

Películas nanoestructuradas de polímeros hiperramificados como plantillas para la formación de estructuras metálicas

Nanostructured films of hyperbranched polymer as template to metallic structures

Eliana Desireé Farias¹, Mario Cesar Guillermo Passeggi (h)^{2,3},
Verónica Brunetti¹

¹ Departamento de Físicoquímica (INFIQC-CONICET) Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Pabellón Argentina Ala Derecha, 2do piso, Ciudad Universitaria (X5000HUA) Córdoba, Argentina.

e-mail: verobrunetti@gmail.com; elianadfarias@gmail.com

² Laboratorio de Física de Superficies e Interfaces (LASUI), Instituto de Física del Litoral (IFIS-Litoral, CONICET-Universidad Nacional del Litoral), Güemes 3450 (S3000GLN) Santa Fe, Argentina.

³ Departamento de Materiales, Facultad de Ingeniería Química (Universidad Nacional del Litoral), Santiago del Estero 2829, (S3000AOM) Santa Fe, Argentina

e-mail: mppgih@ifis.santafe-conicet.gov.ar

RESUMEN

La molécula Boltorn H30 es un polímero hiperramificado polihidroxilado de tercera generación de origen comercial con forma aproximadamente globular de diámetro promedio de 3,3 nm y tiene una cavidad endo-receptora que puede ser aprovechada para la incorporación de iones u otras moléculas pequeñas. En este caso, se analiza la adsorción espontánea de Boltorn H30 sobre sustratos de carbono para generar superficies nanoestructuradas capaces de captar o retener cationes cobre (II) en su interior. Posteriormente, las películas formadas se llevan a una celda electroquímica con el fin de reducir electroquímicamente el catión y generar estructuras metálicas usando el polímero hiperramificado como plantilla o molde. Estas plataformas desarrolladas con cobre electrodepositado han mostrado ser útiles para la electrocatalisis de peróxido de hidrógeno. Las superficies estudiadas en este trabajo han sido caracterizadas mediante diferentes técnicas espectroscópicas, microscópicas y electroquímicas.

Palabras clave: polímero hiperramificado, superficies funcionalizadas, carbono, cobre

ABSTRACT

Boltorn H30 molecule is the third generation of a commercial polyhydroxylated hyperbranched polymer with an almost globular shape of 3,3 nm average diameter, which has an endo-receptor cavity that can be used for ions or some other small molecules inclusion. In this work, we analyze the spontaneous adsorption of Boltorn H30 on carbon substrates with the aim of generating nanostructured surfaces with the ability to capture or retain copper cations (II) inside. Afterwards, the formed films were taken to an electrochemical cell to reduce the cation and generate metallic structures using the hyperbranched polymer as a template. The platforms developed with electrodeposited copper are useful for the electrocatalysis of hydrogen peroxide. Along this work, the studied surfaces were characterized by means of different spectroscopical, microscopical and electrochemical techniques.

Keywords: hyperbranched polymer, functionalized surfaces, carbon, copper

1. INTRODUCCIÓN

Los dendrímeros son moléculas sintéticas que desde su aparición han captado la atención debido a sus propiedades exo- y endo-receptoras [1]. Poseen una arquitectura controlada dada por un corazón y ramificaciones que le confieren tamaño, forma y multiplicidad. Estas moléculas tienen la capacidad de encapsular na-

noestructuras en su interior e interactuar con el entorno sinérgicamente. Dicha sinergia es debida a los numerosos grupos funcionales terminales, confiriéndoles el denominado “efecto dendrítico”. Los dendrones, son unidades estructurales de los dendrímeros y también pueden ser empleados para la modificación química de un sustrato, manteniendo el efecto dendrítico deseado con menor esfuerzo sintético. Por otro lado, los polímeros hiperramificados pueden ser sintetizados con mayor facilidad y a pesar de tener una estructura menos controlada que los dendrímeros, son capaces de presentar efecto dendrítico. Las superficies hiperfuncionalizadas y multiramificadas que se obtienen utilizando moléculas dendríticas se denominan superficies dendronizadas [2]. Estas superficies presentan una excelente oportunidad para crear una amplia variedad de arquitecturas poliméricas, que dependiendo de la naturaleza del grupo funcional periférico y la naturaleza del esqueleto, resultan adecuadas como plantillas, soporte de biomoléculas o plataforma reactiva para analitos de interés en el desarrollo de sensores [3-5]. Esta estrategia brinda la posibilidad de diseñar materiales “a medida” otorgándole nuevas propiedades como hidrofiliidad, adhesión, biocompatibilidad, etc. [6-8]. La principal ventaja de reemplazar dendrímeros de altas generaciones por otras moléculas dendríticas como las estudiadas, reside en que estas últimas son sintéticamente más accesibles ya que se obtienen con mayor rapidez y facilidad.

El polímero Boltorn H30 es un poliéster hiperramificado de tercera generación basado en el ácido 2,2-bis-hidroximetil propionico que tiene 32 grupos funcionales OH en promedio por molécula (ver Fig. 1). Esta molécula alifática presenta en solución una forma aproximadamente globular con un diámetro promedio de 3,3 nm [9], dejando una cavidad endoreceptora que puede ser aprovechada para la incorporación de iones u otras moléculas pequeñas. En este caso, se analiza la adsorción espontánea de H30 sobre sustratos de carbono para generar una superficie nanoestructurada capaz de captar cationes metálicos en su interior. Luego, estas películas se llevan a una celda electroquímica con el fin de reducir electroquímicamente el catión y generar estructuras metálicas usando el polímero hiperramificado como plantilla o *template*. Las plataformas desarrolladas con cobre electrodepositado han mostrado ser útiles para la electrocatalisis de peróxido de hidrógeno.

El desarrollo de técnicas para la determinación de peróxido de hidrógeno es muy relevante ya que se considera uno de los analitos más importantes implicado en diversos campos, tales como blanqueo de papel, procesamiento de alimentos, industria textil, análisis ambiental, productos de limpieza, procesamiento de minerales, celdas de combustible, biosensores enzimáticos, etc. [10]. La detección electroquímica de H_2O_2 tiene sus ventajas sobre otras técnicas debido a su alta sensibilidad, selectividad, e inmediata respuesta, por ello, los métodos electroquímicos han sido ampliamente desarrollados para la detección de H_2O_2 [11-13]. Varios interferentes causan problemas para la detección de H_2O_2 sobre electrodos de carbono debido a que ocurre a altos sobrepotenciales de oxidación, por eso se busca la reacción electrocatalítica sobre electrodos de carbono funcionalizados con otro material, por lo general, nanopartículas metálicas. Los metales nobles muestran una notable actividad catalítica a la reducción de H_2O_2 pero su alto costo alienta el desarrollo de otros electrocatalizadores de menor precio y eficaces tales como cobre electrodepositado [14-16].

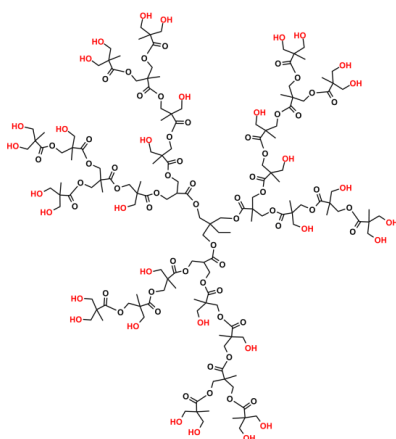


Figura 1: Representación esquemática del polímero hiperramificado Boltorn

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

Boltorn H30 es producido por Polymer Factory con un peso molecular teórico de $3607,6 \text{ gmol}^{-1}$. Los sustra-

tos de carbono vítreo (GCE) y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) son placas cuadradas de 1 cm² de área y 1 mm de espesor compradas en SPI Supplies. Las soluciones de Boltorn H30 se prepararon en dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF). Las soluciones acuosas se prepararon empleando agua ultrapurificada con el equipo Milli-Q (Millipore). Todos los reactivos utilizados son de grado analítico y se han empleado sin purificación extra.

2.2 Preparación de las películas de Boltorn H30

La inmovilización de las moléculas dendríticas sobre superficies de carbono se realizó mediante dos procedimientos diferentes. Uno de ellos comprende la adsorción espontánea por autoensamblado sobre la superficie luego de la inmersión de la misma en una solución saturada de Boltorn H30 y posterior lavado con agua y etanol. En este caso se analizaron superficies modificadas variando el tiempo de incubación. La segunda metodología aplicada consistió en generar la modificación de la superficie mediante *casting* o colocación de una gota de solución del polímero y posterior evaporación del solvente.

2.3 Preparación de las nanopartículas de cobre

La incorporación del catión metálico en el polímero se realizó de dos formas, una de ellas fue por disolución de CuCl₂ (sólido, hasta alcanzar una concentración 10 mM) en la solución de Boltorn previo a la formación de la película por *casting* o bien, por incubación de la superficie de carbono modificada con Boltorn H30 en una solución acuosa de CuCl₂ (50 mM) durante un cierto tiempo y posterior lavado de la superficie con agua y etanol. En ambos casos, se procedió posteriormente a la electrodeposición del cobre incorporado mediante la aplicación de un pulso de potencial a -0,5 V en solución acuosa de KCl 0,1 M (ver Fig. 2).

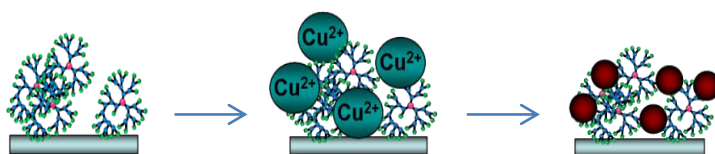


Figura 2: Representación esquemática de la preparación de los electrodepósitos de cobre.

2.4 Mediciones electroquímicas

Los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando una celda convencional de tres electrodos empleando carbono vítreo como electrodo de trabajo (GCE), electrodo de referencia de Ag/AgCl/Cl (3M) y contraelectrodo de platino. Inicialmente, el electrodo de carbono vítreo (CH Instruments Inc.) de 3,0 mm de diámetro fue pulido usando alúmina de 1, 0,3 y 0,05 mm (Buehler) y enjuagado con agua tridestilada. Luego del pulido el electrodo fue sonicado por 1 min en agua tridestilada y secado bajo flujo de nitrógeno. Luego de la modificación indicada en las secciones 2.2 y 2.3, la superficie derivatizada fue subsecuentemente enjuagada con copiosos volúmenes de etanol y agua, y empleada inmediatamente después de su preparación. La respuesta electroquímica se evaluó en soluciones de fosfato de sodio (pH 7) desoxigenadas mediante burbujeo de N₂. Además, se analizaron los cambios en la transferencia de carga de los electrodos modificados mediante el empleo de la cupla K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ por voltamperometría cíclica (VC) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) empleando un analizador electroquímico multifunción (CH Instruments Inc.).

Los voltamperogramas se obtuvieron en el intervalo de -0,2 a 0,6 V con una velocidad de barrido de 0,1 Vs⁻¹. Los espectros de impedancia se obtuvieron al potencial de circuito abierto con una amplitud de 10 mV en la perturbación en el intervalo de frecuencias de 100 KHz a 0,01 Hz y fueron analizados empleando el software ZView[®].

2.5 Caracterización microscópica

Las películas de Boltorn H30 formadas por autoensamblado sobre HOPG se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) empleando un equipo electrónico comercial de Nanotec Electronica SL perteneciente al LASUI (IFIS-Litoral) operando en modo contacto intermitente (*tapping mode*) a presión atmosférica y temperatura ambiente. La adquisición y el procesamiento de las imágenes se realizó mediante el software de uso libre WSxM2 [17]. Se utilizaron *cantilevers* con puntas de Nitruro de Silicio-LFM, con frecuencia de oscilación de 80 kHz y constante de fuerza de 25 N/m. Los electrodepósitos de cobre se realizaron sobre superficies de carbono vítreo modificadas con Boltorn H30 y se caracterizaron empleando el microscopio

pio electrónico de barrido FE-SEM Sigma con espectrómetro dispersivo de energía (EDS) perteneciente al LAMARX-UNC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Autoensamblado de Boltorn H30 sobre carbono

Esta molécula presenta una forma aproximadamente globular en solución con un diámetro promedio de 3,3 nm [9] y se adsorbe espontáneamente sobre superficies de carbono mostrando una nanoestructuración de la superficie modificada a los pocos segundos de incubación (ver Fig. 3(a-b)). Al analizar el perfil de alturas obtenido en una sección transversal, Fig. 3(c), se observa que inicialmente las moléculas se adsorben sobre la superficie, perdiendo su forma globular ya que se obtienen mayoritariamente regiones de 2 nm de espesor, mucho menor que el diámetro estimado para la molécula libre en solución. Cuando pasa más tiempo de incubación, se observa que las moléculas se adsorben también en mayor medida sobre una capa ya adsorbida, ya que claramente se definen regiones con espesores del orden de 1,5 nm (donde el hiperramificado sufre una deformación perdiendo la forma globular [18]) y regiones que presentan espesores de aproximadamente 3 nm, Fig. 3(d). En algunas zonas incluso los espesores revelan más de dos capas antes de completar la primera capa, evidenciando una fuerte interacción adsorbato-adsorbato de los grupos periféricos –OH que tienen la capacidad de formar uniones Puente de Hidrógeno con los grupos periféricos de una molécula vecina.

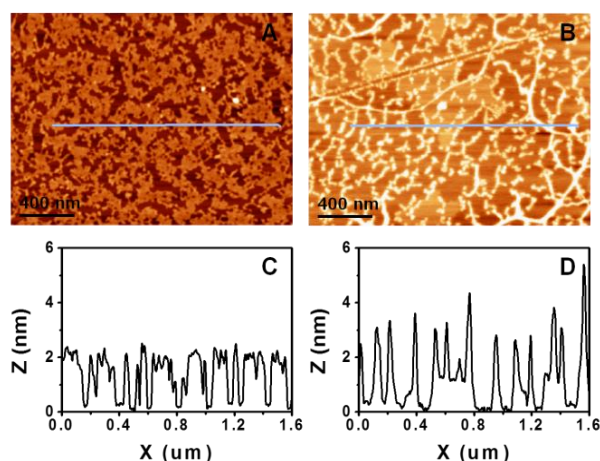


Figura 3: Imágenes AFM $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ de HOPG/H30 variando el tiempo de incubación (a) 60s y (b) 900s. (c y d) sección transversal de la línea marcada en a y b respectivamente.

Se analizaron las propiedades eléctricas de la capa formada mediante técnicas electroquímicas (VC y EIS) en soluciones de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. En la Fig. 4 (a) se observa que la presencia de la película de Boltorn incubada por 30 minutos inhibe sólo ligeramente la respuesta voltamperométrica de la cupla redox mientras que una capa formada después de 24 hs prácticamente bloquea la transferencia de carga de la cupla. La respuesta se observa en el diagrama de Nyquist de la Fig. 4(b) y puede ser interpretada con un circuito eléctrico sencillo que se conoce como circuito de Randles [5]. La resistencia a la transferencia de carga aumenta con el cubrimiento hasta alcanzar un valor del orden de los 30 kOhms para una incubación de 24 hs.

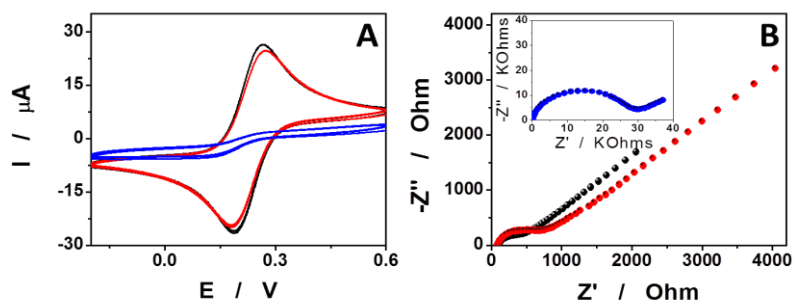


Figura 4: Respuesta electroquímica del GCE incubado en Boltorn H30 por 30 min (rojo), 24 horas (azul) y sin incubación (negro) en soluciones de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. (a) VC (b) Diagrama de Nyquist.

3.2 Electrodepósitos de cobre

La superficie de carbono vítreo luego de la incorporación de Cu(II) y la electroreducción a Cu(0) se caracterizó por SEM-EDS, en todos los casos analizados se observó la presencia de partículas de forma aproximadamente esférica con tamaños que oscilan entre los 70 a 150 nm junto con algunas pocas partículas de mayor tamaño, cercano a los 2 μm , que tienen una forma de estrella con puntas, como se observa en la Fig. 5(b). En la Fig. 5(c) se muestra un espectro de EDS corroborando la presencia de cobre sobre la superficie. Se probaron diferentes condiciones de síntesis buscando una distribución homogénea sobre la superficie y menor polidispersidad en los tamaños, encontrándose que son óptimas las películas formadas por *casting* con concentraciones de Boltorn H30 25 mM y CuCl₂ 10 mM.

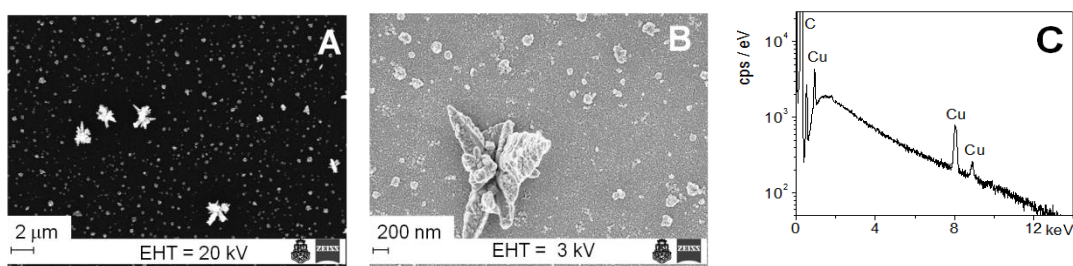


Figura 5: (a-b) Imágenes SEM de los depósitos de cobre empleando el detector In lens (c) espectro obtenido con el espectrómetro EDS.

3.3 Detección de H₂O₂

La detección de peróxido de hidrógeno se realizó amperométricamente para electrodos de carbono vítreo modificados con Boltorn H30 y posterior formación de nanoestructuras de cobre. En la Fig. 6 se muestra la respuesta para electrodos modificados por autoensamblado y por *casting*. En ambos casos, es posible detectar la presencia de H₂O₂ a un potencial de -0,3 V para el electrodo modificado por autoensamblado, Fig. 6(a), y a -0,4 V para el electrodo modificado por *casting*, Fig. 6(b); siendo en ambos casos muy ventajoso para que no moleste la presencia de los interferentes. La cuantificación de H₂O₂ empleando electrodos modificados por *casting* resultó ser más sensible, aunque no tan reproducible como los electrodos modificados por autoensamblado. Por ello, se planteó como estrategia para la cuantificación óptima del analito, la modificación del electrodo por *casting* y la detección amperométrica empleando el método de adición de estándar. En estas condiciones, se obtuvo una sensibilidad que ronda los 240 $\text{mAM}^{-1}\text{cm}^{-2}$, valor optimizado respecto a lo informado recientemente [19].

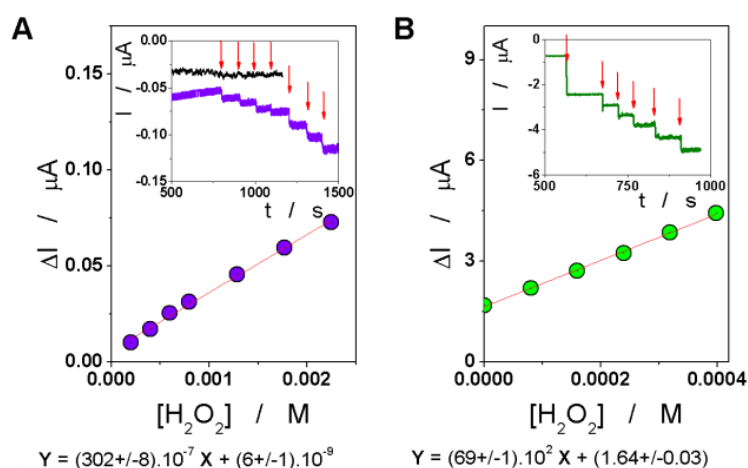


Figura 6: (a) Curva de calibración obtenida para electrodos modificados por autoensamblado. Inserto: detección amperométrica para alícuotas de 30 μL y 60 μL de H₂O₂ (0,1 M) en PBS (pH 7) para GCE (negro) y GCE modificado por autoensamblado (violeta). (b) Curva de calibración obtenida para electrodos modificados por *casting*, por adición de estándar. Inserto: detección amperométrica para alícuotas de 20 μL de muestra (0,3 M) y agregados posteriores de 20 μL de soluciones de H₂O₂ (0,1 M) en PBS (pH 7).

4. CONCLUSIONES

Los resultados indican que luego de pocos segundos de incubación en soluciones de Boltorn H30 se obtienen películas con un alto grado de estructuración favorecido probablemente por uniones puente hidrógeno entre las moléculas. Al analizar el perfil de alturas obtenido en una sección transversal de las películas, se observa que inicialmente las moléculas se adsorben sobre la superficie perdiendo su forma globular ya que se obtienen mayoritariamente regiones de sólo 2 nm de espesor. Cuando se aumenta el tiempo de incubación, claramente se definen regiones con espesores del orden de 1,5 nm (donde el hiperramificado sufre una deformación perdiendo la forma globular) y regiones que presentan espesores de aproximadamente 3 nm, que podrían atribuirse a una segunda capa. Las superficies modificadas con varias capas de este polímero permiten incorporar de forma simple nanoestructuras de cobre homogéneamente distribuidas, que resultan ser muy ventajosas para la detección cuantitativa de peróxido de hidrógeno.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET, ANPCYT y SECYT(UNC) por el apoyo financiero recibido. E.D.F. agradece a CONICET por la beca otorgada.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] VÖGTLE, F., RICHARDT, G., WERNER, N. *Dendrimer Chemistry: Concepts, Syntheses, Properties, Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009.
- [2] PAEZ, J.I., MARTINELLI, M., BRUNETTI, V., *et al*, “Dendronization: A useful synthetic strategy to prepare multifunctional materials”, *Polymers*, v.4, pp. 355-395, 2012.
- [3] PAEZ, J.I., STRUMIA, M.C., PASSEGGI JR, M.C.G., *et al*, “Spontaneous adsorption of 3,5-bis(3,5-dinitrobenzoylamino) benzoic acid onto carbon”, *Electrochimica Acta*, v. 54, pp. 4192-4197, 2009.
- [4] FARÍAS, E.D., BRUNETTI, V., PAEZ, J.I., *et al*, “Work function maps and surface topography characterization of nitroaromatic-ended dendron films on graphite”, *Microscopy and Microanalysis*, v. 20, pp. 61-65, 2014.
- [5] FARÍAS, E.D., PAEZ, J.I., STRUMIA, M.C., *et al*, “Self-assembly of the second-generation of nitroaryl-ended dendrons onto carbon”, *Electrochimica Acta*, v. 134, pp. 76-83, 2014.
- [6] PAEZ, J.I., BRUNETTI, V., STRUMIA, M.C., *et al*, “Dendritic polyglycerolamine as a functional anti-fouling coating of gold surfaces”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, pp. 19488-19497, 2012.
- [7] PAEZ, J.I., CAPPELLETTI, A.L., BARUZZI, A.M., *et al*, “Preparation, characterization and application of modified surfaces with 3,5-Bis(3,5-dinitrobenzoylamino) benzoic acid”, *Macromolecular Symposia*, v. 290, pp. 37-45, 2010.
- [8] PAEZ, J.I., FROIMOWICZ, P., BARUZZI, A.M., *et al*, “Attachment of an aromatic dendritic macromolecule to gold surfaces”, *Electrochemistry Communications*, v. 10, pp. 541-545, 2008.
- [9] ZAGAR, E., ZIGON, M. “Aliphatic hyperbranched polyesters based on 2,2-bis(methylol)propionic acid—Determination of structure, solution and bulk properties”, *Progress in Polymer Science*, v. 36, pp. 53-88, 2011.
- [10] CHENG, H., CHEN, H.T., HSIEN, K.C., *et al*, “New copper complexes incorporated with the one-step preparation of ionic liquid carbon paste electrode for highly selectively reducing hydrogen peroxide”, *Electrochemistry Communications*, v. 40, pp. 38-41, 2014.
- [11] RISMETOV, B., IVANDINI, T.A., SAEPUDIN, E., *et al.*, “Electrochemical detection of hydrogen peroxide at platinum-modified diamond electrodes for an application in melamine strip tests”, *Diamond and Related Materials*, v. 48, pp. 88-95, 2014.
- [12] HAN, H.S., YOU, J.-M., JEONG, H., *et al.*, “Electrochemical sensing of H₂O₂ by the modified electrode with Pd nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes-g-poly(Lactic Acid)”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 14, pp. 4050-4057, 2014.
- [13] NANDINI, S., NALINI, S., SANETUNTIKUL, J., *et al.*, “Development of a simple bioelectrode for the electrochemical detection of hydrogen peroxide using *Pichia pastoris catalase* immobilized on gold nanoparticle nanotubes and polythiophene hybrid”, *Analyst*, v. 139, pp. 5800-5812, 2014.
- [14] ZEN, J.M., CHUNG, H.H., KUMAR, A.S. “A dual electrochemical sensor for nitrite and nitric oxide”, *Analyst*, v. 125, pp. 1633-1637, 2000.

- [15] ASHOK KUMAR, S., LO, P.-H., CHEN, S.-M., “Electrochemical analysis of H₂O₂ and nitrite using copper nanoparticles/poly(o-phenylenediamine) film modified glassy carbon electrode”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 156, pp. E118-E123, 2009.
- [16] TANG, Y., CAO, Y., SHEN, G., *et al.*, “Preparation of copper particles on a poly(acrylic acid)-deposited electrode for electrocatalysis of hydrogen peroxide”, *Acta Chimica Sinica*, v. 67, pp. 1291-1296, 2009.
- [17] HORCAS, I., FERNANDEZ, R., GOMEZ-RODRIGUEZ, J.M., *et al.*, “WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology”, *Review of Scientific Instruments*, v. 78, 2007.
- [18] TSUKRUK, V.V. “Dendritic macromolecules at interfaces “, *Advanced Materials*, v. 10, pp. 253-257, 1998.
- [19] TAJABADI, M.T., MAHMOUDIAN, M.R., BASIRUN, W.J.“Nitrogen-doped graphene-silver nanodendrites for the non-enzymatic detection of hydrogen peroxide”, *Electrochimica Acta*, v. 151, pp. 126–133, 2015.