



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PLATAFORMA POTENCIOMÉTRICA DE DETECCIÓN DE pH BASADA EN UN NANOMATERIAL HÍBRIDO ESTÍMULO-SENSIBLE DEL TIPO ÁCIDO POLI(6-METACRILAMIDOHEXANOICO) / ÓXIDO DE INDIO Y ESTAÑO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. ELIA MÉNDEZ VARGAS

Asesor: Dr. Gustavo Adolfo Zelada Guillén
Departamento de Química Analítica, Facultad de Química

Ciudad Universitaria, Ciudad de México

Marzo 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
ANTECEDENTES.....	3
OBJETIVOS.....	5
DESARROLLO EXPERIMENTAL	
Materiales y equipo.....	6
Protección de PET.....	7
Hidroxilación de la superficie de ITO.....	8
Silanización de la superficie de ITO.....	8
Síntesis de cloruro de metacrililo.....	9
Síntesis de ácido 6-metacrilamidohexanoico (A6MAH).....	10
Síntesis del polímero de A6MAH (p-A6MAH) sobre la superficie de ITO.....	11
Construcción de los electrodos selectivos de pH.....	12
Evaluación de los parámetros operacionales del sistema ESI.....	13
Resultados y discusión.....	13
Conclusiones.....	21

Perspectivas.....	22
Bibliografía.....	23
Anexo.....	25
Glosario.....	26

RESUMEN

En este trabajo se ha diseñado y desarrollado un nuevo electrodo sensible a potencial hidrógeno (pH) basado en una capa nanoestructurada de óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés), conductor eléctrico; injertado con un polímero sensible al pH, ácido poli(6-metacrilamidohexanoico) (p-A6MAH) derivado de un compuesto acrílico. Debido a la unión química que presentan los componentes, el sistema en conjunto puede denominarse como un nanomaterial híbrido que exhibe un comportamiento bifuncional, tanto como un elemento de reconocimiento hacia las variaciones del pH y como un transductor en estado sólido.

INTRODUCCIÓN

Los electrodos selectivos de iones (ESI) idealmente son dispositivos que permiten determinar la concentración de un analito iónico en solución, por lo tanto, responden selectivamente a un determinado ion. La gran mayoría de los electrodos se pueden clasificar en cuatro clases principales¹: membrana de vidrio, electrodos en estado sólido, electrodos basados en disolución y electrodos compuestos. Un ejemplo clásico está constituido generalmente de tres partes principales, el ionóforo (un elemento de reconocimiento iónico), la membrana selectiva de iones (que contiene el ionóforo dentro de sí) y el transductor

(traduce una señal química en una señal eléctrica). Sin embargo, hasta el momento, la mayoría de los electrodos selectivos de iones reportados son sistemas en los que los componentes están diseñados por separado y, finalmente, ensamblados por contacto físico, lo cual limita la versatilidad de los mismos cuando son expuestos a condiciones operatorias difíciles. Por otra parte, este último enfoque ha representado uno de los principales inconvenientes cuando la miniaturización es una necesidad.

En este trabajo se ha demostrado la posibilidad de diseñar un novedoso nanomaterial híbrido basado en ITO enlazado con un polímero sensible al pH, que podría actuar simultáneamente como elemento de reconocimiento iónico y como transductor. La estrategia se logró mediante el crecimiento de cadenas de p-A6MAH sobre ITO enlazado a un derivado acrílico a través de polimerización por radicales libres. Con esta idea, se ha aplicado un material híbrido de este tipo en el diseño de nuevos electrodos selectivos a pH en estado sólido y evaluado sus parámetros de rendimiento contra $[H^+]$. Este es un enfoque innovador porque a diferencia de los electrodos tradicionales de estado sólido, el sistema incorpora un nanomaterial híbrido bifuncional de 130 nm de espesor.

Además de las aplicaciones finales, también se presentan los resultados de la síntesis del monómero y su caracterización por

resonancia magnética nuclear; la modificación química inicial de ITO, la caracterización microscópica del nanomaterial a través de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la composición cuantitativa química de los materiales modificados a través de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés).

ANTECEDENTES

Se denomina sensor a todo aquel dispositivo de medición que de forma directa, sistemática y reversible transforma una propiedad de medición o señal primaria (un parámetro físico o químico), en una magnitud o señal secundaria (usualmente eléctrica) que es posible registrar y cuantificar.² Los sensores pueden clasificarse como físicos o químicos según sea la propiedad que cuantifiquen. Un ejemplo de sensor químico es un sensor potenciométrico, en el cual la señal primaria es una diferencia de **potencial eléctrico (ΔE) producto de la interacción** entre el analito y el elemento de reconocimiento. Con el fin de conocer la concentración de determinadas especies químicas en una muestra, las medidas potenciométricas se llevan a cabo a intensidad de corriente nula y frente a un electrodo de referencia. El comportamiento de los sensores potenciométricos, que fungen como electrodos de trabajo en una celda electroquímica, puede describirse mediante la ecuación de Nernst³:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{z_i F} \ln A_i$$

Se observa que el potencial E del electrodo (expresado en voltios) está en función de su potencial estándar E° (V), la constante de los gases ideales (R , $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 25°C), la temperatura absoluta (T), la carga del analito (Z_i), la constante de Faraday (F , $96,485 \text{ C mol}^{-1}$ a 25°C) y la actividad de dicho analito (A_i). Tomando en cuenta que no es posible medir el potencial de sólo el electrodo de trabajo, sino la diferencia de potencial (ΔE) entre éste y un electrodo de referencia; y al realizar la conversión a logaritmo decimal y establecer una temperatura de 25°C , la ecuación de Nernst se reescribe de la siguiente manera:

$$\Delta E = K + \frac{0.05916}{z_i} \log A_i$$

Donde K es una constante propia del electrodo que engloba el potencial del electrodo de referencia.

Como se mencionó anteriormente, generalmente los electrodos se componen de tres partes principales, el ionóforo, la membrana selectiva de iones y el transductor. Buscando diversificar la oferta de materiales que funjan precisamente como transductores, se ha llegado al desarrollo de transductores nanoestructurados ($0.1 - 10^2 \text{ nm}$)⁴, entre los cuales se encuentra el óxido de indio (In_2O_3) dopado con óxido de estaño (SnO_2), ITO, debido a su conductividad eléctrica. El ITO normalmente se

encuentra depositado sobre una placa de vidrio o una película de tereftalato de polietileno⁵ (PET, por sus siglas en inglés).

En el tema de los ionóforos, se han desarrollado una serie de polímeros sensibles que responden a cambios de temperatura o composición del medio en el que se encuentran⁶ y pueden fungir como ionóforos en sistemas ESI sin necesidad de una membrana que los contenga.

Actualmente se han desarrollado un gran número de sensores potenciométricos, tanto de biomoléculas⁷⁻⁹ como de iones¹⁰, teniendo como base un electrodo de ITO modificado.

OBJETIVOS

Este trabajo tiene como objetivo general el diseño, desarrollo y evaluación de un sistema ESI basado en un nanomaterial híbrido de tipo elemento de reconocimiento y transductor.

Con el fin de cumplir el objetivo general se tienen los siguientes objetivos particulares:

- Llevar a cabo y optimizar la modificación química de la superficie de ITO con grupos hidroxilo.
- Llevar a cabo y optimizar el injertado químico de la superficie de ITO hidroxilado con un compuesto acrílico.

- Sintetizar el cloruro de metacrililo para posteriormente utilizarlo como precursor en la síntesis del ácido 6-metacrilamidohexanoico.
- Realizar la síntesis del monómero ácido 6-metacrilamidohexanoico.
- Realizar la síntesis del polímero p-A6MAH sobre la superficie de ITO modificada con un grupo acrílico para posteriormente evaluarlo como elemento de reconocimiento iónico ante pH.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Materiales y equipos

Los diversos reactivos y disolventes utilizados fueron adquiridos de diferentes fuentes comerciales. Se utilizó ITO depositado sobre PET marca Sigma-**Aldrich con resistencia superficial de 60 Ω** . El agua destilada y desionizada utilizada en las mediciones fue obtenida a través del desionizador Barnstead Nanopure marca Thermo Scientific. Se utilizó resina epóxica conductora con partículas de plata Circuitworks Conductive Epoxy modelo CW2400 marca Chemtronics, resina epóxica transparente no conductora marca Devcon y laca de PVC marca Plasti Dip.

Los experimentos de RMN de ^1H se llevaron a cabo en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII-FQ) y se realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 400

MHz modelo Unity INOVA marca Varian, los desplazamientos químicos fueron referidos al disolvente deuterado correspondiente.

Las mediciones potenciométricas se realizaron con el multímetro digital multiparamétrico 5½-Digit Dual-Display Multimeter modelo 2110 marca Keithley, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de doble unión Inlab reference modelo 51343190 marca Mettler-Toledo cuyo sistema de referencia es Ag/AgCl, acoplado con trampa de iones plata modelo ARGENTHAL™.

Las micrografías se tomaron utilizando el microscopio electrónico de barrido JSM-7610F Scanning Electron Microscope modelo 35CCF marca Oxford de la USAII-FQ, a voltaje típico de 20kV.

Protección de PET

Previo a la hidroxilación se roció con laca PVC la superficie de una placa de PET del lado contrario sobre el cual se encuentra depositado el ITO y se dejó secar mínimamente durante 8 horas. Una vez hidroxilada y seca, antes de realizar el injertado químico (la silanización), se aplicó una capa de resina epóxica no conductora sobre la capa de PVC distribuyendo uniformemente y se dejó secar por un mínimo de 8 horas.

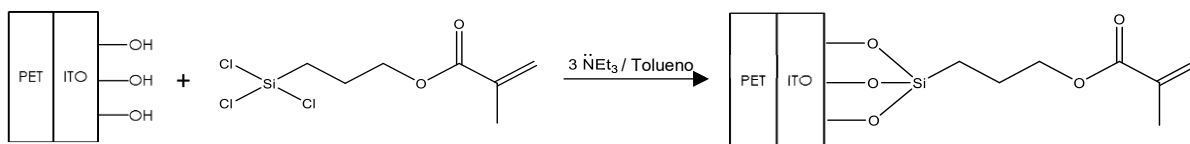
Hidroxilación de la superficie de ITO

Se sumergió el área activa (1.0 cm x 1.0 cm) de una placa de ITO de 2.0 cm x 1.0 cm en una solución piraña de composición 1:1:5 v/v $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ¹¹ por tiempo variable (5 s, 30 s, 1 min, 5 min, 10 min) a temperatura ambiente, se lavó con abundante agua desionizada, se dejó secar por un mínimo de 8 horas y finalmente fue caracterizada por EDS. El procedimiento se repitió con 3 placas igualmente preparadas.

Silanización de la superficie de ITO

Se llevó a cabo la silanización de la superficie de ITO realizando las modificaciones pertinentes al procedimiento descrito en la literatura¹². Se prepararon 10 mL de una solución de 43 μL de metacrilato de 3-(triclorosilil)propilo (2×10^{-4} mol) y 240 μL de trietilamina (1.72×10^{-3} mol) en tolueno en concentraciones 0.6 y 2.0 w/t% respectivamente. Se sumergió la placa de ITO de manera vertical y de manera tal que sólo el área activa entrara en contacto con la solución. El sistema se dejó reaccionar bajo atmósfera de N_2 y a temperatura ambiente por tiempo variable (30 min, 1 h, 2 h, 4 h) (ver esquema 1). Al finalizar el tiempo de reacción se enjuagaron las placas consecutivamente con tolueno, agua destilada y acetona. Se dejaron secar bajo atmósfera de N_2 durante un mínimo de 8 horas y una vez secas fueron caracterizadas

por SEM / EDS. El procedimiento se repitió con 3 placas igualmente preparadas.



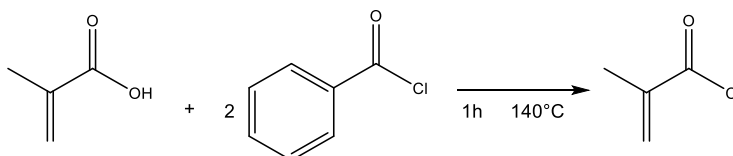
Esquema 1. Silanización de la superficie de ITO hidroxilada

Síntesis de cloruro de metacrililoilo

Se realizó la síntesis de cloruro de metacrililoilo siguiendo el procedimiento descrito en la literatura¹³. En un matraz de bola de 50 mL se depositaron 0.3278 g de hidroquinona, se conectó un adaptador con dos bocas paralelas, se fijó y fue puesto en un baño de arena apagado dentro de la campana de extracción; se tapó la boca lateral con un septum y se conectó un refrigerante en la boca principal. Se inyectaron a través del septum 5.7 mL (0.0672 mol) de ácido metacrílico y posteriormente 15.5 mL (0.1334 mol) de cloruro de benzoilo. El sistema se mantuvo en reflujo calentado en baño de arena a 140°C por una hora (ver esquema 2).

Una vez frío el sistema se desmontó y conectó una base de destilación entre el matraz y el refrigerante y se destiló el producto a 60°C bajo presión reducida; se recolectó el producto en un frasco conteniendo 0.404g de hidroquinona para evitar su posible

polimerización.¹⁴ Se obtuvo un líquido incoloro con una masa de 3.6286 g.

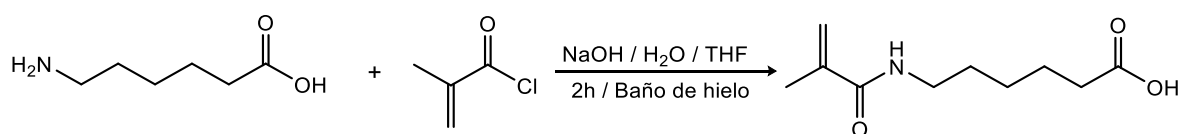


Esquema 2. Síntesis de cloruro de metacrililo

Síntesis de ácido 6-metacrilamidohexanoico (A6MAH)

Se realizó la síntesis de ácido 6-metacrilamidohexanoico siguiendo el procedimiento descrito en la literatura^{15 - 17}. Se preparó una solución de 4.1049 g (0.0313 mol) de ácido 6-aminohexanoico (A6AH) y 1.4377 g (0.036 mol) de NaOH en 29 mL de agua desionizada agitando vigorosamente en baño de hielo dentro de un matraz. 3.6286 g de cloruro de metacrililo fueron disueltos en 5.4 mL de THF (tetrahidrofurano) y agregados gota a gota a la solución de A6AH durante alrededor de 1.5 horas a través de un embudo de adición conectado en la boca del matraz. El sistema siguió en agitación por 30 minutos más después de agregar toda la solución de cloruro de metacrililo (ver esquema 3). La mezcla de reacción fue extraída con acetato de etilo (20 mL x 3). La fase acuosa fue acidificada hasta pH = 3 con gotas de HCl 0.003M para ser extraída nuevamente con acetato de etilo (20 mL x 3). La fase orgánica fue secada sobre Na₂SO₄ anhidro,

filtrada y su volumen reducido en rotavapor. Finalmente fue precipitada con éter de petróleo y el sólido filtrado. Se obtuvo un sólido color naranja con una masa de 2.1941 g (0.011 mol, 35.2 % de rendimiento). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.39 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.66 (m, 2H), 1.96 (s, 3H, CH_3), 2.36 (t, 2H, CH_2COOH), 3.32 (td, 2H, CH_2N), 5.32 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.68 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}$), 5.85 (s, 1H, NH) ppm. (Espectro en Anexo)

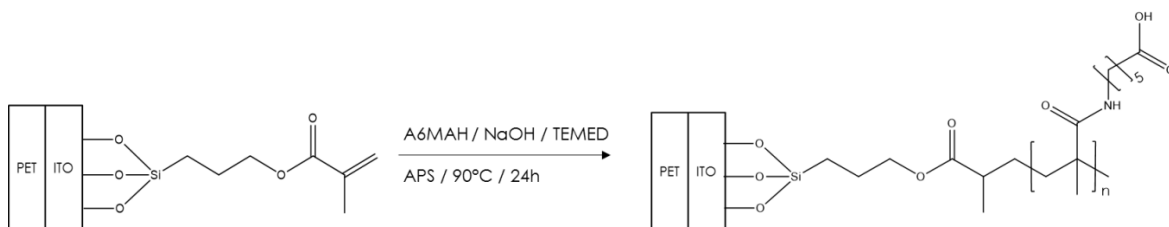


Esquema 3. Síntesis de ácido metacrilóil-6-aminohexanoico

Síntesis del polímero de A6MAH (p-A6MAH) sobre la superficie de ITO

Se realizó la síntesis de ácido 6-metacrilamidohexanoico realizando las modificaciones pertinentes al procedimiento descrito en la literatura⁹. Se disolvieron 50 mg (0.2511 mmol) de A6MAH en 1 mL de agua desionizada, se agregaron 105 μL de una solución de NaOH 2.5 M (0.2625 mmol) y 10 μL de **TEMED** (tetrametiletilendiamina). La placa de ITO fue introducida de forma que sólo el área activa entró en contacto con la mezcla de reacción. El sistema fue purgado con N_2 por 2 minutos. Se agregaron 500 μL de una solución de persulfato de amonio (APS) 0.044 M (0.022 mmol) bajo purga de N_2 . Se hizo reaccionar

durante 24 h en un baño de arena a 90°C (ver esquema 4). La placa fue enfriada a temperatura ambiente y enjuagada con etanol, agua y acetona para finalmente ser caracterizada por EDS.



Esquema 4. Síntesis de p-A6MAH sobre superficie de ITO

Construcción de los electrodos selectivos de pH

Cuando la placa de ITO injertada con p-A6MAH se encontró seca, se fijó un cable de cobre de 5 cm de largo sobre la superficie de ITO no funcionalizado utilizando resina epóxica conductora con partículas de plata, a manera de soldadura, y se dejó secar toda la noche. Por último, el área de ITO no funcionalizada, incluyendo la unión con el cable de cobre, fue recubierta con resina epóxica transparente no conductora (ver esquema 5).

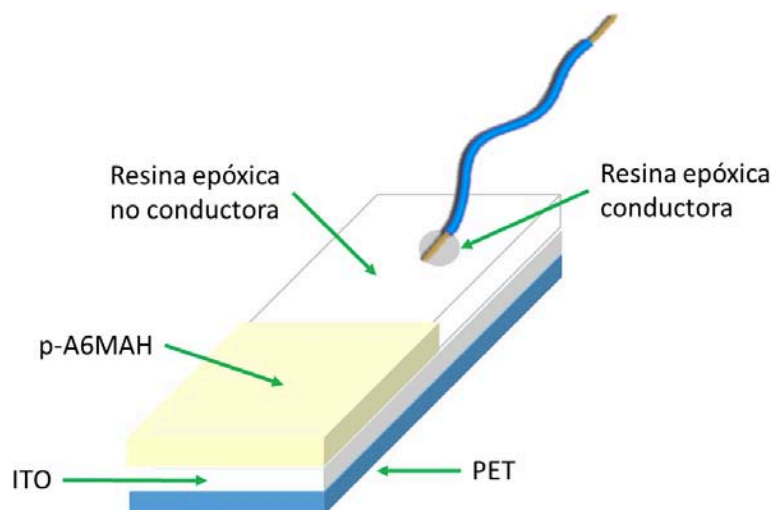


Figura 1. Composición de los ESI

Evaluación de los parámetros operacionales del sistema ESI

Se realizó la medición de fuerza electromotriz (FEM) en función del tiempo variando la concentración de $[H^+]$ en el intervalo de 10^{-2} M a $10^{-12.3}$ M con una fuerza iónica fijada en 0.1 M. A la par de las mediciones hechas con el ESI desarrollado, también se midió la FEM con un electrodo de pH compuesto de doble unión modelo EW-59001-70 marca Cole-Parmer cuyo sistema de referencia es Ag/AgCl, que sirviera como punto de comparación de respuesta usando un multímetro idéntico al empleado con el ESI. El pH de las soluciones fue medido con un pH-metro digital comercial y calibrado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La modificación química de ITO inició con una hidroxilación con el

fin de aumentar la cantidad de átomos de oxígeno en dicha superficie, para que posteriormente pudieran fungir como enlace con el derivado acrílico de anclaje polimérico. Debido al pequeño grosor y tamaño de las placas de ITO y al carácter fuertemente oxidante de la solución piraña, se probaron 5 diferentes tiempos de reacción para encontrar la opción que cumpliera con el requerimiento antes mencionado logrando mantener el PET sobre el cual se deposita el ITO sin daño alguno; el procedimiento llevado a cabo, fue elegido por la naturaleza de las placas de ITO en cuestión. Para conocer el mejor resultado se compararon los porcentajes atómicos, picos máximos y áreas bajo la curva de los microanálisis composicionales obtenidos mediante EDS cuantitativo de los elementos oxígeno e indio. Una mayor relación $\frac{\text{Oxígeno}}{\text{Indio}}$ indica una mayor cantidad de grupos OH agregados sobre la superficie, mientras que la ausencia de In, indica un mayor daño en la superficie de ITO. Como se observa en el gráfico de la figura 2, cuando la reacción se lleva

a cabo por 30 y por 60 segundos se obtiene una mayor relación entre los átomos de oxígeno y los átomos de indio en la superficie de ITO, cabe mencionar que los datos fueron normalizados con el fin de tener un análisis comparable.

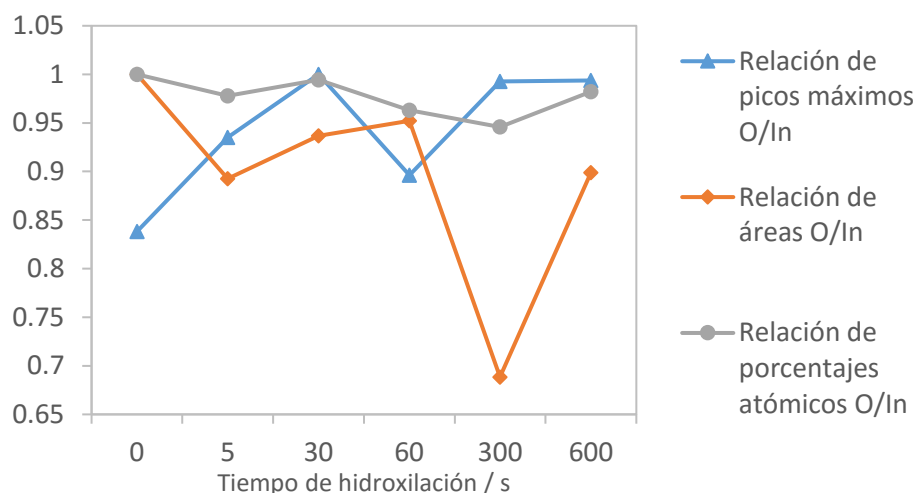


Figura 2. Relación normalizada composicional

Una vez hidroxilada la superficie de ITO se llevó a cabo la silanización de la misma utilizando el derivado acrílico de anclaje. En ésta, la trietilamina fungió como base desprotonando los grupos OH para que posteriormente estos se enlazaran con el metacrilato de 3-(triclorosilil)propilo mediante una reacción tipo S_N2 . En este procedimiento también se probaron una serie de tiempos de reacción con el fin de encontrar el ideal. En este caso se puede cuantificar la efectividad de la reacción comparando la relación de átomos de oxígeno vs indio, y de silicio vs indio. Debido a que en la etapa anterior se obtuvieron 2 posibles tiempos de reacción ideales, esta vez se evaluaron

8 muestras. El análisis de los resultados, también normalizados, obtenidos mediante EDS cuantitativo se muestra en los gráficos de la figura 3.

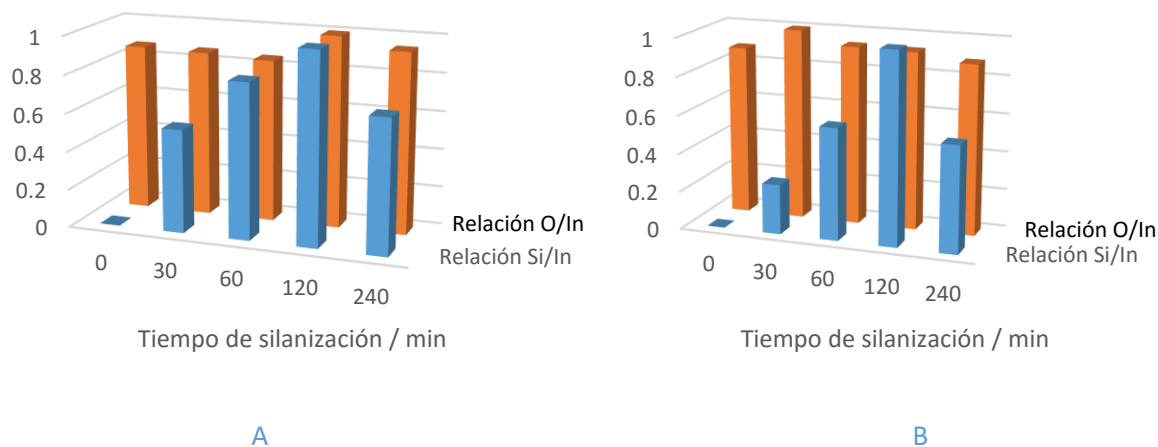


Figura 3. A) Relación normalizada O/In y Si/In a 30 segundos de hidroxilación B) Relación normalizada O/In y Si/In a 60 segundos de hidroxilación

Claramente se observa que la mejor combinación de tiempos de reacción son 30 segundos de hidroxilación y 2 horas de silanización para obtener un mayor rendimiento en el injertado químico.

Por otro lado, la síntesis del monómero tenía como precursor al cloruro de metacrililoilo, sin embargo, debido a los riesgos que implica su almacenamiento (éste es de difícil importación), se sintetizó *in situ* y fue utilizado lo antes posible, es por ello que tuvo una caracterización indirecta vía el producto final, en este caso el monómero. Al finalizar la agitación (ver sección Desarrollo Experimental), el ácido 6-metacrilamidohexanoico se encuentra en forma de sal sódica, es por eso

que en la primera extracción se desecha la fase orgánica que contiene a los reactivos sin reaccionar y la fase acuosa se lleva a pH = 3, para asegurar que el compuesto se encuentre en su forma ácida y pueda ser extraído con acetato de etilo. La identidad del producto obtenido fue corroborada^{18 - 20} mediante RMN de ¹H (ver Anexo).

Al realizar las evaluaciones de los sensores midiendo los valores de FEM con respecto al tiempo para valores de [H⁺] iniciando en 10⁻⁷ M (pH neutro), se observó una respuesta en el régimen ácido (ver gráfico de la figura 4). Al enfocarse en el cambio de [H⁺] de pH = 4.2 a pH = 2 es posible obtener el tiempo de respuesta del sistema, 70 segundos (ver gráfico de la figura 5).

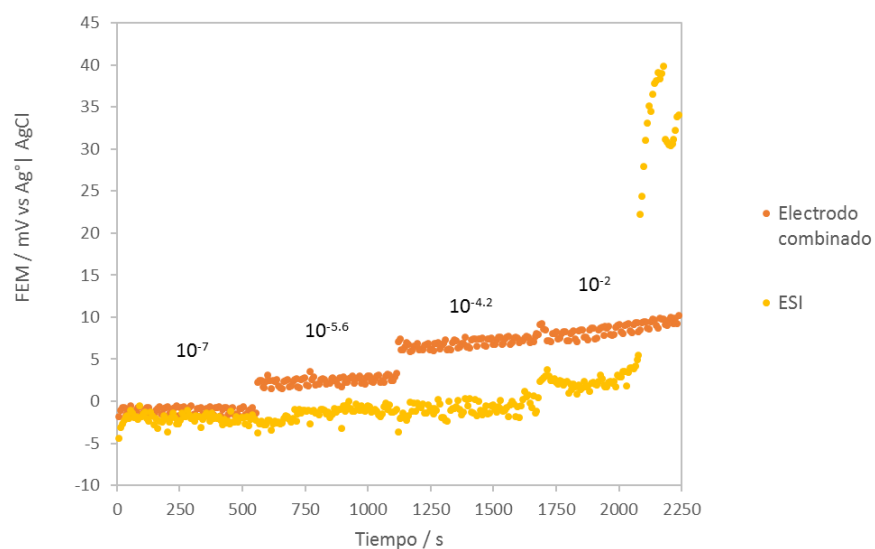


Figura 4. FEM en función del tiempo a diferente [H⁺]

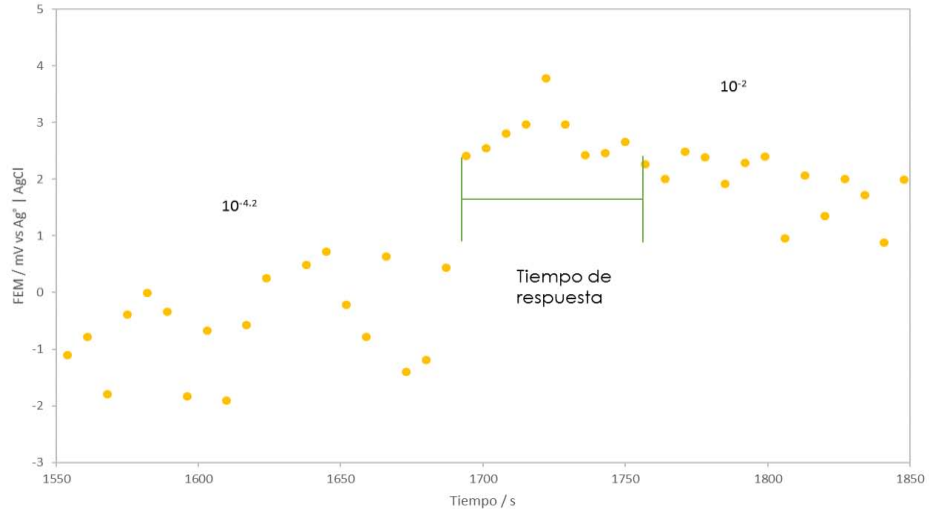


Figura 5. FEM en función del tiempo

Sin embargo, también se observa que al colocar el sistema en $[H^+] = 10^{-2}$ M, después de cierto tiempo la señal se dispara a valores de FEM incoherentes. Cuando un ESI preparado idénticamente se prueba en régimen básico iniciando nuevamente en $[H^+] = 10^{-7}$ M se obtiene el siguiente gráfico de la figura 6.

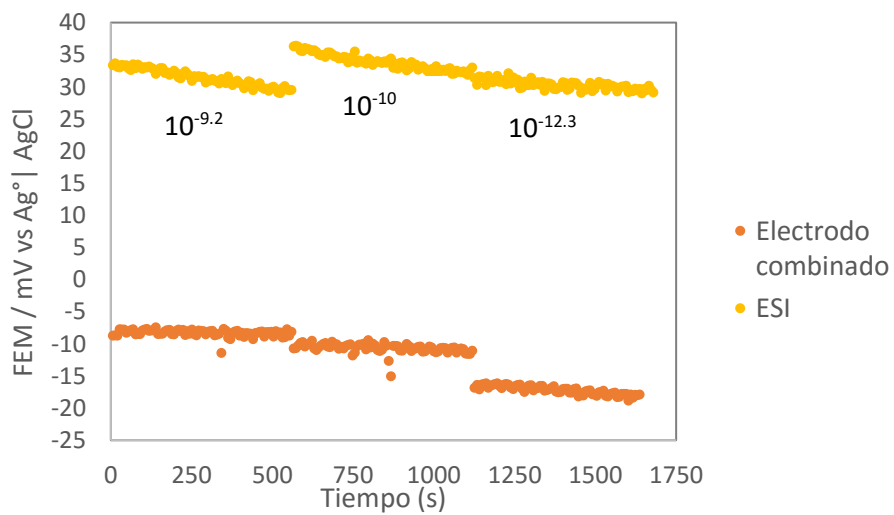


Figura 6. FEM en función del tiempo a diferente $[H^+]$

Es posible observar que los valores de FEM son mucho mayores a los obtenidos en régimen ácido y que la señal no es muy estable. Con ambos gráficos de las figuras 4 y 6 se llega a la conclusión de que el ESI tiene como intervalo dinámico valores de pH entre 7 y 2, fuera de este es posible que el polímero sensible a pH sufra una serie de reacciones de hidrólisis.

En el gráfico de la figura 7 se observa el comportamiento lineal del ESI en régimen ácido y cómo éste se relaciona con la ecuación de Nernst $\Delta E = K + m \log[H^+]$, siendo el valor de la pendiente de la recta el correspondiente a la sensibilidad del ESI, es decir, 0.928mV. En este caso, la tendencia observada en la respuesta y signo del valor de m para la ecuación de Nernst del ESI, es coherente con la tendencia del electrodo combinado referente. En el caso del régimen básico el valor de m para la ecuación de Nernst del ESI es una cifra negativa (ver gráfico de la figura 8), al contrario del signo de la pendiente del electrodo combinado referente (pendiente positiva), lo cual corrobora la conclusión de que a valores de pH superiores a 7 el ESI no es operable. Asimismo, del conjunto de resultados obtenidos, se determinó que el intervalo dinámico de los ESI desarrollados es de pH 2 a pH 7, la sensibilidad en dicho intervalo es de -0.9282 mV, el tiempo de respuesta es de 70 s y el límite de detección instrumental es de 1.588. Por último, pruebas de selectividad ante concentraciones incrementales de Na^+ y

blancos preparados en ausencia de polímero p-A6MAH demostraron que la respuesta potenciométrica observada ante pH corresponde a la función dual del sistema ITO-polímero y su selectividad hacia el analito H^+ .

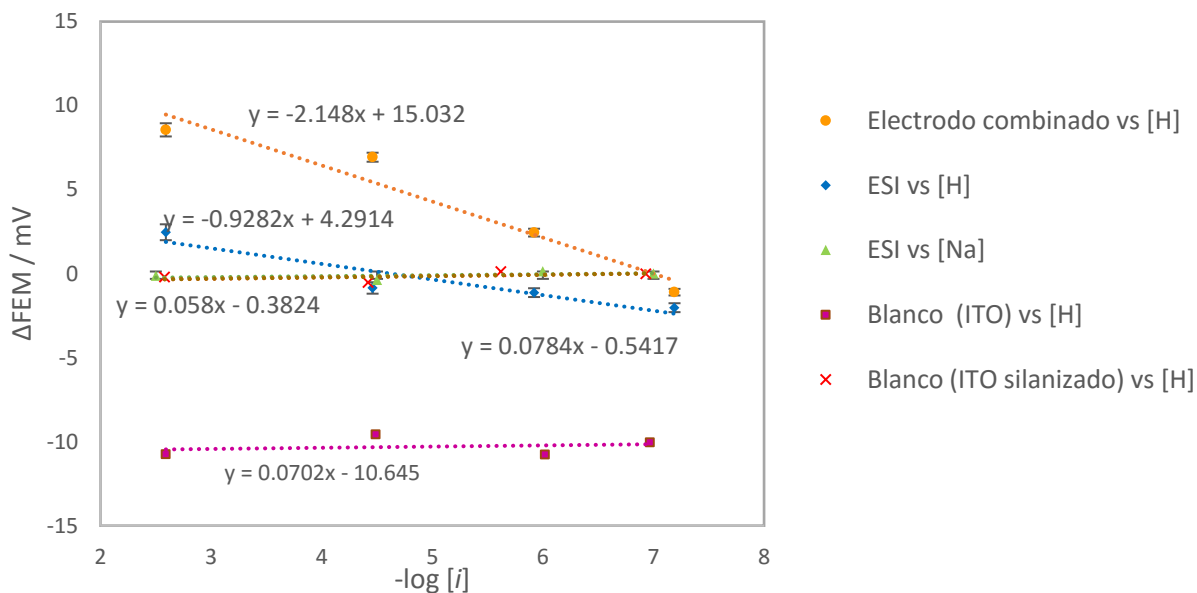


Figura 7. Respuesta del ESI en régimen ácido

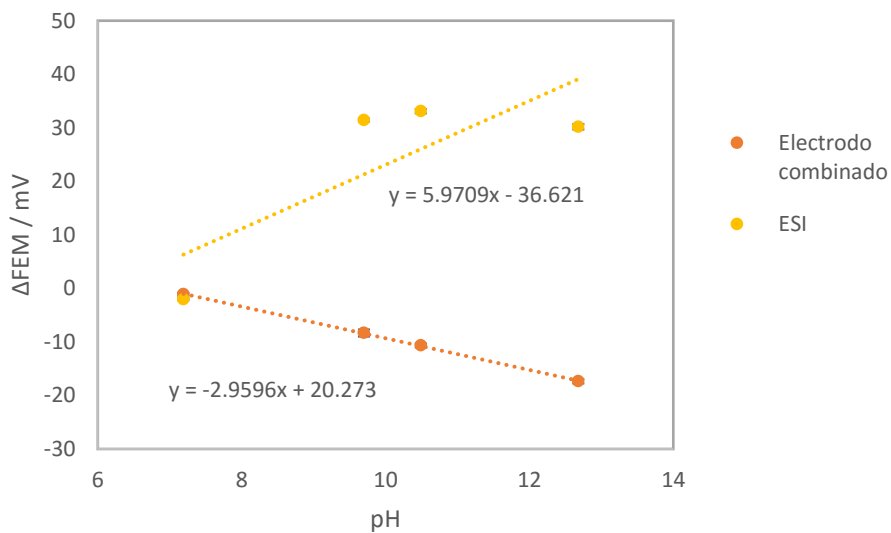


Figura 8. Respuesta del ESI en régimen básico

CONCLUSIONES

Se demostró la prueba de concepto de un nuevo sistema ESI basado en ITO nanoestructurado injertado con ácido poli(6-metacrilamidohexanoico).

Se lograron cumplir los siguientes objetivos particulares:

- Se llevó a cabo la modificación química de la superficie de ITO y adicionalmente se optimizó dicho proceso.
- Se llevó a cabo el injertado químico de la superficie de ITO con un derivado acrílico y adicionalmente se optimizó dicho proceso.
- Fue sintetizado el compuesto cloruro de metacrililoilo y posteriormente fue utilizado como precursor en la síntesis de ácido 6-metacrilamidohexanoico.
- Se realizó la síntesis y caracterización del monómero ácido 6-metacrilamidohexanoico.
- Se realizó la síntesis del nanomaterial híbrido, que es a la vez elemento de reconocimiento y transductor, basado en el polímero p-A6MAH sobre la superficie de ITO modificada con un derivado acrílico de anclaje.
- Fue evaluado el nanomaterial en un electrodo selectivo de iones para pH.

- Se determinó que el ESI desarrollado tiene un funcionamiento apto en medios ácidos con un tiempo de respuesta promedio de 70 segundos, una sensibilidad de -0.928 mV, un intervalo dinámico de 2 a 7 en escala de pH y no presenta respuesta ante Na^+ como interferente.

PERSPECTIVAS

La información obtenida a través de este trabajo da pie a continuar la investigación en el área de ESI formados por ITO injertado con polímeros sensibles a pH; dichos polímeros deben ser sintetizados pensando en la necesidad del sensor y cuáles son las condiciones operativas a las que éste se va a enfrentar. También sirve como base para una posible investigación con el mismo polímero, ácido poli(6-metacrilamidohexanoico) en distintas aplicaciones farmacológicas o biomédicas, tal como la portación de fármacos; ya que se probó su respuesta a variaciones de pH.

BI BLI OGRAFÍA

- ¹ Harris, D. (2010) *Quantitative Chemical Analysis*. 8Ed, W.H. Freeman and Company, New York, pág. 323-331.
- ² Vetelino, J., Reghu, A. (2010) *Introduction to sensors*. CRC Press, Cleveland.
- ³ Skoog, D., Holler, F., Crouch, S., (2008) *Principios de análisis instrumental*. 6Ed, Cengage Learning, México D.F., pág. 634-645.
- ⁴ <http://www.nano.gov/about-nni/glossary> United States National Nanotechnology Initiative, glossary, consultado; 2017-02-02 12:00h.
- ⁵ Pradeepkumar, M., Sibin, K., Swain, N., Sridhara, N., Dey, A., Barshilia, H., Sharma, A. (2015) Nanoindentation response of ITO film. *Ceram. Int.*, *41*, 8223-8229.
- ⁶ Aguilar, M., San-Román, J. (2014) *Smart polymers and their applications*. Woodhead Publishings, San Francisco.
- ⁷ Tian, H., Jia, M., Zhang, M., Hu, J. (2013) Nonenzymatic glucose sensor based on nikel ion implanted- modified indium tin oxide electrode. *Electrochimica Acta*, *96*, 285-290.
- ⁸ Aldana-González, J., Palomar-Pardavé, M., Corona-Avendaño, S., Montes de Oca, M., Ramírez-Silva, M., Romero-Romo, M. (2013) Gold nanoparticles modified-ITO electrode for the selective electrochemical quantification of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids. *J. Electroanal. Chem.*, *706*, 69-75.
- ⁹ Gao, X., Yu, P., Wang, Y., Ohsaka, T., Ye, J., Mao, L. (2013) Microfluid chip-based online electrochemical detecting system for continuous monitoring of ascorbate and Mg²⁺ in rat brain. *Anal. Chem.*, *85*, 7599-7605.
- ¹⁰ Zhou, N., Chen, H., Li, J., Chen, L. (2013) Highly sensitive and selective voltammetric detection of mercury (II) using an ITO electrode modified with 5-methyl-2-thiouracil, graphene oxide and gold nanoparticles, *Microchim Acta*, *180*, 493-499.
- ¹¹ Eom, D., Lim, G., Park, J., Busnaina, A. (2004) Reaction of ozone and H₂O₂ in NH₄OH solutions and their reaction with silicon wafer. *Jpn. J. Appl. Phys.*, *43*, 3335-3339
- ¹² Oh, S., Kang, S. (2013) Photoreactive self-assembled monolayer for the stabilization of tilt orientation of a director in vertically aligned nematic liquid crystals. *Opt. Express*, *21*, 31367-31374.
- ¹³ Niu, A., Li, C., Zhao, Y., He, J., Yang, Y., Wu, C. (2001) Thermal decomposition kinetics and structure of novel polystyrene clusters with MTEMPO as a branching agent. *Macromolecules*, *34*, 460-464.
- ¹⁴ Stempel, G., Cross, R., Mariell, R. (1950) The preparation of acrylyl chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, *72*, 2299-2300.

-
- ¹⁵ Phadke, A., Zhang, C., Arman, B., Hsu, C., Mashelkar, R., Lele, A., Tauber, M., Arya, G., Varghese, S. (2012) Rapid self-healing hydrogel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, *109*, 4383-4388.
- ¹⁶ Ayala R., Zhang, C, Yang, D., Hwang, Y., Aung, A., Shroff, S., Arce, F., Lal, R., Arya, G., Varghese, S. (2011) Engineering the cell-material interface for controlling stem cell adhesion, migration and differentiation. *Biomaterials*, *32*, 3700-3711.
- ¹⁷ Badiger, M., Lele, A., Bhalerao, V., Varghes, S., Mashelkar, R. (1998) Molecular tailoring of thermoreversible copolymer gels: some new mechanistic insights. *J. Chem. Phys.*, *109*, 1175-1184.
- ¹⁸ Grachev, V., Bakova, G., Makhonina, L., Yurieva, E., Aldoshin, S., Gorelik, A., Barachevskii, V. (2011) Synthesis and study of photochromic properties of copolymers based on functionalized chromenes. *Russ. Chem. Bull.*, *60*, 1469-1475.
- ¹⁹ Bou-Hamdan, F., Krüger, K., Tauer, K., McQuade, T., Seeberger, P. (2013) Visible light-initiated preparation of functionalized polystyrene monoliths for flow chemistry. *Aust. J. Chem.*, *66*, 213-217.
- ²⁰ Tamburro, N., Chiellini, F., Solaro, R. (2001) Synthesis and characterization of new functional polyelectrolytes base don carboxyl containing mathacrylates. *J. Bioact. Compat. Polym.* *16*, 77-97.

ANEXO

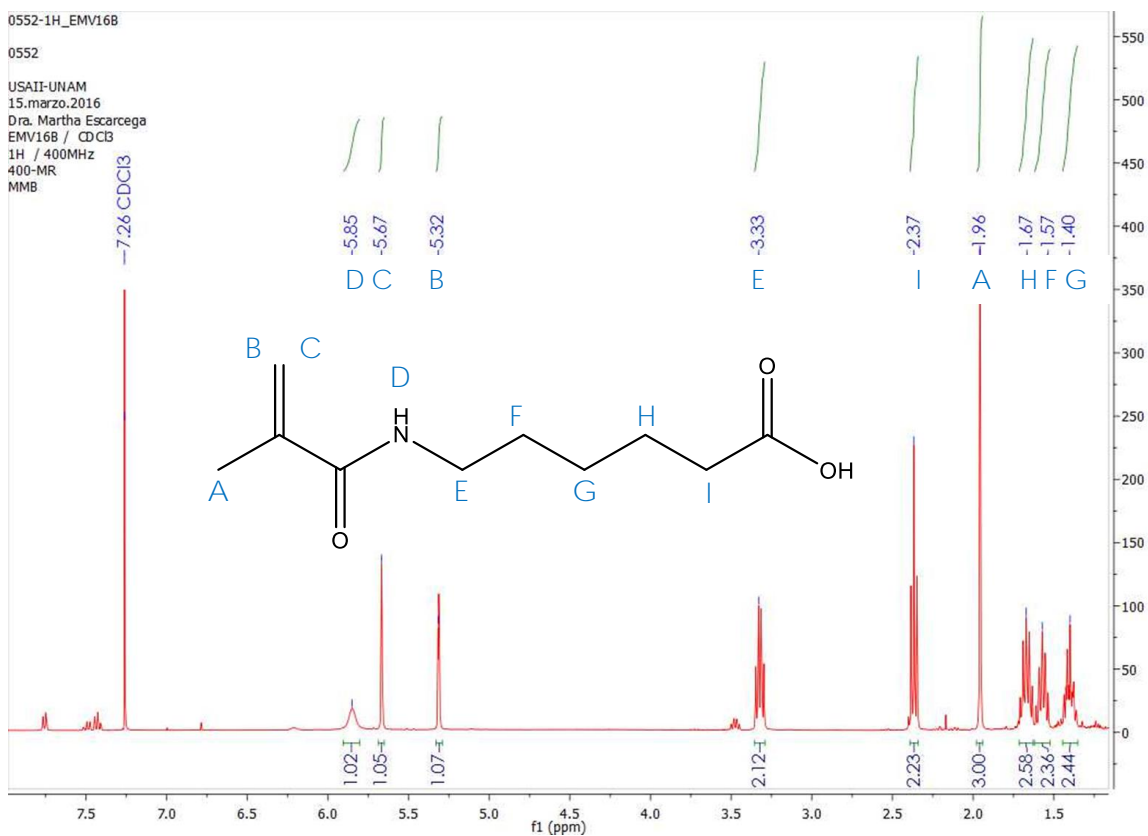


Figura 9. Espectro de RMN de ^1H para ácido 6-metcarilamidoheptanoico

Nota final: Agradecimientos al Proyecto PAPIIT IA205616 de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico de la UNAM por el financiamiento otorgado y al CONACYT por la beca recibida, número de becario 583771.

GLOSARIO

A6AHA	Ácido 6-aminohexanoico
A6MAH	Ácido 6-metacrilamidohexanoico
APS	Persulfato de amonio
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
EDS	Espectroscopia de rayos X por dispersión de energía
ESI	Electrodo selectivo de iones
FEM	Fuerza electromotriz
ITO	Óxido de indio (III) dopado con óxido de estaño (IV)
MHz	Megahertz
mmol	Milimol
PET	Tereftalato de polietileno
pH	Potencial hidrógeno
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TCSPMA	Metacrilato de 3-(triclorosilil)propilo
TEMED	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametiletilendiamina
THF	Tetrahidrofurano
ΔE	Diferencia de potencial
μL	Microlitro

