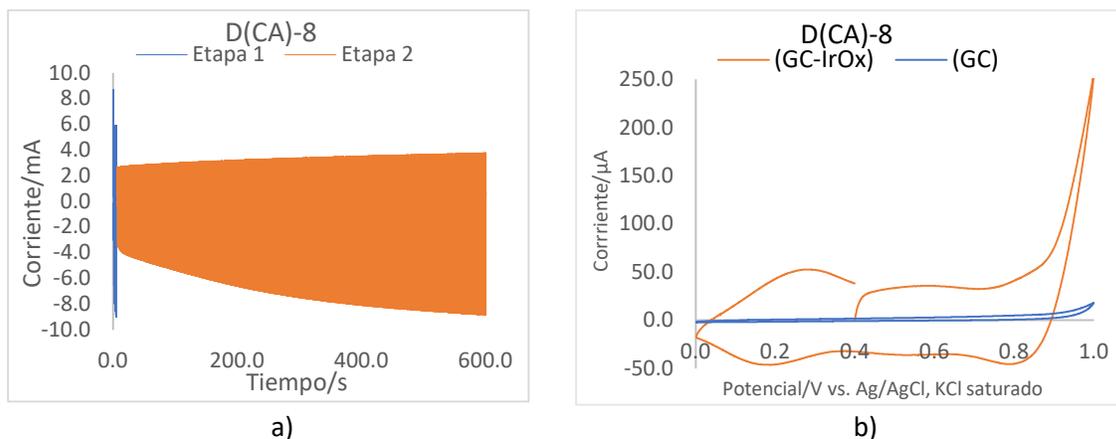


Figura 5.14. a) Cronoamperograma para la obtención del electrodo GC-IrOx a partir de una disolución de Ir(IV) compuesta por 4.5 mmol/L $K_2IrCl_6 + 40$ mmol/L $Na_2C_2O_4 + 98$ mmol/L H_2O_2 llevada a un $pH = 10.7$ utilizando K_2CO_3 ; con las condiciones de la figura 5.10, con un PCA de 0.10 y 0.38 V para la etapa 1 y 2, respectivamente b) Voltamperogramas cíclicos de los electrodos GC y GC-IrOx en una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a $pH = 7.00$. Se inició con un PCA = 0.37 V y el barrido de potencial comprendió el intervalo de 0.0 a 1.0 V, a una velocidad de barrido de 100 mV/s. En todos los casos, se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo. El depósito se identifica como D(CA)-8.

Posteriormente, se retomó el modelo de pulsos de la figura 5.10 para un nuevo recubrimiento, cuyos cronoamperogramas correspondientes se presentan en la figura 5.14 a; por otro lado, los voltamperogramas cíclicos de los electrodos GC y GC-IrOx pueden observarse en la figura 5.14 b. El PCA = 0.4 V posterior a la primera señal de oxidación, significa la presencia de óxido de iridio(IV). Llama mucho la atención que la corriente generada por la señal de oxidación del depósito en la

figura 5.14 b, no fue tan elevada como en el caso del depósito de la figura 5.12 a, por lo que se consideró el hecho que los días de añejamiento de la disolución de Ir(IV) en estos últimos experimentos ya ascienden a 33 días, lo que implica que fue utilizada para muchos experimentos.

5.3.1.1 Estudio de las disoluciones de depósito conformadas por 4.5 mmol/L de K_2IrCl_6 o K_3IrCl_6 en 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ y 98 mmol/L H_2O_2 por voltamperometría cíclica.

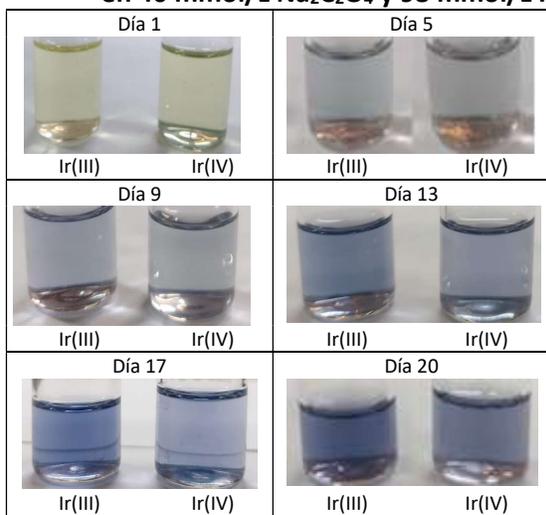


Figura 5.15. Evolución de color de las disoluciones 4.5 mmol/L de K_3IrCl_6 (izquierda) y K_2IrCl_6 (derecha) + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 9.8 mmol/L H_2O_2 ajustadas a pH = 10.5 con K_2CO_3

A partir de los resultados obtenidos con pulsos, se realizó un pequeño estudio de las disoluciones de K_2IrCl_6 y K_3IrCl_6 . Primero, se observó el cambio de color a azul oscuro, característico de una disolución coloidal de $IrOx$ hidratado.²⁰ Los autores que utilizan $IrCl_4 \cdot xH_2O$ como fuente de Ir, añejan de 2^{9,10,21,24-26} a 3 días²⁷ la disolución, siendo el color azul lo que indica la presencia de $IrOx$ coloidal; mientras que los que utilizan K_3IrCl_6 , dejan añejar la disolución a 35°C por 4 días y luego la almacenan por 4 °C por 2 semanas.^{7,8} Se prepararon disoluciones 4.5 mmol/L de Ir(III)/ K_3IrCl_6 y de Ir(IV)/ K_2IrCl_6 , ambas en 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 ajustadas a un pH de 10.5 con K_2CO_3 . En la figura 5.15 se tiene que al día 5, el color azul se empieza a observar en ambas disoluciones, pero la de Ir(III) se torna más azul con el tiempo; esto podría suponer una mayor

formación de $IrOx$ hidratado coloidal y, por lo tanto, en un mejor resultado en la obtención del recubrimiento; esta diferencia en tiempo podría deberse a la mayor afinidad del Ir(IV) por el ligando Cl^- en comparación al Ir(III).²⁸ Para observar cambios en su comportamiento, se monitorearon los voltamperogramas cíclicos de ambas disoluciones por 20 días; los resultados parciales pueden observarse en la figura 5.17. Con base a dicha figura, es notorio que los voltamperogramas para ambas disoluciones son similares, considerando que fueron preparadas con estados de oxidación diferentes para Ir; sin embargo, el H_2O_2 actúa inicialmente como un agente reductor durante la preparación de la disolución de Ir(IV).²⁰ Esto puede evidenciarse en la figura 5.2, donde se observan los cambios de color durante la preparación de la disolución de Ir(IV), y justo al adicionar H_2O_2 , se da el cambio de color pardo-rojizo a amarillento, ese último es característico de la disolución de Ir(III). Esto puede comprobarse con la figura 5.16, donde dicho color amarillento de la disolución de Ir(III), es casi constante durante toda la preparación.



Figura 5.16. Cambios de color de la disolución de depósito de Ir(III) a medida se hicieron las adiciones de sus diferentes componentes.

Las disoluciones presentaron potenciales de circuito abierto similares (de 0.0 a 0.1 V), además de lo que parecen ser 5 señales: 2 anódicas (señal I y II) y 3 catódicas (señal III, IV y V). Otra similitud es la diferencia entre el voltamperograma del día 1 con los demás, ya que la señal I y II están más definidas, algo que ya no ocurre en el día 5.

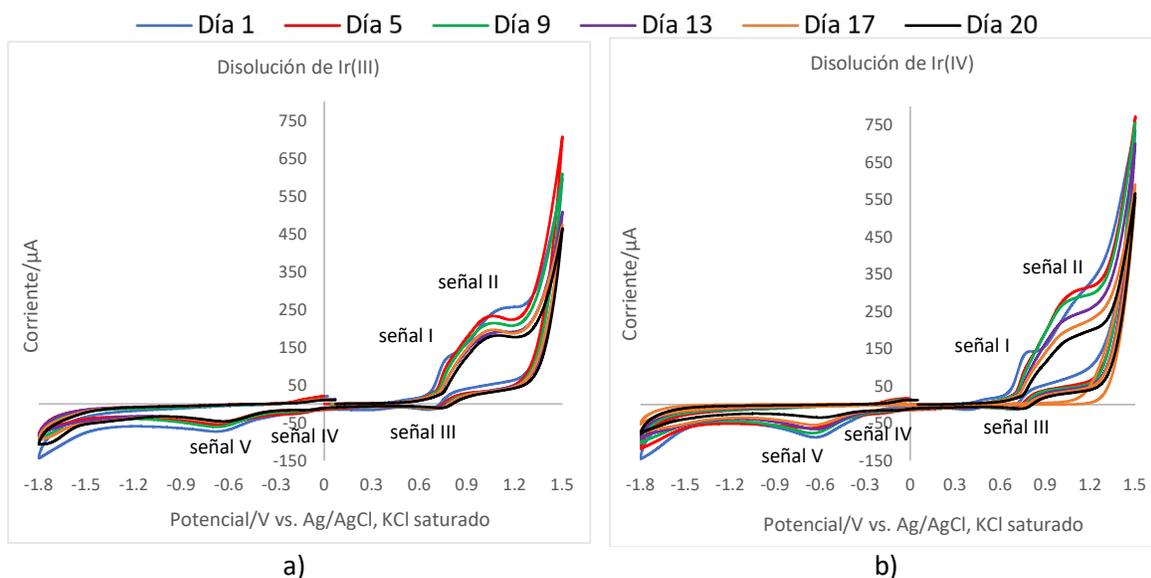


Figura 5.17. Voltamperogramas cíclicos de 20 días para a) disolución de Ir(III): 4.5 mmol/L K_3IrCl_6 + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 y llevada a pH = 10.5 con K_2CO_3 , y para b) disolución de Ir(IV): 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 y llevada a pH = 10.5 con K_2CO_3 . Los voltamperogramas se realizaron en dirección positiva con PCA cercanos a 0.0 V.

Adicionalmente, en la figura 5.18 se presenta un acercamiento a las señales observadas para la disolución de Ir(III) en el barrido de potencial positivo y negativo; en este caso, el día 1 será reemplazado por el día 3, ya que a partir de este día se realizaron los barridos en esta dirección. En dicha figura se observa que en el barrido positivo las señales I y II aumentan hasta el día 5, y posteriormente disminuyen. En el caso del barrido negativo, con el paso de los días, se hace notoria la señal previa a la señal II ($E \approx 0.3$ V), el cual no se observa en el barrido positivo; de igual forma, se observa un aumento en la señal III con el mismo comportamiento que la señal I y II en el barrido positivo. Por otro lado, considerando las figuras 5.18 a y b, se observa que las corrientes para la señal II son mayores en el barrido negativo que en el positivo. Esto tendría sentido, ya que se ha dado la reducción de las señales I y II en el barrido negativo, generando mayor especie reducida para oxidar en la interfase del electrodo, en comparación con el barrido positivo. Por otro lado, también se confirma que la reducción en las señales IV y V dependen de la oxidación de las señales I y II, al tenerse una corriente mayor en el barrido positivo, lo cual es un indicador de la formación de depósito. Adicionalmente se trazaron voltamperogramas a un blanco, el cual además de no contener Ir, requirió mucho menos K_2CO_3 para alcanzar el pH de 10.5; estos se observan en las figuras 5.18 e y f, donde se observan señales con corrientes pequeñas y variables, similares a las de los voltamperogramas de las disoluciones.

Los voltamperogramas para la disolución de Ir(IV) se observan en la figura 5.19, siendo muy similares a los de Ir(III), observándose el aumento de corrientes hasta el día 5 y luego se observa una disminución del día 9 en adelante. Por otro lado, las corrientes son mayores o iguales que para la disolución de Ir(III). Además, la definición de las señales anódicas I y II es más apreciable para el primer barrido de la disolución de Ir(IV) que en Ir(III).

De igual manera, se hizo una comparación del comportamiento del segundo barrido en la voltamperometría cíclica de estas disoluciones (no mostrado en este informe); donde pudo observarse el mismo comportamiento que presentaron las disoluciones en el primer barrido, con la diferencia de corrientes mayores para las señales, lo cual permite inferir la formación y crecimiento de depósito sobre el electrodo GC.

En función de la naturaleza conductora del óxido de iridio, un complejo sistema redox catódico y anódico crece con los barridos a medida que nuevas especies de iridio se depositan sobre la superficie del carbono vítreo.¹ Por otro lado, según Steegstra y Ahlberg,²⁰ quienes realizan un estudio de esta disolución de depósito, con la diferencia que parten de IrCl_4 y utilizan un electrodo de oro, aseguran que la señal anódica es muy sensible al proceso de pulido del electrodo y parece involucrar especies adsorbidas.

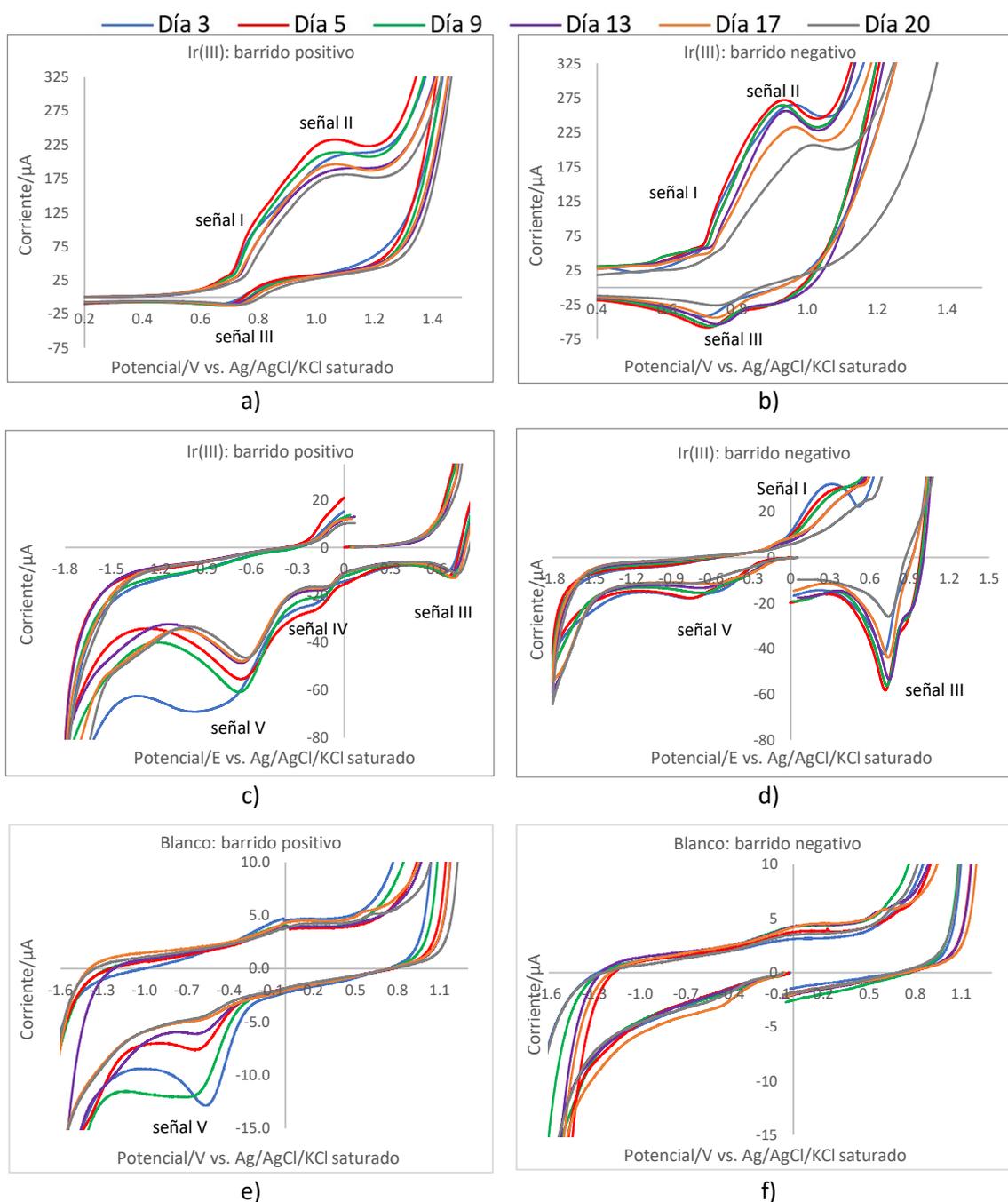


Figura 5.18. Ampliación a los voltamperogramas de estudio de una disolución de Ir(III) conformada por 4.5 mmol/L K_3IrCl_6 + 40 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 y llevada a pH = 10.5 con K_2CO_3 para a) barrido positivo con potenciales de 0.1 a 1.5 V y corrientes de -75 a 325 μA , y b) barrido negativo con potenciales de 0.1 a 1.5 V y corrientes de -75 a 325 μA ; así como c) barrido positivo con potenciales de -1.8 a 1.5 V y corrientes de -70 a 55 μA , y d) barrido negativo con potenciales de -1.8 a 1.5 V y corrientes de -70 a 55 μA . Los valores de PCA son cercanos a 0.0 V. Además, puede observarse e) el barrido positivo y f) el barrido negativo para la disolución blanco, conformada por 40 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 y llevada a pH = 10.5 con K_2CO_3 .

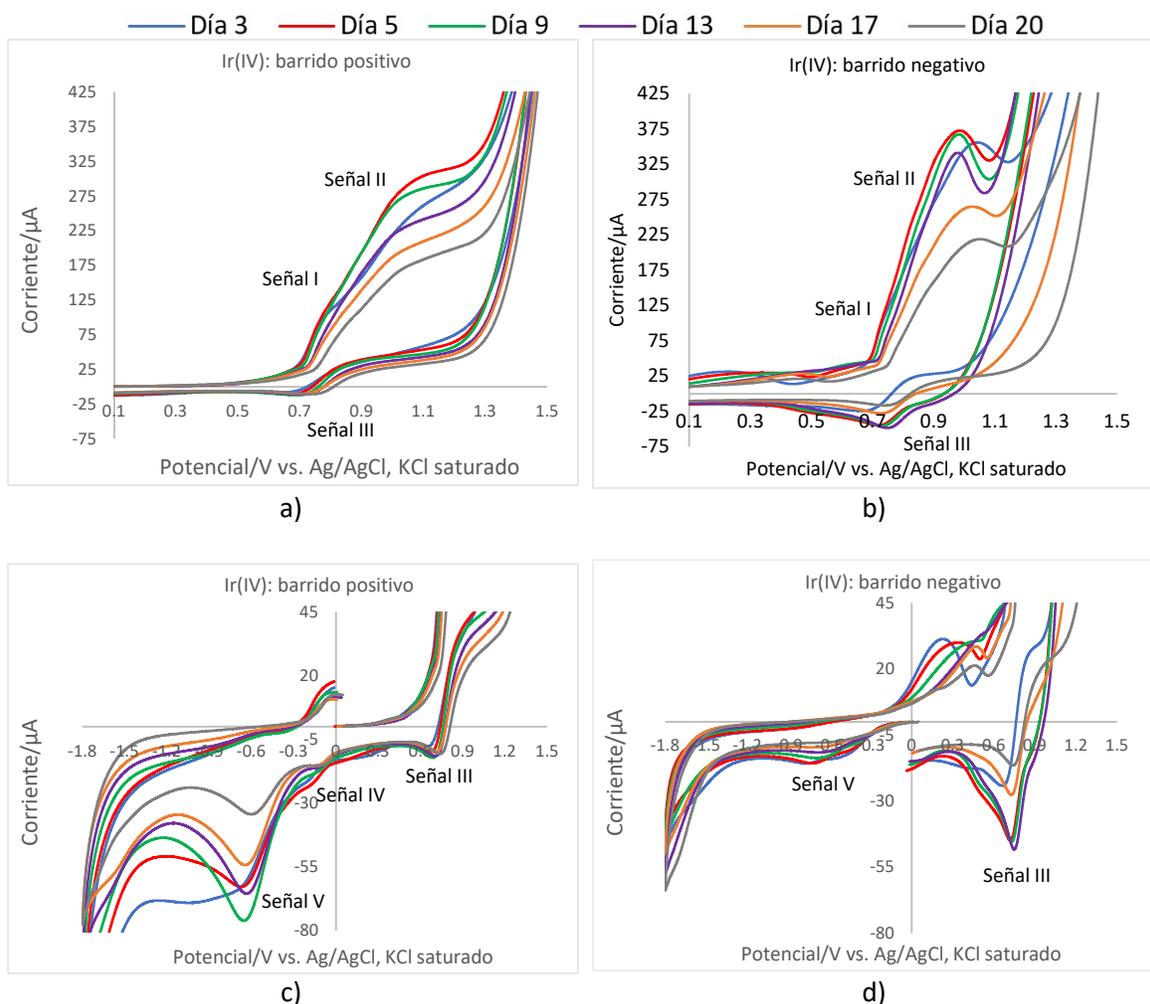


Figura 5.19. Ampliación a los voltamperogramas de estudio de la evolución de una disolución de Ir(IV) conformada por 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 y llevada a pH = 10.5 con K_2CO_3 para a) barrido positivo con potenciales de 0.1 a 1.5 V y corrientes de -75 a 310 μA , y b) barrido negativo con potenciales de 0.1 a 1.5 V y corrientes de -50 a 370 μA ; así como para c) barrido positivo con potenciales de -1.8 a 1.5 V y corrientes de -75 a 20 μA y d) barrido negativo con potenciales de -1.8 a 1.5 V y corrientes de -50 a 30 μA . El blanco para esta disolución es el mismo que se mostró en la figura 5.18 e) para barrido positivo y en la figura 5.18 f) para el barrido negativo. Los valores de PCA son cercanos a 0.0 V.

Con base en lo anterior y a rasgos muy generales, pueden plantearse las siguientes hipótesis respecto a las señales observadas:

Señal I y II: $Ir_2O_3 + 2OH^- \rightarrow 2IrO_2 + H_2O + 2e^-$. Al comparar las señales anódicas I y II con el blanco, puede intuirse que estas se deben a una reacción de oxidación que debería considerar el paso de Ir(III) a Ir(IV). El hecho que se observen dos señales, permite hacer la consideración que dicha oxidación a partir de dos formas de Ir(III) diferentes. Steegstra y Ahlbergh establecen el involucramiento tanto de nanopartículas como de una disolución polinuclear de complejos.²⁰

Señal III y IV: $2IrO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow Ir_2O_3 + 2OH^-$. Las señales catódicas podrían deberse a la reducción irreversible de Ir(IV) a Ir(III). Según Steegstra y Ahlberg,²⁰ los diversos picos catódicos observados en el barrido positivo, indica que el electrodeposición ha tomado lugar en el barrido directo.

Señal V: $H_2O_2 \rightarrow 2H^+ + O_2 + 2e^-$. Esta señal catódica llama mucho la atención, ya que también es muy evidente en el blanco. Si observamos detenidamente la figura 5.18 e, los días 3 y 9 en los cuales esta señal es más grande, también se observa un desplazamiento de las barreras catódicas y anódicas, lo cual puede dar una idea de esos días pudo tenerse remanentes del depósito que catalizaron la reacción de uno de los componentes del blanco, que para este caso se presume que es el H_2O_2 . La reacción entre un electrodo GC-IrOx y H_2O_2 es confirmada por Elzanowska *et al.*²⁹

5.3.1.2 Estudio de las disoluciones de depósito conformadas por 4.5 mmol/L de K_2IrCl_6 o K_3IrCl_6 en 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ y 98 mmol/L H_2O_2 , obteniendo depósitos con pulsos de potencial.

Se realizaron depósitos con la disolución de Ir(III) e Ir(IV) como las utilizadas en el apartado anterior, con diferentes días de añejamiento, utilizando la metodología de pulsos y retomando el programa presentado en la figura 5.10, siempre buscando que las corrientes no sobrepasaran los 10 mA para evitar problemas de funcionamiento del equipo. Ya que, si se obtuvieron corrientes negativas mayores a este valor, se utilizaron potenciales menos negativos, deteniendo el experimento si se superaban los -10 mA, y continuando con un nuevo cronoamperograma con un potencial menor que permitiera trabajar por debajo de la corriente mencionada. Esto es lo que determinó la variación de potencial y tiempo de los cronoamperogramas. En las tablas 5.1 y 5.2, se muestran las condiciones utilizadas para los depósitos en cada día a partir de las disoluciones de Ir(III) e Ir(IV), respectivamente; éstas dan la información del potencial de circuito abierto (PCA), los diferentes parámetros de potencial (E) y tiempo (t) utilizados en las diferentes cronoamperometrías (CA).

Tabla 5.1. Condiciones para la obtención de depósitos a partir de una disolución de Ir(III), conformada por 4.5 mmol/L K_3IrCl_6 + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 , ajustando el pH a 10.5.

Día	Depósito	PCA (V)	CA	Pulsos	Tiempo (s)	Tiempo total (s)
3	D(III)-1	0.08	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	597.0
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	174.0	
			3	$E_1= -0.5, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	417.0	
6	D(III)-2	0.07	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	602.0
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.1, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	267.0	
			3	$E_1= -0.7, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	293.0	
9	D(III)-3	0.07	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	589.7
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	83.7	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	500.0	
12	D(III)-4	0.11	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	591.9
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	28.2	
			3	$E_1= -0.7, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	87.7	
15	D(III)-5	0.10	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	572.3
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	19.3	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	343.0	
20	D(III)-6	0.12	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	588.8
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	7.7	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	51.1	
			4	$E_1= -0.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	220.0	
5	$E_1= 0.0, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	304.0				

Tabla 5.2. Condiciones para la obtención de depósitos a partir de una disolución de Ir(IV), conformada por 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40 mmol/L $Na_2C_2O_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 , ajustando el pH a 10.5.

Día	Depósito	PCA/V	CA	Pulsos	Tiempo/s	Tiempo total/s
3	D(IV)-1	0.04	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	599.0
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	455.0	
			3	$E_1= -0.6, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	138.0	
6	D(IV)-2	0.07	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	597.1
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.1, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	235.0	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	23.1	
4	$E_1= -0.3, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	333.0				
9	D(IV)-3	0.06	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	595.9
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -0.8, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	34.1	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	79.8	
4	$E_1= 0.0, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	476.0				
12	D(IV)-4	0.08	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	587.3
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	196.0	
			3	$E_1= -0.1, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	28.3	
			4	$E_1= 0.0, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	48.0	
5	$E_1= 0.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	309.0				
15	D(IV)-5	0.11	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	595.1
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	78.7	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	4.4	
4	$E_1= -0.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	506.0				
20	D(IV)-6	0.04	1	E= -1.8 t= 0.5	0.5	595.1
				$E_1= 1.2, E_2= -1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	5.5	
			2	$E_1= -1.2, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	22.2	
			3	$E_1= -0.4, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	275.0	
4	$E_1= 0.0, E_2= 1.2, t_1= t_2= 0.5$ s	292.0				

En las tablas 5.1 y 5.2, se observan las condiciones utilizadas para los depósitos en cada día a partir de la disolución de Ir(III) y la disolución de Ir(IV), respectivamente; éstas dan la información del potencial de circuito abierto (PCA), los diferentes parámetros de potencial (E) y tiempo (t) utilizados en las diferentes cronoamperometrías (CA). En términos generales, los valores de potencial aplicados en los diferentes días fueron muy variables. En cada día, cuando se encontraban potenciales que superaban las corrientes de -10 mA, se aplicaban potenciales menores en la próxima sesión de trabajo y así evitar corrientes tan altas; sin embargo, el problema persistía. Para todos los casos, se mantuvo constante la etapa 1 del programa de pulsos mostrado en la figura 5.10, y aunque se tuvieron corrientes que superaron el valor límite establecido, no fue tan problemático ya que esto ocurría prácticamente en los últimos segundos de la cronoamperometría. Volviendo a la tabla 5.1, llama la atención el depósito D(III)-6; ya que a medida se modificaron los potenciales negativos, se alcanzó el potencial de 0.0 V. Además, dicho depósito requirió de más cambios de potencial, completándose el depósito con 5 cronoamperogramas. Con respecto a la tabla 5.2, llaman la atención los depósitos D(III)-4 y D(III)-6; ya que a medida se fueron modificando

los potenciales negativos, se alcanzaron los potenciales de 0.2 V y de 0.0 V para la última etapa, respectivamente; siendo además D(III)-4 el que requirió mayores cambios en los potenciales, completando el depósito con 5 cronoamperogramas. Finalmente, en la figura 5.20 se observan los voltamperogramas cíclicos para los electrodos modificados en los diferentes días para ambas disoluciones. En la figura 5.20 a, para los depósitos obtenidos a partir de la disolución de Ir(III), hasta el día 12 se obtuvieron depósitos bastante similares (con excepción al día 9, que se tuvo una disminución apreciable), y es a partir del día 15 que se observa un aumento considerable en las corrientes del depósito. Mientras que en el caso de la figura 5.20 b, para los depósitos obtenidos a partir de la disolución de Ir(IV), hasta el día 15 se mantienen magnitudes de corrientes similares, y es a partir del día 20 que se observa un aumento considerable en las corrientes del depósito. Si se comparan ambas disoluciones, los depósitos obtenidos a partir de la disolución de Ir(III), presentan mayores magnitudes de corrientes. Los valores de PCA obtenidos para el electrodo modificado a los diferentes días presentaron un valor inicial de 0.61 V para el depósito de Ir(III) y un valor de 0.52 V para el depósito de Ir(IV), alcanzándose un valor máximo de 0.67 V para Ir(III) en el día 6 y 0.75 V para Ir(IV) en el día 19. En términos generales, dichos valores fueron fluctuantes a paso de los días. Los valores de PCA posteriores a la segunda señal de oxidación, indican la formación de Ir(V).

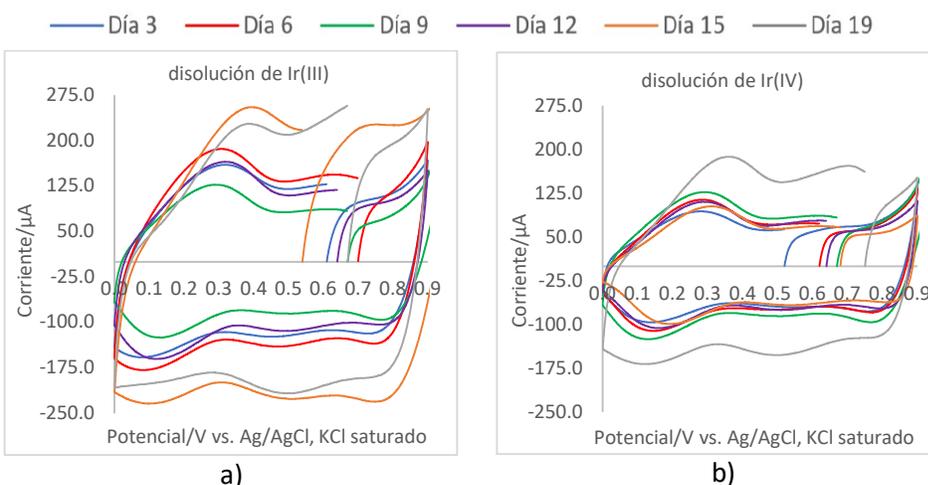


Figura 5.20. Voltamperogramas cíclicos de electrodo GC-IrOx en una disolución 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00, obtenidos en diferentes días de añejamiento a partir de una disolución de a) Ir(III) y una disolución de b) Ir(IV). En todos los casos se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contra electrodo. Los PCA están entre 0.54 y 0.70 V para Ir(III) y entre 0.31 y 0.75 V para Ir(IV).

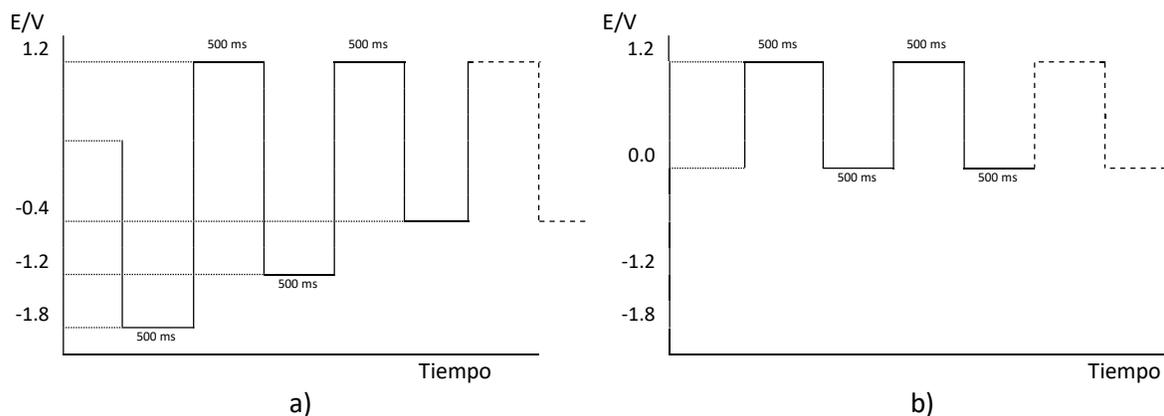


Figura 5.21 Programa de pulsos de potencial para la obtención del electrodo GC-IrOx a partir de la disolución de Ir(III) con 22 días de añejamiento. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia y un electrodo de grafito como contraelectrodo. a) etapa 1: Se partió del PCA, posteriormente se aplicaron pulsos en -1.8 V, 1.2 V, -1.2 V y 1.2 V y a continuación, se aplicaron pulsos oscilando entre -0.4 V y 1.2 V. Todos los pulsos tuvieron una duración de 500 ms, siendo el tiempo total de esta etapa de 6 s. b) etapa 2: Se partió de 0.0 V y posteriormente se aplicaron pulsos de 500 ms oscilando entre 1.2 y 0.0 V. El tiempo total de esta segunda etapa fue de 595 s.

Ya que aún se tenía pendiente lograr un programa de potencial similar al de la figura 5.10, con dos etapas únicamente, se aplicó un programa de pulsos mostrado en la figura 5.21 para la disolución de Ir(III), que fue con la que se obtuvo mejores resultados.

El cronoamperograma de depósito obtenido puede observarse en la figura 5.22 a, en donde, con este nuevo programa de pulsos, logra obtenerse el depósito únicamente en 2 etapas, por lo que se logró el objetivo planteado. Sin embargo, al observar la figura 5.22 b, se tiene que la señal para el electrodo GC-IrOx no supera los 200 μA , algo ya visto en las pruebas realizadas previamente, presentadas en la figura 5.20 a. Por lo tanto, es importante continuar realizando pruebas para lograr un programa de pulsos corto que permita obtener mayor cantidad de depósito y que no requiera de tanta variación en los pulsos como se mostró en las tablas 5.1 y 5.2.

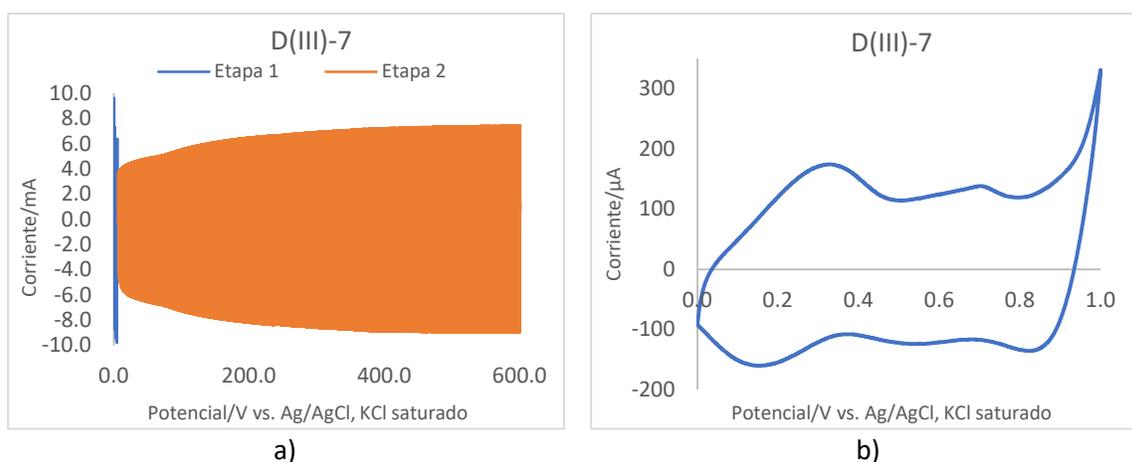
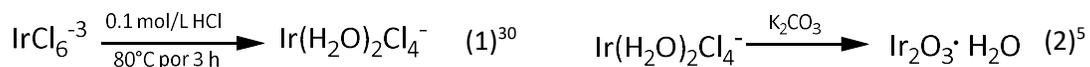


Figura 5.22. a) Cronoamperograma para la obtención del electrodo GC-IrOx a partir de la disolución de Ir(III) con el programa de pulsos presentado en la figura 5.21. Se inició con un PCA de 0.07 y 0.00 V para la etapa 1 y 2, respectivamente. La disolución presentaba 22 días de añejamiento. b) Voltamperograma cíclico del electrodo GC-IrOx en una disolución buffer fosfatos 0.1 mol/L a pH = 7.00. Se inició con un PCA de 0.56 V. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia.

5.3.2 Depósito de IrOx en electrodo de carbono vítreo a partir de una disolución 1 mmol/L K_3IrCl_6 en 0.1 mol/L HCl ajustada a pH básico con voltamperometría cíclica.

A continuación se muestran los resultados obtenidos con una disolución de Ir(III). Para ello, se tomó el procedimiento de Roushani y Sarabaegi⁵; el cual establece calentar la disolución 1 mmol/L K_3IrCl_6 a 80°C por 2 horas (1), para posteriormente elevar el pH aproximadamente de 10.5 con K_2CO_3 (2) y realizar el electrodeposición con voltamperometría cíclica.



Existen diversos trabajos que utilizan este procedimiento en diferentes sustratos con voltamperometría cíclica,^{3,5,11,30,31} con pequeñas variaciones. En este caso, se utilizó un barrido de potencial de 0.0 V a 1.2 V, un tiempo de calentamiento a 3 horas³⁰ y 30 barridos de potencial para el depósito; la velocidad de barrido fue de 50 mV/s. El voltamperograma que se presenta en la figura 5.23 a, muestra un bucle de nucleación a $E \approx 0.97$ V, así como un aumento en las corrientes con cada barrido, el cual se aprecia mejor en el acercamiento de la figura 5.23 b. Cabe resaltar que se realizó este mismo procedimiento por voltamperometría cíclica con disoluciones de Ir(IV) (K_2IrCl_6), sin obtener resultados satisfactorios. Por otro lado, en la figura 5.23 c, se comparan los electrodos GC-IrOx y GC en una disolución 0.1 mmol/L buffer fosfatos a pH = 7.00, obteniéndose un depósito con una corriente de oxidación máxima de 55.3 μA . Con estos resultados se comprueba que puede obtenerse el depósito en GC de manera muy similar a la propuesta por Roushani y Sarabaegi,⁵ inclusive con señales de depósito considerablemente mayores. Aunque inicialmente se inició a trabajar con este tipo de depósitos ya que el esperar el envejecimiento de la disolución por

2 semanas era poco atractivo, la inestabilidad de la disolución una vez se lleva a pH básico, hicieron que el trabajo se enfocara en el depósito obtenido por pulsos, presentado en la sección 4.3.1.

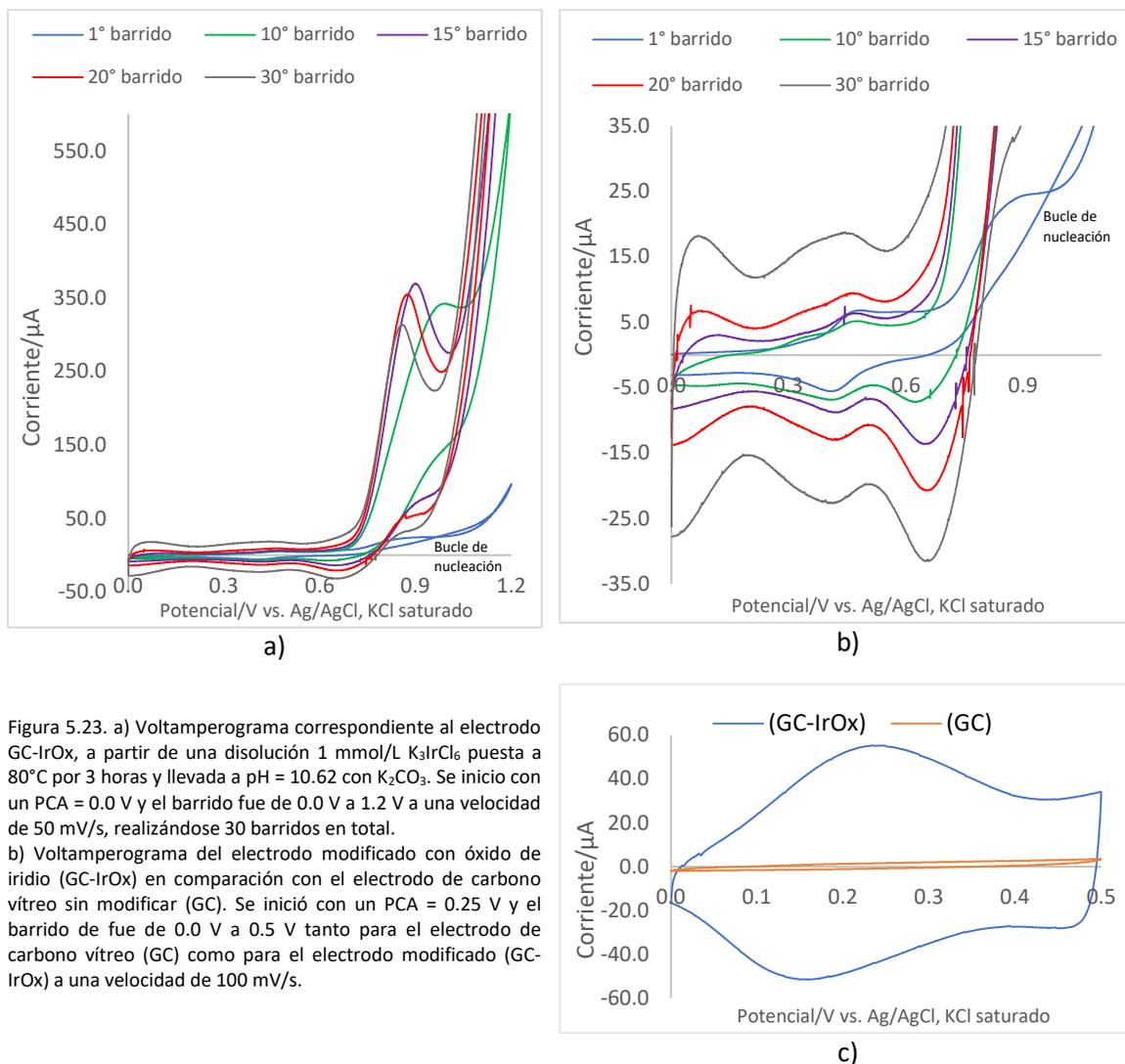


Figura 5.23. a) Voltamperograma correspondiente al electrodo GC-IrOx, a partir de una disolución 1 mmol/L K_3IrCl_6 puesta a 80°C por 3 horas y llevada a pH = 10.62 con K_2CO_3 . Se inició con un PCA = 0.0 V y el barrido fue de 0.0 V a 1.2 V a una velocidad de 50 mV/s, realizándose 30 barridos en total.

b) Voltamperograma del electrodo modificado con óxido de iridio (GC-IrOx) en comparación con el electrodo de carbono vítreo sin modificar (GC). Se inició con un PCA = 0.25 V y el barrido de fue de 0.0 V a 0.5 V tanto para el electrodo de carbono vítreo (GC) como para el electrodo modificado (GC-IrOx) a una velocidad de 100 mV/s.

5.3.3 Estudio de aplicaciones analíticas del electrodo de carbono vítreo modificado con óxido de iridio (GC-IrOx): el caso de la insulina.

Se utilizó el depósito D(CA)-8 obtenido por la metodología por pulsos de potencial en la determinación de 0.1 mmol/L insulina en 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00. El voltamperograma obtenido para el electrodo GC-IrOx se presenta en la figura 5.24 a, en el que se aprecia un aumento de corriente respecto al electrodo de carbono vítreo sin modificar (GC); sin embargo, lo más interesante se observa al aumentar la concentración de insulina. En la figura 5.25 a se tienen los voltamperogramas obtenidos para 0.01, 0.02 y 0.03 mmol/L de insulina; a partir de estos voltamperogramas, en la tabla 5.3 se presentan las corrientes obtenidas. Con base al acercamiento en las curvas presentadas en la figura 5.25 b, se eligió el potencial de 0.81 V para medir las corrientes ocasionadas por la oxidación de la insulina, siendo evidente que para el electrodo GC-IrOx, las corrientes varían de forma proporcional a la concentración, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9935$ para los 3 puntos. En cambio, el electrodo GC, no solo presenta corrientes menores, sino que además no existe dicha variación proporcional. Esto se presenta en los resultados de la tabla 5.3.

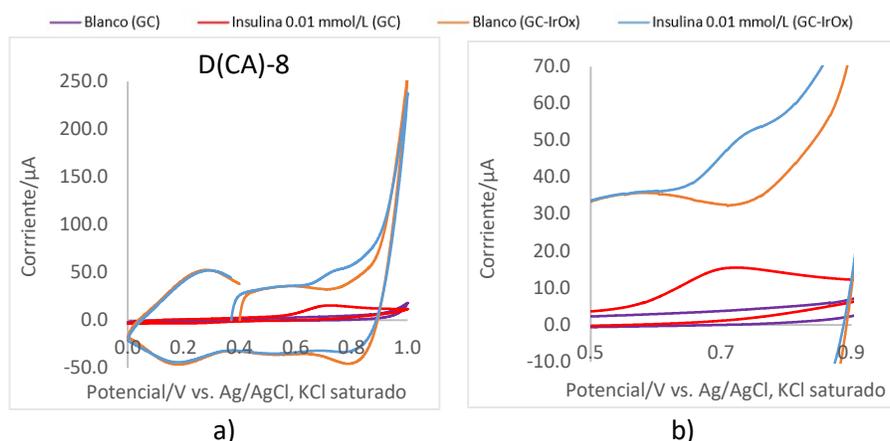


Figura 5.24. a) Voltamperograma cíclico de una disolución de 0.01 mmol/L insulina en 0.10 mol/L buffer de fosfatos a pH = 7.00 a una velocidad de barrido de 100 mV/s tanto para el electrodo GC como para el electrodo modificado GC-IrOx. Este último contó con PCA de 0.40 y 0.37 V para el blanco y 0.01 mmol/L de insulina, respectivamente. De igual forma pueden observarse para ambos electrodos, los voltamperogramas únicamente para la disolución buffer que corresponden al blanco. b) Acercamiento al voltamperograma donde puede observarse mejor la señal de insulina por parte del electrodo GC-IrOx. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia.

Tabla 5.3. Corrientes obtenidas para la señal de oxidación de insulina a diferentes concentraciones, en disolución buffer de fosfatos a pH = 7.00 para electrodos GC-IrOx y GC.

$C_{\text{insulina}}/\text{mmol/L}$	(GC-IrOx) $E_{\text{medición}} = 0.81$			(GC) $E_{\text{medición}} = 0.72$		
	$I_{\text{blanco}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{insulina}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{corregida}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{blanco}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{insulina}}/\mu\text{A}$	$I_{\text{corregida}}/\mu\text{A}$
0.01	43.4	60.8	17.4	4.0	15.8	11.8
0.02		77.9	34.5		19.3	15.3
0.03		90.8	47.4		22.5	18.5

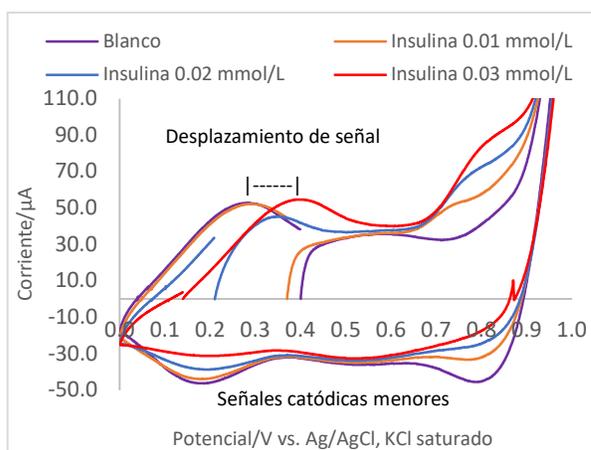
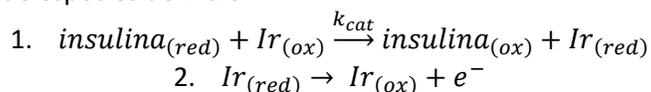


Figura 5.25. Voltamperogramas cíclicos para diferentes concentraciones de insulina en 0.10 mol/L buffer de fosfatos a pH = 7.00, utilizando un electrodo de carbono vítreo modificado con óxido de iridio (GC-IrOx). Se tuvieron PCA de 0.40, 0.37, 0.21 y 0.14 V para el blanco y 0.01, 0.02 y 0.03 mmol/L de insulina, respectivamente. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl, KCl saturado como referencia.

A pesar de los buenos resultados, hay un detalle importante a considerar; si se observan los voltamperogramas de la figura 5.25, al comparar 0.03 mmol/L de insulina (GC-IrOx) con respecto a los demás, se observa un desplazamiento importante del pico de oxidación y una disminución en las corrientes catódicas, siendo la mayor concentración de insulina, lo cual evidencia inestabilidad del depósito. Por lo tanto, continuaron realizándose pruebas, utilizando algunos de los depósitos obtenidos en las pruebas de la sección 5.3.1 y lastimosamente, el problema de la estabilidad del depósito se hizo presente en la mayoría de los casos; inclusive, para evitar someter el electrodo GC-IrOx a una variación grande de potencial, se cambió la técnica de análisis a voltamperometría de barrido lineal, lo cual no tuvo efecto en los resultados con respecto a la estabilidad del recubrimiento de IrOx. A pesar del cambio de técnica, no hubo mejora en los resultados, por lo que se continuó con la voltamperometría cíclica.

A pesar de los buenos resultados, hay un detalle importante a considerar; si se observan los voltamperogramas de la figura 5.25, al comparar 0.03 mmol/L de insulina (GC-IrOx) con respecto a los demás, se observa un desplazamiento importante del pico de oxidación y una disminución en las corrientes catódicas, siendo la mayor concentración de insulina, lo cual evidencia inestabilidad del depósito. Por lo tanto, continuaron realizándose pruebas, utilizando algunos de los depósitos obtenidos en las pruebas de la sección 5.3.1 y lastimosamente, el problema de la estabilidad del depósito se hizo presente en la mayoría de los casos; inclusive, para evitar someter el electrodo GC-IrOx a una variación grande de potencial, se cambió la técnica de análisis a voltamperometría de barrido lineal, lo cual no tuvo efecto en los resultados con respecto a la estabilidad del recubrimiento de IrOx. A pesar del cambio de técnica, no hubo mejora en los resultados, por lo que se continuó con la voltamperometría cíclica.

Con respecto a la reacción de la insulina, la siguiente secuencia describe la catálisis en la oxidación de la insulina a partir de especies de iridio:¹⁶

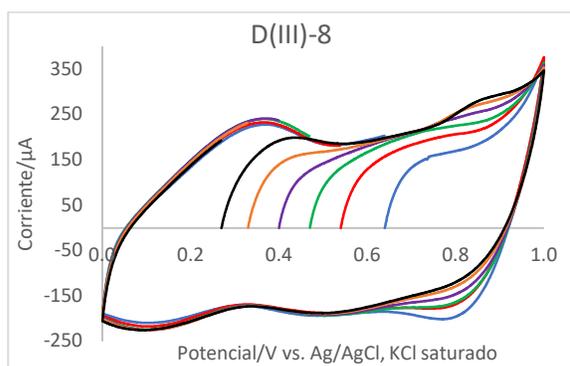


Esta secuencia nos permite explicar el desplazamiento del PCA a medida se incrementa la concentración de insulina y la disminución de las corrientes catódicas. Una vez que exista la reacción entre insulina con iridio en su forma oxidada $\text{Ir}_{(ox)}$, se tendrá sobre la superficie del electrodo mayor cantidad de Ir en su forma reducida $\text{Ir}_{(red)}$, lo cual desplazará el PCA a potenciales menores y en función de la reacción 2, disminuirá las corrientes catódicas.

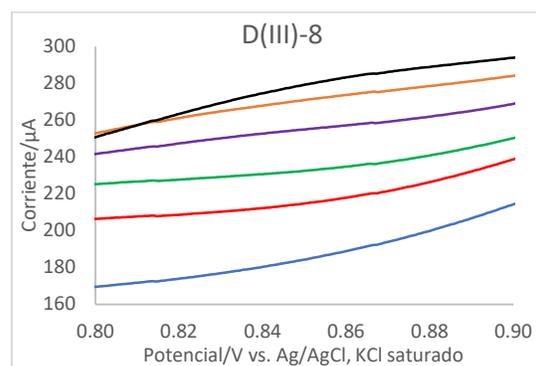
Para obtener un nuevo depósito, se realizó un experimento con una disolución 4.5 mmol/L de Ir(III) en 40 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ más 98 mmol/L H_2O_2 ajustada a un pH de 10.5 con K_2CO_3 , con 16 días de añejamiento, obteniéndose muy buenos resultados. Las condiciones de los pulsos para obtener este depósito se presentan en la tabla 5.4, mientras que los experimentos con insulina se presentan en la figura 5.26. El depósito se identificará como D(III)-8.

Tabla 5.4. Condiciones para la obtención de un depósito a partir de una disolución de Ir(IV) , conformada por 4.5 mmol/L K_2IrCl_6 + 40 mmol/L $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 98 mmol/L H_2O_2 , ajustando el pH a 10.5.

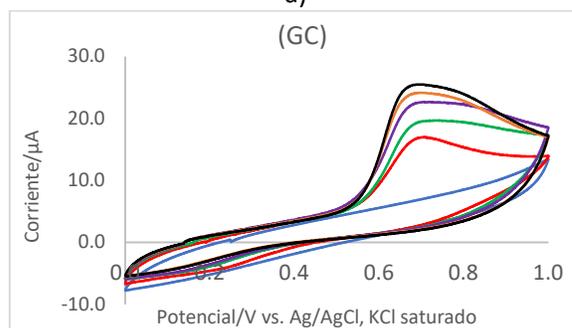
Día	Depósito	PCA/V	CA	Pulsos	Tiempo por pulso/s	Tiempo total/s
16	D(III)-8	0.10	1	$E = -1.8 \text{ t} = 0.5$	0.5	591.8
				$E_1 = 1.2, E_2 = -1.2, t_1 = t_2 = 0.5 \text{ s}$	5.5	
			2	$E_1 = -1.2, E_2 = 1.2, t_1 = t_2 = 0.5 \text{ s}$	12.7	
			3	$E_1 = -0.4, E_2 = 1.2, t_1 = t_2 = 0.5 \text{ s}$	97.1	
			4	$E_1 = -0.2, E_2 = 1.2, t_1 = t_2 = 0.5 \text{ s}$	476.0	



a)



b)



c)

Figura 5.26. a) Voltamperogramas cíclicos para diferentes concentraciones de insulina en 0.10 mol/L buffer de fosfatos a pH = 7.00, utilizando un electrodo de carbono vítreo modificado con el depósito óxido de iridio (GC-IrOx) identificado como D(III)-8. b) Acercamiento a los voltamperogramas donde puede observarse mejor la señal para insulina por parte del electrodo modificado (GC-IrOx). Los PCA son de 0.64, 0.54, 0.47, 0.40, 0.33 y 0.27 V para la medición del blanco y 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 mmol/L de insulina, respectivamente. c) Voltamperogramas cíclicos para diferentes concentraciones de insulina en 0.10 mol/L en buffer de fosfatos a pH = 7.00, utilizando un electrodo de carbono vítreo (GC). Para todos los casos, se utilizó un electrodo de Ag/AgCl , KCl saturado como electrodo de referencia.

En la figura 5.26 b, se tiene un acercamiento en las corrientes debido al aumento en la concentración de insulina. Con base en dicha figura, se decidió trazar curvas de calibración a dos valores de potencial diferentes (0.86 y 0.88 V). Adicionalmente, en la figura 5.26 c, se presentan los voltamperogramas para la determinación de insulina a diferentes concentraciones, utilizando un electrodo de carbono vítreo (GC), eligiéndose un valor de potencial de 0.70 V para trazar la curva de calibración. Los resultados obtenidos están en la tabla 5.5, en donde se tiene las corrientes de las señales obtenidas a partir del voltamperograma (I), las corrientes corregidas por dilución ($I_{\text{dilución}}$) y finalmente, las diferencias entre cada señal y el blanco para obtener la corriente debida a la presencia de la insulina (I_{insulina}).

Tabla 5.5. Corrientes obtenidas para concentraciones de insulina en 0.1 mol/L buffer fosfatos a pH = 7.00, utilizando un electrodo GC-IrOx modificado con D(III)-8, a potenciales de 0.86 y 0.88 V y un electrodo GC sin modificar, a un potencial de 0.70 V.

Curva	Depósito	$C_{\text{insulina}} / \text{mmol/L}$	$I / \mu\text{A}$	$I_{\text{dilución}} / \mu\text{A}$	$I_{\text{insulina}} / \mu\text{A}$
1	D(III)-8 $E_{\text{medición}} = 0.86 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl saturado}$	Blanco	180.5	180.5	0.0
		0.01	218.1	218.1	29.1
		0.02	234.7	238.6	49.6
		0.03	257.2	265.8	76.8
		0.04	273.6	287.3	98.3
		0.05	283.3	302.2	113.2
2	D(III)-8 $E_{\text{medición}} = 0.88 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl saturado}$	Blanco	189.0	189.0	0.0
		0.01	226.5	226.5	26.5
		0.02	240.8	244.8	44.8
		0.03	262.0	270.7	70.8
		0.04	278.7	292.6	92.7
		0.05	289.0	308.2	108.3
3	Carbono vítreo (GC) $E_{\text{medición}} = 0.70 \text{ V vs. Ag/AgCl, KCl saturado}$	Blanco	7.0	7.0	0.0
		0.01	16.9	16.9	10.0
		0.02	19.5	19.8	12.9
		0.03	22.6	23.4	16.4
		0.04	24.2	25.4	18.4
		0.05	25.5	27.2	20.2

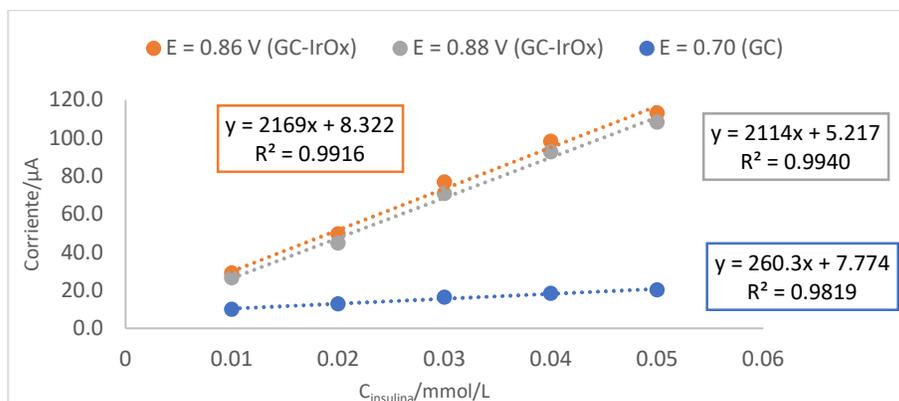


Figura 5.27. Curvas de calibración obtenidas a partir de las corrientes para insulina utilizando el electrodo GC-IrOx modificado con D(III)-8 a potenciales de 0.86 V y 0.88 V; así como el electrodo sin modificar GC a un potencial de 0.70 V. Dichas curvas representan los datos obtenidos en la tabla 5.5.

En la figura 5.27 se presentan las tres curvas de calibración obtenidas a partir de los datos de corriente registrados en la tabla 5.5. Para el electrodo modificado (GC-IrOx), las corrientes medidas a un potencial de 0.84 V producen la curva con mayor pendiente y un coeficiente de determinación

que supera a 0.9900 ($R^2 = 0.9916$), mientras que la curva de calibración obtenida al medir las corrientes a un potencial de 0.88 V, tiene una pendiente ligeramente menor a la curva obtenida a potencial de 0.84 V, pero presenta el mejor coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9940$). En el caso del electrodo sin modificar (GC), este presenta linealidad para la determinación de insulina ($R^2 = 0.9818$), pero menor sensibilidad que el electrodo GC-IrOx. De igual forma esto puede evidenciarse en la figura 5.27, donde la pendiente obtenida para la curva de calibración del electrodo GC-IrOx (≈ 2200) es casi 10 veces mayor que para electrodo GC (≈ 260). Se continuaron realizando pruebas para insulina con otros recubrimientos de IrOx, obteniéndose curvas de calibración con coeficientes de determinación entre 0.9618 y 0.9901 y con pendientes entre 2273 y 2077, respectivamente; lo cual indica que se mantiene la sensibilidad. A pesar de que estos no son los mejores valores para el coeficiente de determinación, definitivamente son un buen inicio para buscar las condiciones que mejoren la estabilidad del electrodo modificado GC-IrOx y que permitan mejorar la linealidad, así como aplicar las curvas de calibración obtenida a una muestra real.

6. Conclusiones

Pudieron obtenerse depósitos de óxido de iridio sobre el electrodo de carbono vítreo (GC-IrOx) tanto por voltamperometría cíclica como por pulsos de potencial. Se trabajó a mayor profundidad con la metodología de pulsos, ya que esta permitía preparar una disolución estable por varios días y utilizarla para la creación de varios depósitos y se obtuvieron magnitudes de corriente mayores para la señal de los depósitos.

El estudio de las disoluciones de depósito indica que se obtienen mejores resultados si se deja añejar la disolución como mínimo 2 semanas. Entre las disoluciones de Ir(III) e Ir(IV), se obtuvieron mejores resultados con la primera, al observarse mayores corrientes para la señal de oxidación del depósito.

El electrodo modificado (GC-IrOx) presenta resultados muy prometedores al utilizarse en la determinación de insulina; sin embargo, aún debe trabajarse en encontrar condiciones que mejoren la estabilidad de este recubrimiento sobre carbono vítreo.

7. Agradecimientos

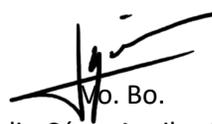
Se agradece a la UNAM, a la Facultad de Química y al Dr. Julio Aguilar, por todas las facilidades brindadas para completar los estudios de maestría en la máxima casa de estudios de México, así como a todos los miembros del jurado que con sus observaciones permitieron obtener una mejor versión de este informe. Finalmente, se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada durante los estudios de maestría (2019-2020, CVU 957557).

8. Referencias

- (1) Casella, I. G.; Contursi, M.; Toniolo, R. Anodic Electrodeposition of Iridium Oxide Particles on Glassy Carbon Surfaces and Their Electrochemical/SEM/XPS Characterization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *736*, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.11.012>.
- (2) Jang, H.; Lee, J. Iridium Oxide Fabrication and Application: A Review. *Journal of Energy Chemistry* **2020**, *46*, 152–172. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.10.026>.
- (3) Salimi, A.; Hallaj, R.; Kavosi, B.; Hagighi, B. Highly Sensitive and Selective Amperometric Sensors for Nanomolar Detection of Iodate and Periodate Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Iridium Oxide Nanoparticles. *Analytica Chimica Acta* **2010**, *661* (1), 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.12.005>.
- (4) Lazarova, Y.; Shterev, I.; Dodevska, T. Highly Sensitive Electrochemical Detection of Iodate Based on Glassy Carbon Electrode Modified with Iridium Oxide. *Monatsh Chem* **2018**, *149* (11), 1955–1962. <https://doi.org/10.1007/s00706-018-2275-y>.

- (5) Roushani, M.; Sarabaegi, M. Electrochemical Detection of Butylated Hydroxyanisole Based on Glassy Carbon Electrode Modified by Iridium Oxide Nanoparticles. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *717–718*, 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.01.013>.
- (6) Roushani, M.; Farokhi, S. Amperometric Detection of Isoprenaline Based on Glassy Carbon Electrode Modified by Iridium Oxide Nanoparticles. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2015**. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150069>.
- (7) Mailley, S. C.; Hyland, M.; Mailley, P.; McLaughlin, J. M.; McAdams, E. T. Electrochemical and Structural Characterizations of Electrodeposited Iridium Oxide Thin-Film Electrodes Applied to Neurostimulating Electrical Signal. *Materials Science and Engineering: C* **2002**, *21* (1–2), 167–175. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(02\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(02)00098-X).
- (8) Petit, M. A.; Plichon, V. Anodic Electrodeposition of Iridium Oxide Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *444* (2), 247–252. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00570-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00570-6).
- (9) Ges, I. A.; Currie, K. P. M.; Baudenbacher, F. Electrochemical Detection of Catecholamine Release Using Planar Iridium Oxide Electrodes in Nanoliter Microfluidic Cell Culture Volumes. *Biosensors and Bioelectronics* **2012**, *34* (1), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.11.050>.
- (10) Kakooei, S.; Ismail, M. C.; Wahjoedi, B. A. Electrochemical Study of Iridium Oxide Coating on Stainless Steel Substrate. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 12.
- (11) Salimi, A.; Hyde, M. E.; Banks, C. E.; Compton, R. G. Boron Doped Diamond Electrode Modified with Iridium Oxide for Amperometric Detection of Ultra Trace Amounts of Arsenic(III). *Analyst* **2004**, *129* (1), 9. <https://doi.org/10.1039/b312285a>.
- (12) Sheasha, Y.; Soliman, K. A.; Sun, S.-G.; Jacob, T.; Kibler, L. A. Electrochemical Fabrication of Well-Defined Spherical Iridium Nanoparticles and Electrocatalytic Activity towards Carbon Monoxide Adlayer Oxidation. *Electrocatalysis* **2015**, *6* (4), 365–372. <https://doi.org/10.1007/s12678-015-0252-3>.
- (13) Chen, Y.; Rasmussen, M.; Scherson, D. Oxygen Reduction on Supported Iridium Oxide Films in Neutral Phosphate Buffer: Implications for Neural Stimulation. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2010**, *13* (6), F3. <https://doi.org/10.1149/1.3355611>.
- (14) Terashima, C.; Rao, T. N.; Sarada, B. V.; Spataru, N.; Fujishima, A. Electrodeposition of Hydrated Iridium Oxide on Conductive Diamond Electrodes for Catalytic Sensor Applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *544*, 65–74. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00066-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00066-4).
- (15) Karatutlu, A.; Barhoum, A.; Sapelkin, A. Chapter 1 - Liquid-Phase Synthesis of Nanoparticles and Nanostructured Materials. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*; Barhoum, A., Makhlof, A. S. H., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2018; pp 1–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00001-4>.
- (16) Pikulski, M.; Gorski, W. Iridium-Based Electrocatalytic Systems for the Determination of Insulin. *Anal. Chem.* **2000**, *72* (13), 2696–2702. <https://doi.org/10.1021/ac000343f>.
- (17) Salimi, A.; Alizadeh, V.; Compton, R. G. Disposable Amperometric Sensor for Neurotransmitters Based on Screen-Printed Electrodes Modified with a Thin Iridium Oxide Film. *Anal. Sci.* **2005**, *21* (11), 1275–1280. <https://doi.org/10.2116/analsci.21.1275>.
- (18) Kim, S.; Kim, Y. L.; Yu, A.; Lee, J.; Lee, S. C.; Lee, C.; Kim, M. H.; Lee, Y. Electrospun Iridium Oxide Nanofibers for Direct Selective Electrochemical Detection of Ascorbic Acid. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *196*, 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.032>.
- (19) Knopp, J. L.; Holder-Pearson, L.; Chase, J. G. Insulin Units and Conversion Factors: A Story of Truth, Boots, and Faster Half-Truths. *J Diabetes Sci Technol* **2019**, *13* (3), 597–600. <https://doi.org/10.1177/1932296818805074>.

- (20) Steegstra, P.; Ahlberg, E. Involvement of Nanoparticles in the Electrodeposition of Hydrous Iridium Oxide Films. *Electrochimica Acta* **2012**, *68*, 206–213. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.058>.
- (21) Yamanaka, K. Anodically Electrodeposited Iridium Oxide Films (AEIROF) from Alkaline Solutions for Electrochromic Display Devices. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1989**, *28* (Part 1, No. 4), 632–637. <https://doi.org/10.1143/JJAP.28.632>.
- (22) Barrera-Patiño, C. P.; Vollet-Filho, J. D.; Teixeira-Rosa, R. G.; Quiroz, H. P.; Dussan, A.; Inada, N. M.; Bagnato, V. S.; Rey-González, R. R. Photonic Effects in Natural Nanostructures on Morpho Cypris and Greta Oto Butterfly Wings. *Sci Rep* **2020**, *10* (1), 5786. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62770-w>.
- (23) Juodkazytė, J.; Šebeka, B.; Valsiunas, I.; Juodkazis, K. Iridium Anodic Oxidation to Ir(III) and Ir(IV) Hydrous Oxides. *Electroanalysis* **2005**, *17* (11), 947–952. <https://doi.org/10.1002/elan.200403200>.
- (24) Marzouk, S. A. M.; Ufer, S.; Buck, R. P.; Johnson, T. A.; Dunlap, L. A.; Cascio, W. E. Electrodeposited Iridium Oxide PH Electrode for Measurement of Extracellular Myocardial Acidosis during Acute Ischemia. *Anal. Chem.* **1998**, *70* (23), 5054–5061. <https://doi.org/10.1021/ac980608e>.
- (25) Ges, I.; Ivanov, B.; Schaffer, D.; Lima, E.; Werdich, A.; Baudenbacher, F. Thin-Film IrO PH Microelectrode for Microfluidic-Based Microsystems. *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, *21* (2), 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.09.021>.
- (26) Ges, I. A.; Ivanov, B. L.; Werdich, A. A.; Baudenbacher, F. J. Differential PH Measurements of Metabolic Cellular Activity in NI Culture Volumes Using Microfabricated Iridium Oxide Electrodes. *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, *22* (7), 1303–1310. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.05.033>.
- (27) Marzouk, S. A. M. Improved Electrodeposited Iridium Oxide PH Sensor Fabricated on Etched Titanium Substrates. *Anal. Chem.* **2003**, *75* (6), 1258–1266. <https://doi.org/10.1021/ac0261404>.
- (28) Livingstone, S. E. *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum*; Comprehensive inorganic chemistry; Pergamon: Oxford Paris, 1975.
- (29) Elzanowska, H.; Abu-Irhayem, E.; Skrzynecka, B.; Birss, V. I. Hydrogen Peroxide Detection at Electrochemically and Sol-Gel Derived Ir Oxide Films. *Electroanalysis* **2004**, *16* (6), 478–490. <https://doi.org/10.1002/elan.200402837>.
- (30) Baur, J. E.; Spaine, T. W. Electrochemical Deposition of Iridium (IV) Oxide from Alkaline Solutions of Iridium(III) Oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *443* (2), 208–216. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00532-9).
- (31) Lattach, Y.; Rivera, J. F.; Bamine, T.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. Iridium Oxide–Polymer Nanocomposite Electrode Materials for Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (15), 12852–12859. <https://doi.org/10.1021/am5027852>.



Mo. Bo.
Dr. Julio César Aguilar Cordero
ASESOR