

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

ESCOLA TÈCNICA SUPERIOR D'ENGINYERIA  
AGRONÒMICA I DEL MEDI NATURAL



## *Empleo de Transistores Orgánicos Electroquímicos (OECT) para la determinación de ácido ascórbico en alimentos*

TRABAJO FIN DE GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS

ALUMNO/A: Dña. PAULA GARCÍA AGOST

TUTOR/A: D. JOSE MANUEL BARAT BAVIERA

COTUTORES: D. RAÚL GRAU MELÓ

D. EDUARDO GARCÍA BREIJO

*Curso Académico: 2015-2016*

VALENCIA, JULIO 2016



## Título

### ***Empleo de Transistores Orgánicos Electroquímicos (OECT) para la determinación de ácido ascórbico en alimentos***

## Resumen

Los antioxidantes son aditivos de gran importancia en alimentación dada su capacidad de protección de los alimentos frente a los efectos nocivos (deterioro, decoloración, etc) producidos por la oxidación de algunos nutrientes. Los métodos tradicionales de determinación de antioxidantes en alimentos se basan, por lo general en métodos enzimáticos, cromatografía, espectroscopía, quimioluminiscencia y electroforesis capilar. No obstante, estos procedimientos de detección suelen ser complejos y requieren instrumentación cara, por lo que no resultan adecuados para determinaciones rutinarias. Por tanto, el desarrollo de técnicas sensibles, simples, rápidas y robustas, y de bajo coste para la determinación de antioxidantes en alimentos resulta de gran interés. En este sentido, en este trabajo se ha estudiado la utilización de Organic Electrochemical Transistors (OECTs) para la detección de uno de los aditivos más comunes en alimentación, el ácido ascórbico. Los OECTs son un nuevo tipo de transistores basados en polímeros orgánicos cuyas características conductoras pueden ser modificadas por distintos analitos tales como cationes produciendo una variación de corriente que será proporcional a la concentración del analito.

## Summary

Antioxidants are important additives in food due to their ability to protect food from harmful effects (deterioration, discoloration, etc.) produced by the oxidation of some nutrients. The traditional methods of antioxidants determination in food are based, in general in enzymatic, chromatographic, spectroscopic, chemiluminescence and capillary electrophoresis methods. However, such detection methods often require expensive and complex instrumentation, so are not suitable for routine determinations. Therefore, the development of sensitive, simple, fast, robust and low cost techniques, for the determination of antioxidants in foods is of great interest. In this sense, this work has studied the use of Organic Electrochemical Transistors (OECTs) for the detection of one of the most common additives in food, ascorbic acid. The OECTs are a new type of transistors based on organic polymers whose conductive characteristics can be modified by different analytes such as cations producing a variation of current that is proportional to the concentration of the analyte.

Palabras Clave: Ácido Ascórbico; PEDOT: PSS; Transistores Orgánicos; Alimentos.

Key Words: Ascorbic Acid; PEDOT: PSS; Organic Transistors; Food.

Autor: Alumna Dña. Paula Garcia Agost

Tutor: D. Jose Manuel Barat Baviera.

Cotutor: D. Raúl Grau Meló

Cotutor: D. Eduardo Garcia Breijo

Valencia, Julio 2016



## **Agradecimientos**

Agradecer en primer lugar a José Manuel, Raúl y Eduardo por darme la oportunidad de realizar este trabajo y ampliar mis conocimientos.

A José Vicente, Laura y Esteban por el tiempo que han dedicado a este proyecto, en especial a Clara por todo el tiempo pasado en el laboratorio, por su ayuda y su paciencia infinita.

A mis padres, por ayudarme a crecer, por luchar por mi futuro. En especial a mi padre por ser un ejemplo a seguir y porque sin ti no habría sido posible.

A mis hermanos, por ser los mejores compañeros de vida.

A Ignacio, por estar a mi lado, por sus consejos, por su ayuda, por su comprensión, en definitiva por llevarme de la mano y no soltarme nunca.

A mis amigas por el camino que hemos recorrido, por todos los momentos, por estar siempre ahí, por todo lo que nos queda por vivir. También a Ana, Elisa, Laura, Belén, Noemí y Carol por ser uno de los mejores regalos de estos cinco años.

<b>1.</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1	Ácido Ascórbico .....	1
1.2	Sensores electroquímicos.....	5
1.2.1	Sensores electroquímicos basados en polímeros orgánicos.....	5
1.2.1.1	Transistores orgánicos .....	5
1.2.1.2	Semiconductores orgánicos para Transistores.....	8
1.2.1.3	OECT basados en PEDOT: PSS. ....	11
1.2.1.4	OECT basados en PEDOT: PSS para la determinación de ascórbico.....	17
1.2.1.5	Fabricación OECT basados en PEDOT: PSS.....	18
<b>2</b>	<b>Objetivos .....</b>	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>Materiales y métodos.....</b>	<b>19</b>
3.1	Preparación de disoluciones.....	19
3.2	Equipos de medida.....	19
3.3	Fabricación del OECT.....	19
3.4	Caracterización del OECT.....	20
<b>4</b>	<b>Resultados y discusión de los resultados .....</b>	<b>23</b>
4.1	Medida del ácido ascórbico .....	25
4.2	Ensayos con zumos naturales. ....	31
<b>5</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>Referencias: .....</b>	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO I .....</b>	<b>41</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO II .....</b>	<b>45</b>
8.1	Fabricación OECT basados en PEDOT: PSS.....	45
8.2	Tecnología Screen-printing o serigrafía. ....	46
8.3	PEDOT: PSS para serigrafía. ....	49
<b>9</b>	<b>ANEXO III .....</b>	<b>50</b>
9.1	Determinación de la capacidad antioxidante .....	50

**ÍNDICE DE TABLAS**

Tabla 1. Resumen de los OECTs ..... 23  
 Tabla 2. Resumen del experimental..... 24  
 Tabla 3. Resumen de los OECTs ..... 30  
 Tabla 4. LOD para los más recientes sensores de ácido ascórbico ..... 31  
 Tabla 5. Medidas de Zumos. Concentraciones [mM] ..... 32

**ÍNDICE DE FIGURAS**

Fig.1.- Estructura del ácido L-ascórbico (vitamina C) y reacción de oxidación en la que se convierte en dehidroascórbico. El conjunto ascórbico-dehidroascórbico constituye un par redox ..... 3  
 Fig.2.- Estructura de un Organic Thin-Film Transistor (OTFT) ..... 6  
 Fig.3.- Modo de operación de un transistor de efecto campo en modo acumulador. a) Bajo valor de VDS. Al estar la puerta polarizada, los portadores de carga se acumulan en el canal. b) Inicio de la zona de saturación, efecto estrangulamiento (pinch-off). c) Zona de saturación para diferentes tensiones VDS y VGS (Nilsson, 2005) ..... 6  
 Fig.4.- Estructura esquemática de a) un sensor basado en OFET y b) un sensor basado en OECT (Caizhi y Feng, 2013) ..... 7  
 Fig.5.- Arquitectura OECT ..... 7  
 Fig 6.- Estructura molecular del PEDOT: PSS..... 9  
  
 Fig.7.- Circuito electroquímico (estructura 2) (Nilsson, 2005) ..... 10  
 Fig.8.- Circuito electroquímico y electrónico (estructura 1). (Nilsson, 2005) ..... 10  
 Fig.9.- Estructura de un OECT con PEDOT: PSS (Nilsson, 2005; Bernards y Malliaras, 2007)..... 11  
 Fig.10.- Característica de salida del OECT de PEDOT: PSS (Nilsson, 2005)..... 11  
 Fig.11.- OECT sin polarización de puerta. La corriente se determina por la conductividad intrínseca el semiconductor orgánico. (Bernards y Malliaras, 2007)..... 12  
 Fig.12.- OECT cuando se polariza la puerta la corriente es determinada por el dopado/de-dopado del semiconductor orgánico. (Bernards y Malliaras, 2007)..... 12  
 Fig.13.- Esquema del OECT con la distribución de cargas en el electrolito después de la aplicación de una tensión de puerta positiva (Yachmazadeh et al., 2011) ..... 13  
 Fig.14.- Distribución de potenciales en el OECT ..... 13  
 Fig.15.- Distribución de potenciales en el OECT para puertas con áreas mayores que áreas de canal ..... 14  
 Fig.16.- Modulación de corriente de canal con áreas de puerta grandes ( $\gamma < 1$ ) (Yachmazadeh et al., 2011) ..... 14  
 Fig.17.- Distribución de potenciales en el OECT para puertas con áreas menores que áreas de canal ..... 14  
 Fig.18.- Modulación de corriente de canal con áreas de puerta pequeñas ( $\gamma > 1$ ) (Yachmazadeh et al., 2011) ..... 14  
 Fig.19.- Función de transferencia según  $\gamma$  (0.01, 1 y 100) ..... 15  
 Fig.20.- Distribución de potenciales en el OECT al introducir el analito en la disolución ..... 15

Fig.21.- Distribución del potencial en OECT con electrolito tamponado y sin analito (régimen no-farádico, línea continua) y con analito (régimen farádico, línea discontinua) .....	16
Fig.22.- Respuesta de la corriente de puerta frente a distintos procesos (Tarabella et al., 2010).....	16
Fig.23.- Voltametría Cíclica (scan rate= 0.02 V s <sup>-1</sup> ) en PBS 0.1 M (pH 5.5) con ausencia y presencia de ascórbico a varias concentraciones (1, 2, 3, 5, 10 mM). (Gualandi et al 2015) .....	17
Fig.24.- Problemas de adhesión del PEDOT: PSS sobre el sustrato plástico .....	20
Fig.25.- Representación esquemática de los OECT según diferentes Relaciones de área.....	20
Fig.26.- Izquierda: Ag/Ach=1. Derecha: Ag/Ach>1 y Ag/Ach <1.....	21
Fig.27.- Estructura final para las medidas del OECT.....	21
Fig.28.- Características de salida de los tres tipos de PEDOT: PSS OECTs.....	21
Fig.29.- Curva IDS normalizada vs VGS para los tres tipos de PEDOT: PSS OECTs .....	22
Fig.30.- Modulación de corriente $\Delta I/I_0$ vs VGS. ....	22
Fig.31.- Caracterización electroquímica del PEDOT: PSS. Curvas de CV a 0.02 V s <sup>-1</sup> .....	22
Fig.32.- Arquitecturas alternativas de OECTs.....	23
Fig.33.- Curvas de salida del OECT con tampón PBS.....	26
Fig.34.- Corriente de canal (IDS) con tampón PBS .....	26
Fig.35.- Respuesta no-farádica de los OECTs en función de diferentes tensiones de VGS y relaciones de área (VDS = -0.6 V).....	26
Fig.36.- Respuesta de la corriente de puerta IGS en función de las variaciones de concentración (VDS = -0.6 V).....	27
Fig.37.- Modulación de corriente en presencia de ácido ascórbico a distintas concentraciones .....	28
Fig.38.- Respuesta para los tipos B y BR.....	29
Fig.39.- Respuesta para los tipos H y HR.....	29
Fig.40.- Respuesta para los tipos E y ER .....	29
Fig.41.- Respuesta de todos los tipos estudiados .....	30
Fig.42.- Respuesta de los tipos B a los patrones de ácido ascórbico .....	32
Fig.43.- Deriva de la IDS con PBS en cada una de las tandas de medida. Se inicia en PBS1.....	32
Fig.44.- Arquitectura del OECT de Gualandi (2015) .....	33
Fig.45.- Propuesta de mejora en el diseño del OECT .....	34
Fig.46.- Distintas técnicas de fabricación para electrónica impresa. Los más utilizados hoy en día son la serigrafía (screen-printing) y la inyección de tintas (Ink-jet).....	45
Fig.47.- Clevios de Heraeus en sus diversos formatos para electrónica impresa .....	46
Fig.48.- Proceso serigráfico .....	46
Fig.49.- Obtención de un electrodo mediante técnicas serigráficas.....	47
Fig.50.- Ejemplos de electrodos .....	47
Fig.51.- Pantalla con la tela y el film protector .....	48
Fig.52.- Equipo de serigrafía de gran precisión. Aurel 900 .....	48
Fig.53.- Rangos de temperatura de curado del Clevios S (Heraeus).....	49

## 1. Introducción

Según el Real Decreto (RD) 142/2002 (BOE núm. 44, de 20/02/2002.) los antioxidantes son sustancias que prolongan la vida útil de los productos alimenticios protegiéndolos frente al deterioro causado por la oxidación, tales como el enranciamiento de las grasas y los cambios de color.

Casi la totalidad de los alimentos se encuentran entre los sustratos que son susceptibles de oxidación. Debido a la creciente evidencia de que las dietas ricas en antioxidantes pueden tener beneficios potenciales para la salud de los consumidores en la actualidad, se han considerado dentro de los alimentos funcionales (Baldeon, 2015). Los alimentos funcionales son aquellos que, aparte de aportar nutrientes, está demostrado científicamente que afectan beneficiosamente al organismo, proporcionando un beneficio específico en la salud de la persona y ejerciendo un papel preventivo sobre ella (Aranceta y Serra, 2016).

Recientemente, ha habido un aumento considerable del interés en la industria alimentaria y en la medicina preventiva en el desarrollo de los antioxidantes naturales. Las plantas son una importante fuente de antioxidantes naturales, se incluyen los tocoferoles, la vitamina C, los carotenoides y los componentes fenólicos. (Kanner et al., 1994).

Este interés se ha debido principalmente a la investigación y la demostración de la alta eficacia antioxidante de estos agentes fitoquímicos, la creencia de una mayor seguridad de los naturales con respecto a los sintéticos, siendo comercialmente más aceptados y la idea generalizada de que el consumo de antioxidantes naturales puede afectar de manera positiva en la prevención de enfermedades y en el proceso de envejecimiento. En resumen, se están desarrollando líneas de investigación para la determinación y análisis de antioxidantes naturales porque son más potentes, eficaces y seguros (Baldeon, 2015; Dorman et al., 2004).

Los antioxidantes actúan a diferentes niveles en la secuencia de oxidación de acuerdo con esto se clasifican: primero, como antioxidantes preventivos (suprimen la formación de radicales libres, al comienzo de una cadena de oxidación), por ejemplo las enzimas y la peroxidasa entre otros, segundo, como antioxidantes captadores de radicales (bloqueando en alguna etapa la cadena de oxidación, una vez iniciada, captando radicales libres), siendo los principales representantes las vitaminas. Finalmente, en el tercer grupo encontramos enzimas que reparan o eliminan las biomoléculas que han sido dañadas por el ataque de los radicales libres, por ejemplo la catalasa y el superóxido dismutasa (SOD), entre otros. También existe otro mecanismo de defensa, en el que los antioxidantes apropiados son transferidos al lugar, en el momento y en la cantidad correcta (Baldeon, 2015).

### 1.1 Ácido Ascórbico

Una vitamina, por definición, es una sustancia orgánica compleja que debe estar presente en la dieta en muy pequeñas cantidades en relación con otros nutrientes. Son compuestos esenciales para el correcto funcionamiento del organismo. Los tejidos corporales no pueden sintetizar las vitaminas, o en el caso de que lo hagan, es en cantidades mínimas con las cuales no se cubren las necesidades del individuo. Las vitaminas se pueden clasificar según su solubilidad, en hidrosolubles o liposolubles. La solubilidad de una vitamina condiciona el modo de acción de la misma, el sistema de almacenamiento corporal y la toxicidad. De las 13 que son



vitales para nuestro organismo, 9 son hidrosolubles (8 del grupo B y la vitamina C) y 4 de ellas son liposolubles (A; D; E y K) (Martínez y García, 2001).

La mayoría de las vitaminas presentes en los alimentos más comunes son biosintetizadas, directa o indirectamente por las plantas. Se puede considerar que en general, las semillas, las levaduras y extractos de levaduras, el hígado y otros órganos orgánicos y las frutas y las verduras, son excelentes fuentes vitamínicas (Martínez y García, 2001).

En los países desarrollados, se presentan casos de deficiencias vitamínicas debidas a la tendencia de refinar los cereales y azúcares, al consumo excesivo de carne y a los métodos de preparación de los alimentos. El germen de las semillas contiene una gran cantidad de vitaminas, con lo cual es una fuente rica y económica, pero la extracción de germen y salvado y la acción térmica del tostado de las semillas eliminan la mayor parte del contenido vitamínico y de los elementos traza (Martínez y García, 2001).

El ácido L-ascórbico (AA), comúnmente llamado vitamina C, es considerado uno de los más potentes agentes antioxidantes del organismo. En humanos se encuentra concentrado en ciertos órganos como: ojo, hígado, bazo, cerebro, glándulas suprarrenales y tiroideas (Serra y Cafaró, 2007). Es una vitamina hidrosoluble, la cual no puede ser sintetizada por los humanos y por lo tanto debe introducirse en la dieta. Juega un papel clave en muchas reacciones metabólicas incluyendo bio-síntesis de colágeno y neurotransmisores, captación de radicales libres y en la absorción de hierro en las células intestinales humanas (Gualandi et al., 2015). Se absorbe en el segmento superior del intestino delgado, pasa a través de la sangre a las glándulas suprarrenales, hipófisis, cerebro, páncreas, riñón, hígado y bazo, y los excesos se eliminan por la sangre. Tenemos unas necesidades diarias de esa vitamina de unos 45 a 110 mg/ día, según el país y las organizaciones que las establezcan (European Commission, 2003). Si no se cumplen, la carencia de Vitamina C en el cuerpo humano puede producir escorbuto, incapacidad de sintetizar colágeno (retardo en curación de heridas), trastornos óseos (osteoblastos), debilidad de las paredes de los capilares (hemorragias), resfriado común, enfermedades mentales. Además el nivel de AA en exceso puede causar irritación gástrica, diarrea y problemas renales (Sekli-Belaidi et al., 2010).

Dicha vitamina está presente en las frutas, verduras y algunos tubérculos en forma de ácido L-ascórbico y ácido dehidroascórbico (Baldeon, 2015). Entre los alimentos con niveles altos de vitamina C figuran tomates, patatas y cítricos como las limas, naranjas y limones. La recomendación actual de ingesta diaria de vitamina C es de 90 mg/día para hombres y de 75 mg/día para mujeres (Valdés, 2006). También, se encuentra en los alimentos procesados a los que se ha añadido sustancia antioxidante.

El ascorbato es probablemente el antioxidante hidrosoluble más efectivo presente en el plasma que ejerce un papel protector contra el daño oxidativo de los constituyentes celulares y las lipoproteínas circulantes. Las pruebas epidemiológicas son consistentes con un efecto protector contra el cáncer de estómago, faringe y esófago. La mayor parte deriva de fuentes naturales y el individuo que toma cinco raciones, o aproximadamente 400-500 g de frutas y verduras por día, obtiene hasta 200 mg de ascorbato (Baldeon, 2015).

El ácido ascórbico es añadido a varias formulaciones farmacéuticas con el fin de acelerar la cicatrización de las heridas y para prevenir o tratar enfermedades severas como el escorbuto, el constipado común y la anemia. Además, el AA es la vitamina más inestable en la comida, especialmente en frutas y vegetales, y su deterioro conduce a un descenso de la calidad nutricional de la comida. Debido a las características antioxidantes de la vitamina C es añadida a muchos alimentos y bebidas con el fin de prevenir el deterioro.

- **Bioquímica del ácido ascórbico**

El AA (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) tiene un peso molecular de 176,12 g/mol, se trata de una lactina de seis carbonos. Es hidrosoluble y posee propiedades ácidas y fuertemente reductoras. Las acciones fisiológicas y bioquímicas de la vitamina C se deben a su acción como donador de electrones. El ácido ascórbico dona dos electrones de un doble enlace entre el segundo y tercer carbono de la molécula de seis carbonos. La donación de sus electrones impide que otros compuestos sean oxidados, lo que le convierte en un antioxidante, de los más potentes. Aunque, dada la naturaleza de la reacción sea el propio ácido el que se oxida.

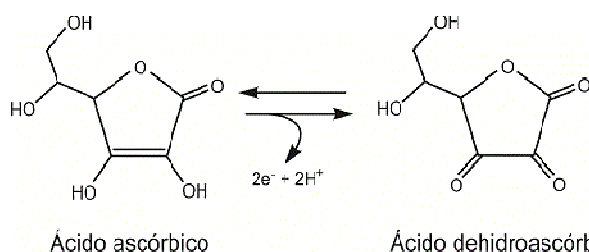


Fig. 1.-.Estructura del ácido L-ascórbico (vitamina C) y reacción de oxidación en la que se convierte en dehidroascórbico. El conjunto ascórbico-dehidroascórbico constituye un par redox.

El ácido ascórbico dona sus electrones de manera secuencial. La especie que se forma tras la pérdida de un electrón es un ácido radical libre (semideshidroascórbico o radical ascorbilo). Se trata de un radical relativamente estable (5-10 seg) y con una reactividad baja. El ascorbato interactúa con un

radical libre dañino, este se reduce y se forma el radical ascorbilo, el cual es menos reactivo. Esta propiedad indica porque es uno de los antioxidantes preferidos. Pero el radical ascorbilo, con su electrón desapareado, no es un compuesto de larga vida. Tras la pérdida de su segundo electrón se forma el ácido dehidroascórbico (Serra y Cafaro, 2007, Padayatty et al., 2003).

- **Métodos de análisis del ácido ascórbico**

Para la determinación del ácido ascórbico se emplean diferentes metodologías, siendo principalmente métodos enzimáticos (Stój; 2006, Navarro Pascual-Ahuir, 2015), titrimétricos (Chinnici et al., 2005), de electroforesis capilar (Navarro Pascual-Ahuir, 2015, Herrero-Martinez et al., 1998, Mato et al., 2006), cromatográficos (Navarro Pascual-Ahuir, 2015, Chinnici et al., 2005, M. Igual et al, 2010), amperométricos, espectrofométricos y electroanalíticos (Liane da Silva et al.,2012).

Los métodos enzimáticos tienen como inconveniente que necesitan kits específicos para la determinación del ácido ascórbico, además de ser procedimientos lentos y con altas necesidades de cantidad de reactivos, inconveniente también desde el punto de vista económico (Navarro Pascual-Ahuir, 2015, Herrero-Martinez et al., 1998).

En cuanto a los métodos titrimétricos (volumétricos), uno de los métodos oficiales para la determinación de la vitamina C en zumos, es el método del 2,6-diclorofenolindofenol (AOAC, 2007). A pesar de no ser el método oficial para el resto de productos alimentarios, es un método utilizado como control de calidad rápido (Ciancaglinia et al., 2001). Otro método volumétrico más sencillo es la yodometría (Palacios y Cea, 1981). El problema de las volumetrías es que puede ocurrir una sobreestimación del contenido de vitamina C, por lo que los resultados que se obtengan mediante estos métodos pueden estar sujetos a pequeñas variaciones o errores (Ciancaglinia et al., 2001).

La electroforesis capilar es una técnica que es muy común para el análisis de ácidos orgánicos, como el ácido ascórbico. Es una técnica de separación basada en la diferente velocidad de migración de las distintas especies cargadas bajo la acción de un campo eléctrico. Es una técnica rápida y que requiere instrumentación simple (Herrero-Martinez et al., 1998). Aunque normalmente se necesita una etapa previa de derivatización, lo cual dificulta y alarga el tiempo necesario para el análisis (Mato et al., 2006).

Otro de los métodos más utilizados son los métodos cromatográficos (gases y HPLC). La cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), tiene un poder de resolución muy valioso para cuantificar con precisión muchos componentes de los alimentos, entre ellos el ácido ascórbico. Es rápida y con una técnica fácil para el análisis del ácido. No requiere derivatización y proporciona precisión (Chinnici et al., 2005). Sin embargo generalmente se requieren técnicas de tratamientos de muestra para eliminar las interferencias de la matriz, lo cual dificulta y alarga el método, no siendo tan recomendable para ensayos de calidad. Además es una técnica cara y necesita personal cualificado (Navarro Pascual-Ahuir, 2015).

Debido a los avances recientemente en la industria alimentaria, se han ido introduciendo métodos electroquímicos para determinar el ácido ascórbico. En el caso de la detección amperométrica se han utilizado enzimas para mejorar la selectividad de la reacción. Con lo cual, se necesitan para este método resinas de intercambio iónico como portadoras de sustancias activas catalíticas como las enzimas, en el caso del ácido ascórbico se trataría de la enzima ascorbato-oxidasa. Esto encarece el método, presentándose como un inconveniente importante, a pesar de ser un método rápido y selectivo (Liane da Silva et al., 2012).

## 1.2 Sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos ofrecen muchas ventajas con respecto a otras técnicas como el uso de procedimientos rápidos y fáciles, pero la determinación es bastante cara. En general los métodos estudiados hasta ahora son caros o requieren un tiempo elevado para su realización, o ambas cosas incluso (Gualandi et al., 2015). Por lo tanto, el desarrollo de un sensor que permite una determinación rápida y barata de ácido ascórbico es importante para la medida, para las farmacéuticas y para la industria de alimentación, así como en muchos otros campos.

### 1.2.1 Sensores electroquímicos basados en polímeros orgánicos

Entre los nuevos tipos de sensores se pueden encontrar los basados en polímeros orgánicos. El descubrimiento de los polímeros conjugados conductores en 1970 facilitó el camino para la creación de un nuevo tipo de electrónica basada en estos polímeros en lugar del silicio y denominada *Electrónica Orgánica*. Entre los muchos dispositivos que han sido desarrollados dentro de la Electrónica Orgánica cabe destacar el Transistor orgánico. Un transistor, desde el punto de vista electrónica, es la base de la electrónica industrial. La fabricación de transistores ha conllevado siempre sistemas complejos y requeridos recursos muy costosos. El desarrollo de los transistores orgánicos ha abierto un amplio rango de posibilidades debido a su relativa facilidad de fabricación así como a la gran variedad de semiconductores orgánicos que ofrece la industria química. Una de las aplicaciones más prometedoras de estos dispositivos en su utilización como sensores.

#### 1.2.1.1 Transistores orgánicos

En general, los transistores basados en silicio pueden ser divididos entre Transistores Bipolares y los Transistores de Efecto de Campo (Field-Effect Transistor, FET). El primer FET fue patentado en 1930, y posteriormente el primer FET Metal-Oxido-Semiconductor (MOSFET) fue diseñado en 1960. En 1984, White (White et al., 1984) publicó un dispositivo de tres electrodos (transistor basado en moléculas) con polypyrrole y en 1987, Koezuka (Koezuka et al., 1987) publicó sobre el primer transistor orgánico (**Organic Field-Effect Transistor, OFET**) basado en Thiophene. Hoy en día, la mayoría de los OFETs son diseñados como Transistores de capa fina (Thin-Film Transistor, TFT) al lograrse una reducción en su tamaño, en el campo de la electrónica orgánica se **denominan Organic Thin Film Transistors (OTFTs)**.

Como su homólogo en silicio TFT, el OTFT es un dispositivo eléctrico de 3 terminales con similar arquitectura. La puerta está conectada al substrato, el cual está formado por óxido de silicio en la mayoría de los casos. La capa activa (polímero semiconductor o semiconductor orgánicos) está depositada sobre la capa aislante la cual cubre la puerta (Gate). La Fuente (Source) y el Drenador (Drain) están conectados en las caras opuestas de la capa activa, conformando el canal (Fig. 2).

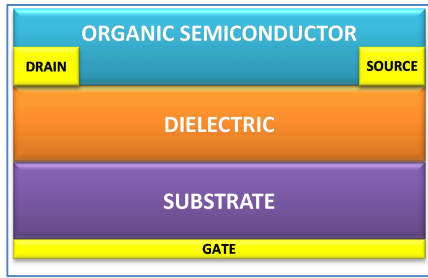


Fig. 2.- Estructura de un Organic Thin-Film Transistor (OTFT).

El principio básico de un transistor de efecto de campo es que la densidad de portadores de carga entre la fuente y el drenador es modulada por un efector capacitivo entre la puerta y el canal. El condensador está formado por la puerta, el dieléctrico y el polímero semiconductor que actúa de canal. Cuando una tensión es aplicada entre la puerta y uno de los terminales (normalmente la fuente)  $V_{GS}$ , los

portadores de carga se acumulan entre la puerta y la fuente (Fig. 3). Esta situación provoca una alta conductividad en canal. Con bajas tensiones de  $V_{DS}$ , la corriente del canal  $I_{DS}$  tiene una relación lineal con la  $V_{DS}$ , es la llamada zona lineal. Además el canal actúa como una resistencia. Cuando la  $V_{DS}$  alcanza la llamada  $V_{DSsat}$  (de saturación), el espesor del canal se reduce prácticamente a cero en uno de los terminales (en la figura en surtidor), es el llamado efecto de estrangulamiento o *pinch-off*. Más allá de esta tensión  $V_{DSsat}$  la  $I_{DS}$  permanece constante y el transistor actúa como una fuente de corriente, es la llamada zona de saturación. En todo este proceso, si se produce una variación de la  $V_{GS}$  se producirá un control sobre el número portadores de carga en la interface dieléctrico-semiconductor. Variando por lo tanto el valor de  $I_{DS}$ . Existe una zona donde la corriente  $I_{DS}$  es nula, esta zona se suele denominar de *cut-off*. En los semiconductores orgánicos, el transporte de cargas puede ser tanto de electrones (tipo n), de huecos (tipo p) como de ambos (ambipolar)(Nilsson,2005).

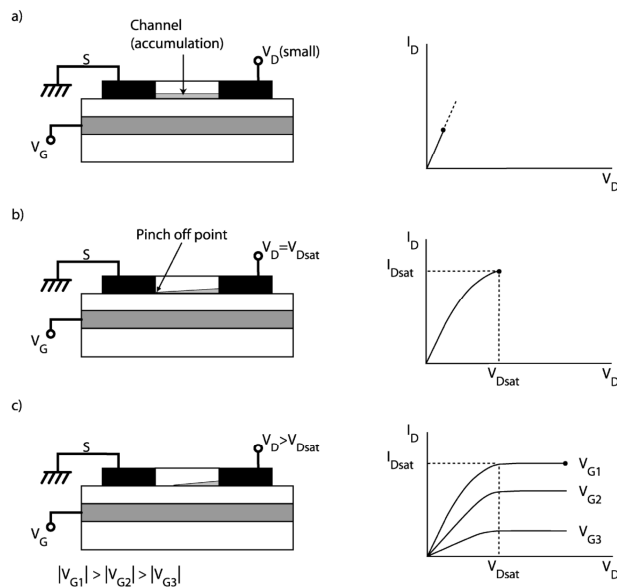


Fig. 3.- Modo de operación de un transistor de efecto campo en modo acumulador. a) Bajo valor de  $V_{DS}$ . Al estar la puerta polarizada, los portadores de carga se acumulan en el canal. b) Inicio de la zona de saturación, efecto estrangulamiento (*pinch-off*). c) Zona de saturación para diferentes tensiones  $V_{DS}$  y  $V_{GS}$  (Nilsson, 2005)

En general la corriente  $I_{DS}$  va a depender, además de las tensiones de polarización, de los parámetros físico del transistor. Es decir de la movilidad del semiconductor orgánico, de la longitud del canal ( $L$ ), del ancho del canal ( $W$ ) y del espesor del dieléctrico ( $d$ ):

$$I_{DS} = \mu \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} \cdot \frac{w}{L} (V_{GS} - V_t)^2$$

Donde  $\mu$  es la movilidad del semiconductor orgánico,  $d$  es el espesor del dieléctrico con una constante dieléctrica  $\epsilon_r$ ,  $L$  es la longitud del canal (distancia entre la fuente y el drenador) y  $w$  la anchura del canal.

Esta ecuación va a variar dependiendo de si se trabaja en la zona lineal o de saturación y del si el semiconductor es tipo-p o tipo-n.

La variación de la corriente de los transistores es un método eficaz de transducción, es decir, se puede trasladar una magnitud física, química, biológica, etc en una magnitud eléctrica fácilmente medible. La facilidad de modificación por dopaje/de-dopaje de los semiconductores orgánicos los hacen excelentes *dispositivos sensores*.

#### 1.2.1.1.1 Transistores orgánicos como sensores

Dependiendo del mecanismo usado para conseguir la modulación de corriente, los OTFTs pueden ser clasificados en dos tipos fundamentales: **Organic Field Effect-Transistors (OFETs)** and **Organic Electrochemical Transistors (OECTs)**. Los OECTs serán los utilizados en este trabajo (Elkington et al., 2014; Caizhi y Feng, 2013).

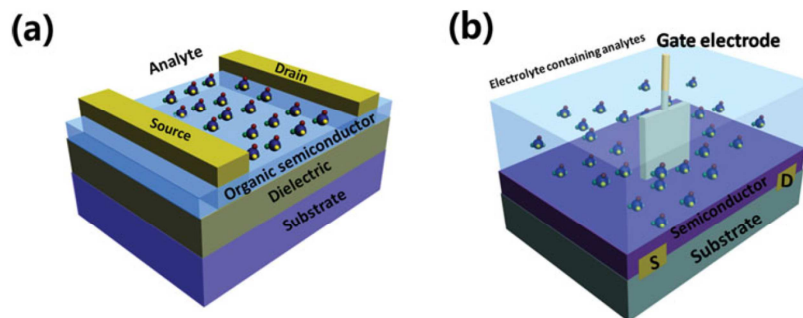


Fig. 4.- Estructura esquemática de a) un sensor basado en OFET y b) un sensor basado en OECT (Caizhi y Feng, 2013)

En el **ANEXO I** se muestra un resumen de las aplicaciones como sensores de los OFETS y de los OECTs (Zhang et al., 2013)

**Organic electrochemical transistors (OECTs).** En estos transistores, se emplea un medio electrolito en lugar del dieléctrico entre la puerta y el semiconductor orgánico. (Fig. 5). Los OECTs pueden ser considerados como OFETS que operan mediante reacciones de oxidación-reducción, la cuales modulan las cargas de la corriente de drenador-surtidor, cuando una tensión de puerta es aplicada. Los OECTs pueden trabajar como celdas electroquímicas de 3 terminales en la cual la fuente, drenador y puerta actúan como electrodo de trabajo, contra-electrodo y electrodo de referencia, respectivamente.

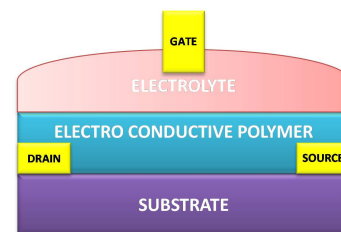


Fig. 5.- Arquitectura OECT.

En los OECTs cuando se aplica una tensión de puerta, los cationes en el electrolito son inyectados en la capa del semiconductor dopándolo o de-dopándolo, resultando un cambio de la corriente del canal. La corriente  $I_{DS}$  dependerá de la zona de trabajo:

$$I_{DS} = \frac{q\mu p_0 t w}{L V_p} \left( V_p - V_g^{eff} + \frac{V_{DS}}{2} \right) V_{DS} \quad |V_{DS}| \ll |V_p - V_g^{eff}|$$

$$V_p = \frac{q p_0 t}{C_i}$$

$$V_g^{eff} = (V_g + V_{offset})$$

Donde la  $V_p$  es la tensión de *pinch-off*, la  $V_g^{eff}$  es la tensión de puerta efectiva,  $q$  es la carga eléctrica,  $\mu$  es la movilidad,  $p_0$  es la densidad inicial de huecos en la capa activa sin aplicar tensión de puerta,  $W$  y  $L$  son el ancho y largo del canal, respectivamente.  $C_i$  es la capacidad efectiva de puerta y  $V_{offset}$  es la tensión de offset determinada por la caída de potencial en la interface puerta/electrolito y en la electrolito/canal. En resumen, la respuesta del dispositivo está dominada por el proceso de difusión de los iones en la capa activa bajo un voltaje de puerta.

En este tipo de transistores se pueden distinguir dos tipos de circuitos: el circuito electrónico y el circuito iónico. El transporte electrónico es determinado por la movilidad y la densidad de portadores de carga en el canal; mientras que el transporte iónico está íntimamente relacionado con la difusión iónica tanto en el electrolito como en la capa semiconductor. Así dos tipos de regímenes se pueden identificar en un OECT: un *régimen Farádico* donde el dopaje/de-dopaje está ligado a una reacción de óxido/reducción en el electrodo de puerta y un *régimen Capacitivo o No-Farádico* donde el dopaje del polímero está asociado con la carga de una doble capa iónica en el electrodo de puerta. La configuración tipo transistor asegura una alta sensibilidad debido a la combinación de elemento sensor y dispositivo amplificador, en el cual pequeños cambios de carga debidos al analito producen una respuesta amplificada de la corriente del canal (drenador-surtidor). Un factor muy importante que modifica las propiedades de sensibilidad de los OECT es su geometría (Caizhi y Feng, 2013; Zhang et al., 2013)

Los OECTs tienen un considerable atractivo como sensores de iones desde la década de 1980. Estos sensores operan usando los cambios de conductividad en el semiconductor orgánico ya sea por su oxidación/reducción o por los cambios en su configuración que ocurren en presencia de un analito.

### 1.2.1.2 Semiconductores orgánicos para Transistores.

Tal como se muestra en las tablas anteriores los materiales semiconductores orgánicos son fundamentales en el proceso de sensado. En general se utilizan las llamadas pequeñas moléculas o también polímeros de cadena larga, entre otros. El mayor número de semiconductores son del tipo-p al ser mucho más estables que los del tipo-n.

Los más habituales son ( Mannerbro y Ranlöf, 2007):

- **Trans-polyacetylene (tPA)** fue uno de los primeros polímeros en ser investigado, mediante un dopaje tipo p químico se incrementó la conductividad en un factor de  $10^8$ .
- **Polypyrroles and polyanilines** son dos familias también ampliamente investigadas. Junto con el polyacetylene, existen de forma natural en algunas melaninas.
- **Poly(para-phenylene) (PPP) and poly(para-phenylenevinylene) (PPV)** ambos polímeros son electroluminiscentes y se suelen utilizar en emisores de luz orgánicos. El PPV es especial ya que se pueden procesar películas delgadas altamente ordenadas a diferencia de otros polímeros.
- Por último, se pueden mencionar los **polythiophenes**. Esta familia de polímeros no sólo son bien conocidos por su buena conductividad eléctrica, sino también por sus propiedades crómicas, es decir, que cambian de color como respuesta a, por ejemplo, un cambio de potencial o una temperatura aplicada. Entre ellos destaca el **PEDOT**.

#### 1.2.1.2.1 PEDOT: PSS

El Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) (Nilsson, 2005) es un ejemplo de un polythiophene comercial. PEDOT puede ser encontrado en numerosas aplicaciones tales como electrodo o conductor en OTFTs (Drury et al.,1998; Matters et al.,1999), LEDs (Dodabalapur,1997; Cao et al.,1997), memorias ( Möller et al.,2003), transistores electroquímicos ( Nilsson et al., 2002;Andersson et al.,2002), LECs ( Pei et al.,1995;Johansson, 1999), Smart Windows ( Gustafsson et al.,1995), EC-displays( Rauh et al., 2001; Gustafsson et al.,1995), baterías ( Murata et al., 2000; Gurunathan et al.,1999), supercapacitor ( Gosh y Ingnas,2000), recubrimientos antiestáticos (Jonas y Morrison, 1997) y anticorrosivos (Lu et al.,1998)

Hoy en día hay varias empresas que comercializan PEDOT: PSS en varios formatos según el tipo de fabricación (ink-jet, screen-printed, spray, etc). Además es uno de los más utilizados por su alta conductividad, buenas propiedades mecánicas y medioambientales ya que es biocompatible.

Los polímeros conjugados tienen en general una conductividad en el rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-10}$  S·cm<sup>-1</sup> en su estado neutro, mientras que el PEDOT puede llegar a  $10^{-5}$  S·cm<sup>-1</sup> en su estado neutro, por ello suele ser utilizado como electrodo en dispositivos electroquímicos.

El PEDOT no es soluble en agua, pero si se polimeriza con poly(styrene sulfonate) (PSS)<sup>2</sup>, se obtiene el PEDOT:PSS que puede ser dispersado en agua. El PSS actúa como equilibrante de dopaje tipo p durante la polimerización ya que actúa como aceptor.

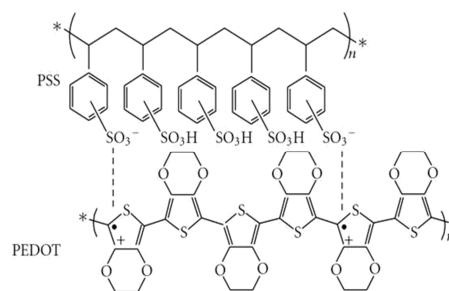
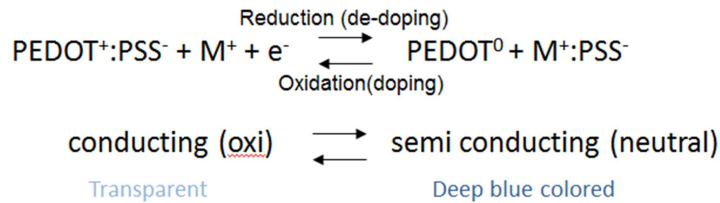


Fig.6.- Estructura molecular del PEDOT:PSS



La estructura química del PEDOT: PSS se muestra en la Fig.6 (el PEDOT es el polímero inferior), las cadenas de PSS dopan tipo p las cadenas de PEDOT mediante oxidación. Los segmentos de PEDOT permanecerán en estado de oxidación, debido al efecto reductor de los segmentos de PSS. El estado oxidado del PEDOT (PEDOT<sup>+</sup>) es altamente conductivo mientras que su forma neutra PEDOT<sup>0</sup> es menos conductiva. El paso entre estados redox (dopaje y de-dopaje) se describe como:



Donde M<sup>+</sup> es el catión del electrolito que migra dentro del canal, el electrón procede de los electrodos de fuente y drenado. Cuando el PEDOT se reduce, los cationes necesarios necesitan

compensar la carga negativa del PSS y la conductividad el canal cambia.

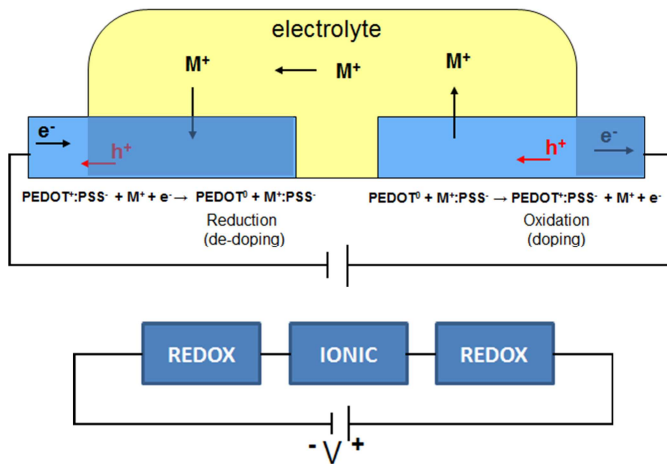


Fig. 7.- Circuito electroquímico (estructura 2)(Nilsson,2005)

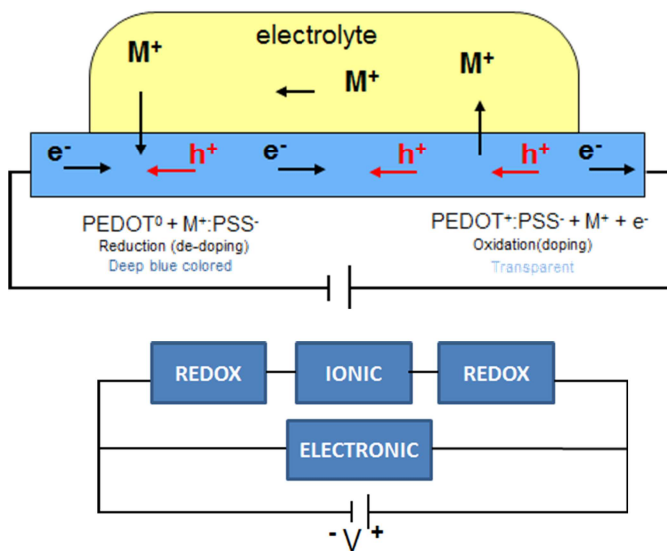


Fig. 8.- Circuito electroquímico y electrónico (estructura 1). (Nilsson,2005)

El paso a dos diferentes estados redox por parte del PEDOT:PSS se puede observar al trabajar con una celda compuesta de PEDOT:PSS en contacto con un electrolito (Fig. 7). En dicha celda la corriente electrónica por el PEDOT:PSS se convierte en una corriente iónica en el electrolito, debido a los procesos redox que se están produciendo. El ánodo del PEDOT<sup>0</sup> se polariza positivamente el cual será oxidado al haber una extracción de electrones hacia la fuente, para ello los cationes deben emigrar hacia el electrolito en dirección al cátodo o los aniones hacia el ánodo para mantener la neutralidad. Esto implica que el proceso electroquímico se produce tanto en el ánodo como en el cátodo. En el cátodo el PEDOT<sup>+</sup> es reducido a PEDOT<sup>0</sup>, produciéndose el efecto de corriente contrario al comentado para el ánodo. Si la

tensión de polarización desaparece el PEDOT en los dos electrodos de PEDOT: PSS permanece en su respectivo estado de oxidación por un tiempo.

Si un film homogéneo de PEDOT: PSS se cubre con electrolito (Fig. 8) y se aplica un potencial se produce un gradiente electroquímico a lo largo del film y entre el film y el electrolito. De esto resulta una doble reacción, por una parte una reacción redox del film con el electrolito como en el caso anterior hasta que el potencial electroquímico es uniforme y se alcanza un equilibrio. Por otra parte en el interior del film habrá también un gradiente de concentración de portadores de carga. Así cuando el equilibrio electroquímico se produce, solo hay un transporte de cargas entre el ánodo y el cátodo dentro del film. Si el potencial de polarización varía se llega a un punto de pinch-off más allá del cual la corriente no varía.

### 1.2.1.3 OECT basados en PEDOT: PSS.

Combinando las dos estructuras estudiadas se llega a un dispositivo de tres terminales con el comportamiento de un transistor electroquímico, es decir el OECT. En la Fig. 9 se muestra la combinación de la estructura 2 y 1 para conformar un OECT, con la puerta (G), el drenador (D) y el surtidor (S). Tanto la puerta como el film surtidor/drenador están fabricados con PEDOT: PSS.

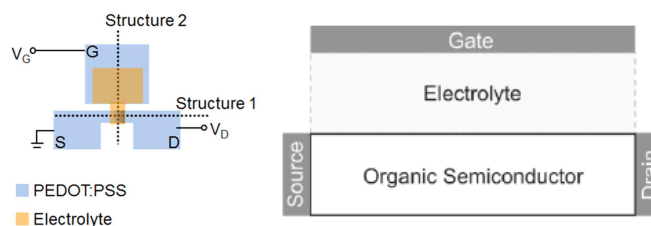


Fig. 9.- Estructura de un OECT con PEDOT:PSS ( Nilsson,2005; Bernards y Malliaras,2007).

La características del de transistor se muestran en la Fig. 10 .

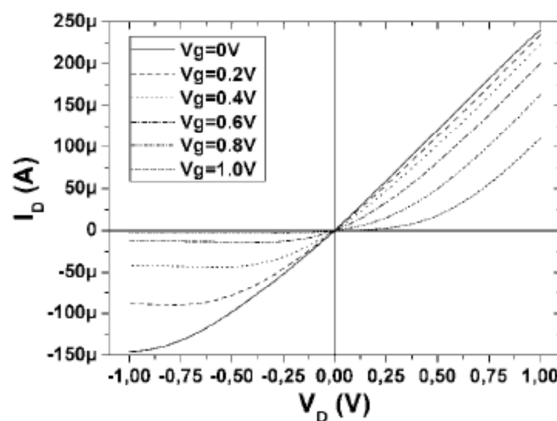


Fig. 10.- Característica de salida del OECT de PEDOT:PSS (Nilsson, 2005)

En el primer cuadrante es cuando la  $V_{DS} > 0$  y la  $I_{DS} > 0$ ; el transistor se comporta linealmente cuando la  $V_{GS} = 0$  (Fig. 11), si esta tensión  $V_{GS}$  aumenta el canal (film entre drenador y surtidor) se reduce por lo cual la impedancia aumenta y la corriente disminuye. Para una misma  $V_{GS}$  si la tensión VDS aumenta la corriente aumenta.

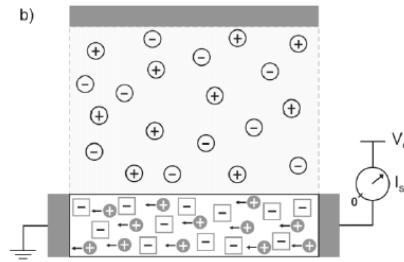


Fig. 11.- OECT sin polarización de puerta. La corriente se determina por la conductividad intrínseca del semiconductor orgánico. (Bernards y Malliaras, 2007)

En el primer cuadrante se pueden localizar dos tipos de regímenes de trabajo, uno sucederá cuando la  $V_{DS} < V_{GS}$ , donde:

$$I_{DS} = G \left[ 1 - \frac{V_{GS} - V_{DS}}{2V_p} \right] V_{DS}$$

Donde la G es la conductancia del OECT que depende de su movilidad, el ancho, largo y profundidad del canal. Y  $V_p$  es la tensión de pinch-off.

Y el otro régimen ocurre cuando  $V_{DS} > V_{GS}$ , donde:

$$I_{DS} = G \left[ V_{DS} - \frac{V_{GS}}{2V_p} \right]$$

En el tercer cuadrante es cuando la  $V_{DS} < 0$  y la  $I_{DS} < 0$  y las curvas obtenidas son las correspondientes a un transistor de puerta aislada estudiado anteriormente. Aplicando una tensión  $V_{GS} > 0$  se produce el mecanismo de de-dopaje, los cationes del electrolito se inyectan en el semiconductor y cada catión inyectado es compensado por un aceptor. Por cada catión que entra en el canal, un hueco es extraído de la fuente (S) y no es reemplazado por la inyección del drenador (Fig. 12). Matemáticamente esto es cierto para  $(V_{GS} - V_{DS}) \geq V_p$  donde el voltaje de drenador para la saturación será:  $V_{DS}^{sat} = V_{GS} - V_p$ . Si la magnitud de  $V_{ds}$  crece más allá de la de saturación la zona de depleción se trasladará hacia el terminal de fuente (a potencial cero). Dependiendo de la longitud del canal puede haber o no una variación de la  $I_{DS}$  más allá de la saturación. En canales largos la región de depleción no variará apreciablemente con  $V_{DS}$  y la  $I_{DS}$  se mantendrá constante. Si el canal es suficientemente corto para que la zona de depleción se amplie con la  $V_{DS}$  la  $I_{DS}$  en saturación continuará incrementándose. Para una tensión  $V_{DS} \leq V_{DS}^{sat}$  la  $I_{DS}$  responde a la siguiente ecuación:

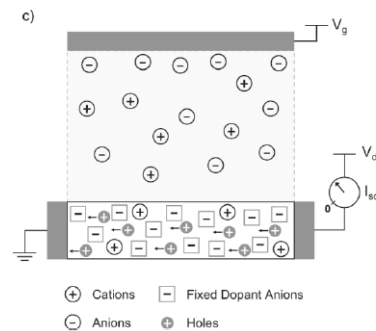


Fig.12.- OECT cuando se polariza la puerta la corriente es determinada por el dopado/de-dopado del semiconductor orgánico. (Bernards y Malliaras, 2007)

$$I_{DS} = - \frac{G \cdot V_{GS}^{sat 2}}{2Vp}$$

Es en este tercer cuadrante donde el OECT se utiliza como elemento sensor ya que es cuando se comporta como transistor, es decir como un amplificador.

En general, se pueden encontrar dos tipos de OECT basados en polímeros (en nuestro caso PEDOT:PSS); en los dos casos el canal es de PEDOT:PSS y los que los diferencia es el tipo de puerta: en unos casos será metálica (Pt, Au, Ag, Ag/AgI) y en otros de PEDOT:PSS (OECT todo polimérico). La variación del material de puerta y, casi tan importante, la variación de los parámetros geométricos del OECT, hacen que el OECT trabaje fundamentalmente como: **Convertidores de ion a electrón** o como **Sensores electroquímicos** (Yachmazadeh et al., 2011)

**1.2.1.3.1 Convertidores de ion a electrón.**

En el caso de *Convertidores de ion a electrón* la aplicación de una tensión de puerta positiva

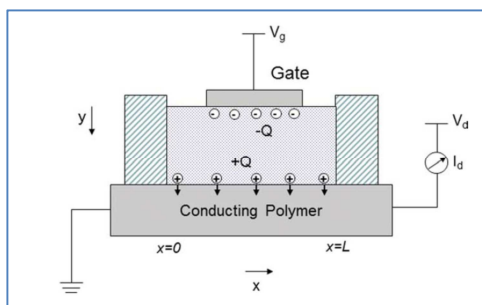


Fig. 13.- Esquema del OECT con la distribución de cargas en el electrolito después de la aplicación de una tensión de puerta positiva (Yachmazadeh et al., 2011).

induce una corriente iónica transitoria en el electrolito. Los cationes del electrolito se introducen en el polímero conductor y lo de-dopan (Fig. 13), por lo tanto se produce una disminución de la  $I_{DS}$ . Por lo tanto el OECT convierte una corriente iónica transitoria en un cambio de la  $I_{DS}$ .

La siguiente Fig. 14 sirve para comprender la distribución de potenciales en el OECT, asumiendo que el canal es potencial (siempre que  $V_{DS}$  sea más pequeña que la  $V_{GS}$ ).

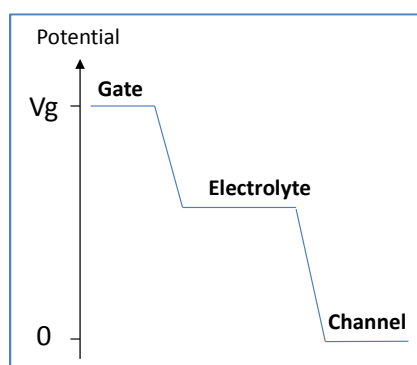


Fig. 14.- Distribución de potenciales en el OECT.

El potencial del electrolito está determinado por las capacidades asociadas con la formación de la doble capa en la puerta. Así su valor será:

$$V_{sol} = \frac{V_{GS}}{1 + \frac{c_{ch}A_{ch}}{c_gA_g}}$$

Donde C es la capacidad por unidad de área y A es el área. El subíndice **ch** se refiere al canal y el **g** a la puerta. Esta ecuación se cumplirá siempre que el material de la puerta y el canal sean polarizables. Con puertas de Platino u Oro es bastante aproximado pero no lo es tanto con puertas de PEDOT: PSS porque los iones penetran en el

polímero de-dopándolo. Si se asume además que las capacidades de canal y puerta son parecidas, esta ecuación solo depende de las áreas de canal y puerta ( $\gamma = A_{ch}/A_g$ ). Cuanto mayor sea el área de puerta ( $\gamma$  menor) más se aproxima el potencial del electrolito al potencial de puerta (Fig. 15), esto provoca una gran caída de potencial entre el electrolito y el canal, lo que provoca a su vez una fuerte modulación de corriente de canal  $I_{DS}$  (Fig. 16).

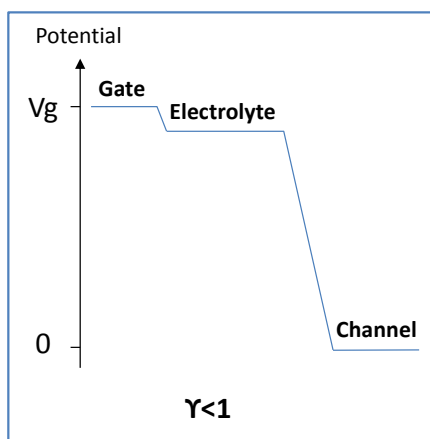


Fig. 15.- Distribución de potenciales en el OECT para puertas con áreas mayores que áreas de canal.

Hay que destacar que si se usase un electrodo de puerta no polarizable (tal como Ag/AgCl) no habría caída de potencial entre el electrolito y la puerta (independientemente de la relación de áreas) lo que provocaría una situación similar a la de utilizar un electrodo de puerta polarizable con área de puerta grande.

La corriente de canal en este estado puede expresarse por la siguiente ecuación:

$$I_{DS} = -G \frac{(V_{GS} - V_p)^2}{2V_p}$$

En el caso de que el área de puerta fuese menor que el área de canal ( $\gamma > 1$ ), el potencial del electrolito estaría más próximo al potencial del canal (Fig. 17). En este caso la modulación de corriente es muy debil (Fig. 18).

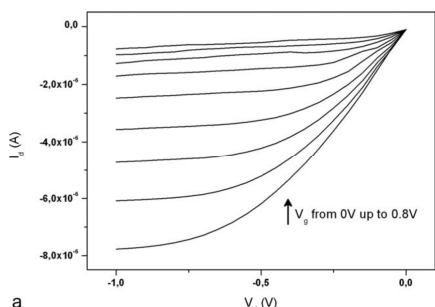


Fig. 16.- Modulación de corriente de canal con áreas de puerta grandes ( $\gamma < 1$ ) (Yachmazadeh et al., 2011)

En la Fig. 19 se muestra la función de transferencia de un OECT en función de su relación de áreas.

En conclusión, para Convertidores de ión a electrón, la primera regla de diseño es que el electrodo de puerta sea mucho más grande que el canal o que se utilice un electrodo de puerta no polarizable.

La segunda regla es optimizar la conductancia del canal, lo que se realiza usando una geometría que maximice la anchura del canal y minimice su longitud.

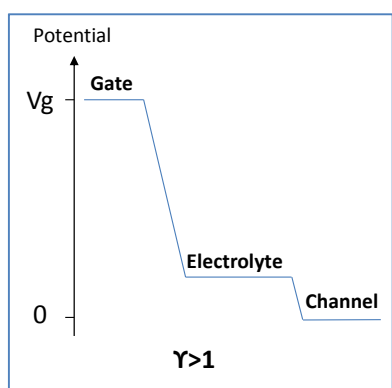


Fig. 17.- Distribución de potenciales en el OECT para puertas con áreas menores que áreas de canal.

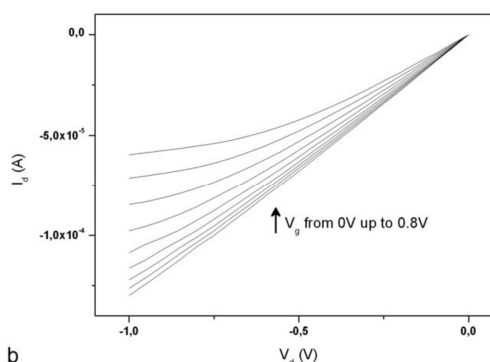


Fig. 18.- Modulación de corriente de canal con áreas de puerta pequeñas ( $\gamma > 1$ ) (Yachmazadeh et al., 2011)

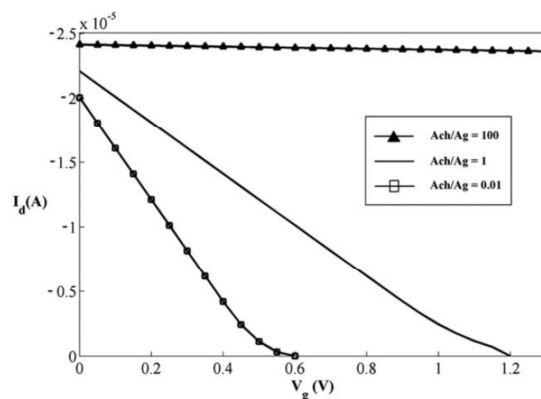


Fig. 19.- Función de transferencia según  $\gamma$  (0.01, 1 y 100).

### 1.2.1.3.2 Sensores electroquímicos.

En este caso las reacciones de transferencia de carga entre las especies en el electrolito y el electrodo de puerta, cambian el potencial del electrolito lo que provoca un cambio en la corriente de canal. En este tipo de transistores la puerta es como un electrodo de trabajo, que mantiene constante el potencial. La transferencia de carga entre el analito y la puerta está relacionada por la siguiente ecuación:

$$V_{analito} = \frac{kT}{ne} \ln[c] + cte$$

Donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, e es la carga fundamental, C la concentración del analito y la cte engloba a otros potenciales.

El potencial en el electrolito se incrementa ante la presencia de una analito; es decir, La adición de analito provoca un decremento en la caída de potencial de puerta/electrolito por lo que aumenta la caída de potencial del interface electrolito/canal. Como resultado la corriente  $I_{DS}$  varía con la concentración del analito (Fig. 20).

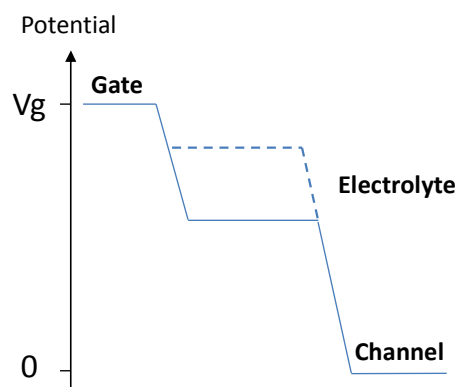


Fig. 20.- Distribución de potenciales en el OEET al introducir el analito en la disolución.

Si se considera un OEET donde se aplican tensiones de puerta lo suficientemente pequeños para prevenir la electrolisis del agua, **en ausencia de analito**, no hay transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de puerta (régimen no farádico). En este caso el potencial del electrolito es determinado por las capacidades de la doble capa entre la puerta y el canal es decir:

$$V_{sol} = \frac{V_{GS}}{1 + \frac{c_{ch}A_{ch}}{c_gA_g}} = \frac{V_{GS}}{1 + \gamma}$$

Pero si **añade el analito** los electrones fluyen hacia el electrodo de puerta y la caída de potencial entre la puerta y el electrolito decrece, como se ha comentado anteriormente. Esta contribución farádica se describe por la ecuación de Nernst; dado que el potencial de puerta permanece constante, el potencial del electrolito pasa a ser:

$$V_{sol} = \frac{V_{GS}}{1 + \gamma} + \frac{kT}{ne} \ln[c] + cte$$

Se asume con esta ecuación que el electrolito está tamponado (la concentración de protones es constante). El primer término representa la contribución no-farádica y depende solo de la  $V_{GS}$  y la relación  $\gamma$ ; el segundo término representa la contribución farádica descrita por la ecuación de Nernst.

La corriente que fluye por el canal para una tensión concreta de  $V_{DS}$  depende solo del potencial en el electrolito, como ha demostrado (Larrimore et al., 2006) y viene dada por la expresión:

$$I_{DS} = -G \left( 1 - \frac{V_{sol}}{V_p} + \frac{V_{DS}}{2V_p} \right) V_{DS}$$

Tal como se ha comentado anteriormente, en el caso de un OECT en régimen no-farádico (simplemente tamponado) el potencial del electrolito está próximo al potencial del canal (Fig. 21). En este caso hay una modulación de corriente muy débil, pero si se añade el analito el potencial del electrolito se incrementa hasta aproximarse al potencial de puerta. En este caso el incremento del analito provoca una gran modulación de la corriente de canal. Esto implica que interesa un potencial de electrolito base (solo tamponado) lo más próximo al potencial de canal y esto solo se consigue con un  $\gamma$  alta, es decir con un **área de puerta pequeña**.

De todo lo anterior se puede concluir que para OECTs que trabajan como sensores electroquímicos interesa **un área de puerta menor que el área de canal ( $\gamma > 1$ )**, ya que aumenta la sensibilidad. (Cicoira et al., 2010). Por otra parte interesa optimizar la conductancia del canal, lo que se realiza usando una geometría que maximice la anchura del canal y minimice su longitud.

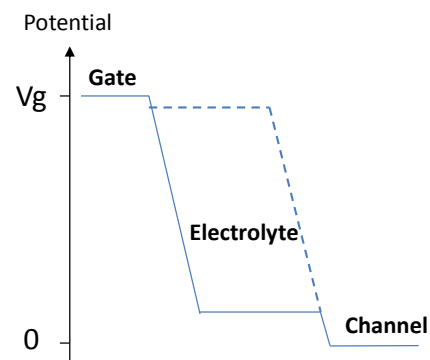


Fig. 21.- Distribución del potencial en OECT con electrolito tamponado y sin analito (régimen no-farádico, línea continua) y con analito (régimen farádico, línea discontinua).

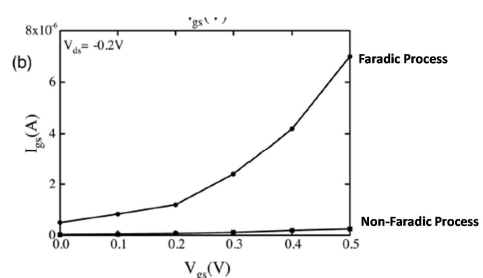


Fig. 22.- Respuesta de la corriente de puerta frente a distintos procesos (Tarabella et al., 2010).

### 1.2.1.3.3 Variación de la corriente de puerta.

La corriente de puerta  $I_{GS}$  resulta de los efectos capacitivos y/o de reacciones redox. Puede ser usada como indicio del tipo de operación que se está produciendo en el OECT. En la Fig. 22 se muestra el efecto sobre la corriente de puerta de un régimen farádico y no farádico.

### 1.2.1.4 OECT basados en PEDOT: PSS para la determinación de ascórbico

Los sensores electroquímicos ofrecen muchas ventajas pero también desventajas como los complejos sistemas de medida que requieren. Los OECTs son una alternativa real por su sencillez de construcción, su alta sensibilidad y por no necesitar complejos equipos de medida. Varios OECTs con electrodo de puerta metálico se ha empleado para medir las concentraciones de diferentes compuestos químicos tales como cationes, dopamina, adrenalina y glucosa (ver tablas ANEXO I). Los OECTs completamente poliméricos, son conocidos en la literatura (Demelas et al., 2013; Ersmann et al., 2013), pero solo en pocos casos (Kanakamedala et al., 2011; Shim et al., 2009) han sido propuestos como sensores químicos y transductores enzimáticos. Al ser su utilización muy reciente aún no es conocido en profundidad su modo de funcionamiento y tan solo se han propuesto algunas teorías.

En este trabajo se trabaja con la habilidad del PEDOT: PSS de oxidar electrocatalíticamente al ácido ascórbico, es decir no se necesita ningún mediador tipo enzimático u otro mediador redox. Esto representa una ventaja frente a los OECTs de puerta metálica ya que se puede utilizar un OECT completamente fabricado con PEDOT: PSS para la determinación del ácido ascórbico, lo que reduce el coste y tiempo de fabricación de estos dispositivos.

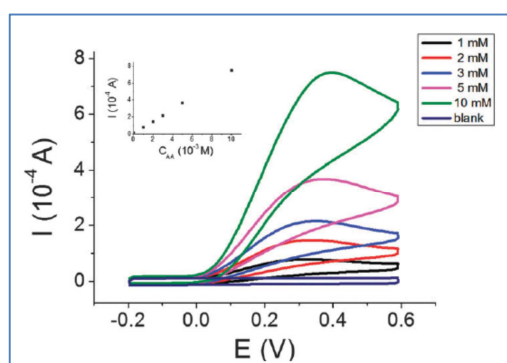
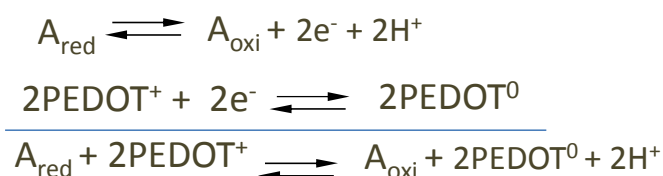


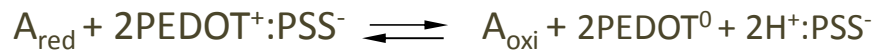
Fig. 23.- Voltametría Cíclica (scan rate=  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ ) en PBS 0.1 M (pH 5.5) con ausencia y presencia de ascórbico a varias concentraciones (1, 2, 3, 5, 10 mM). (Gualandi et al 2015)

Como se acaba de comentar es conocido que el PEDOT: PSS puede oxidar al ácido ascórbico. En la Fig. 23 se muestra una voltametría cíclica con ausencia y presencia de ascórbico a varias concentraciones. Con la adición de ascórbico a la disolución de PBS, aparece en el ánodo una oxidación del ascórbico debido al proceso redox. La ausencia de un proceso redox en el cátodo sugiere que el PEDOT: PSS oxida al ascórbico siguiendo un camino electrocatalítico (Malinauskas et al., 2004). La reacción entre el ácido ascórbico y el PEDOT puede explicarse por la siguiente reacción:





Considerando al anión PSS, la ecuación resultante sería:



### 1.2.1.5 Fabricación OECT basados en PEDOT: PSS

En el ANEXO II se hace un resumen del proceso de fabricación de los transistores OECTs basados en PEDOT: PSS. Se analizan las distintas tecnologías y se hace hincapié en la tecnología de serigrafía o screen-printing utilizada en este proyecto. Además se hace un estudio de los tipos de PEDOT: PSS utilizados.

## 2 Objetivos

- Desarrollar un sensor de ácido ascórbico de bajo coste (desechable), rápido y preciso que se pueda utilizar en la Industria Alimentaria mediante equipo portables.

### 3 Materiales y métodos

#### 3.1 Preparación de disoluciones

**Preparación de la solución de PBS:** la solución de Tampón Fosfato (PBS) ha sido preparada disolviendo 1.386 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Scharlau) y 0.023 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Scharlau) en agua Milli-Q. Después de cada realización se comprobaba con un phmetro (Eutech instruments) que el ph fuera 4.8.

**Preparación disoluciones de ácido ascórbico:** Se han preparado disolviendo ácido ascórbico (Scharlau) en la solución tampón fosfato (PBS) para conseguir diferentes concentraciones molares (de  $10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ).

#### 3.2 Equipos de medida

**Medidas eléctricas:** Todas las medidas se han llevado a cabo con un equipo Kiethley 4200 para caracterización de semiconductores.

**Voltametría cíclica:** La caracterización electroquímica del PEDOT:PSS se llevó a cabo con un potencióstato/galvanostato Autolab PGSTAT12.

**HPLC:** Para la realización de las medidas para llevar a cabo la validación del método se ha utilizado un cromatógrafo Líquido de Alta Resolución Hitachi LaChrom Elite (Hitachi Ltd., Tokyo, Japón) equipado con bomba modelo L-2130, muestreador automático (modelo L-2200) y detector de ultravioleta UV (modelo L-2400). La adquisición de los datos se realizó empleando el programa EZChrom Elite (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA).

#### 3.3 Fabricación del OECT

Esta ha sido una de las etapas más largas ya que durante el experimental se han ido cambiado distintos parámetros del proceso con el objetivo de obtener una mejor respuesta. A continuación se detalla el proceso optimizado.

Para la fabricación de los OECTS, se depositó un film de PEDOT: PSS sobre un film de poliéster y sobre alúmina. La serigrafía fue realizada utilizando pantallas de aluminio de 25x25 (Aurel). La tela empleada fue de poliéster tipo PET 1500 165/420-34W/32  $\mu\text{m}$  (SEFAR) con un film fotosensible DIRASOL 132 (FUJIFILM). El espesor final de pantalla fue de 55  $\mu\text{m}$ . El patrón de los OECTs fue transferido a la pantalla mediante un proceso fotográfico con luz UV. Se utilizaron dos tipos de PEDOT:PSS: CLEVIOS S V3 de 700  $\Omega/\text{sq}$  (Heraeus) y el C2100629D1 de 500 a 700  $\Omega/\text{sq}$  (GWENT)

La tinta fue redispersada durante 1 hora a 1000 rpm (BDC 2002) antes de la impresión. La impresión fue llevada a cabo empleado un equipo automático AUREL 900 con una rasqueta de 75<sup>º</sup> shore de dureza, una presión de transferencia de 1 bar y una velocidad de 0.2 m/s.

Los sustratos utilizados han sido dos: uno flexible y transparente de poliéster (175  $\mu\text{m}$  de espesor, DuPont Teijin Films) limpiado con acetona, etanol y agua desionizada y expuesta 1 hora a ozono. Y, por otra parte, un sustrato rígido de cerámica Rubalit 708 S (Ceramtec) limpiado con acetona.

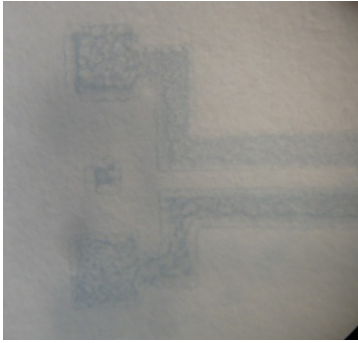


Fig. 24.- Problemas de adhesión del PEDOT:PSS sobre el sustrato plástico.

Se realizaron entre una y dos pasadas para aumentar el espesor del PEDOT: PSS y estudiar su efecto sobre su conductividad. Entre pasadas se utilizó un secador para estabilizar el film.

La idea original era utilizar sustratos flexibles pero este tipo de sustratos son, por naturaleza, hidrofóbicos y hay que someterlos a un tratamiento de corona para mejorar las características higroscópicas de la superficie. Al no disponer de este tipo de tratamiento se sustituyó por un tratamiento por ozono pero los resultados fueron

muy pobres (Fig. 24). Así que tras comprobar que el PEDOT: PSS no se transfería de forma adecuada al film plástico se optó por utilizar para el experimental un sustrato cerámico poroso.

En general los film de PEDOT:PSS han sido curados en un horno a 80°C durante 5 min.

Al principio de este trabajo se decidió utilizar la arquitectura realizada por otros grupos de investigación, en este caso, por el grupo DEALAB de la Universidad de Cagliari, con quienes se habían tenido contactos previos. La diferencia con los OECTs de ese grupo, es que aquellos son fabricados con procesos INK-JET mientras que los utilizados en este trabajo han sido desarrollados con SCREEN-PRINTING.

### 3.4 Caracterización del OECT

Para verificar el comportamiento del OECTs se diseñaron, primero, tres arquitecturas donde se variase la relación de áreas  $A_{ch}/A_g$  ( $\gamma$ ) (donde  $A_{ch}$  es el área del canal y  $A_g$  la de puerta) (Fig. 25 y 26). En la Fig. 25 el recuadro con línea discontinua representa la zona donde se depositará la disolución, está se realizó utilizando un recipiente plástico (fig. 27) de 1.7x1.1x1 cm de dimensiones exteriores. La longitud interior de 8mm se utilizó como longitud del canal (L) en algunos tipos de OECTs.

El Tipo 1 es un dispositivo simétrico con  $\gamma = 1$ . Mientras que el tipo 2 y tipo 3 son dispositivos asimétricos con  $\gamma = 0.5$  y  $\gamma = 2$ , respectivamente.

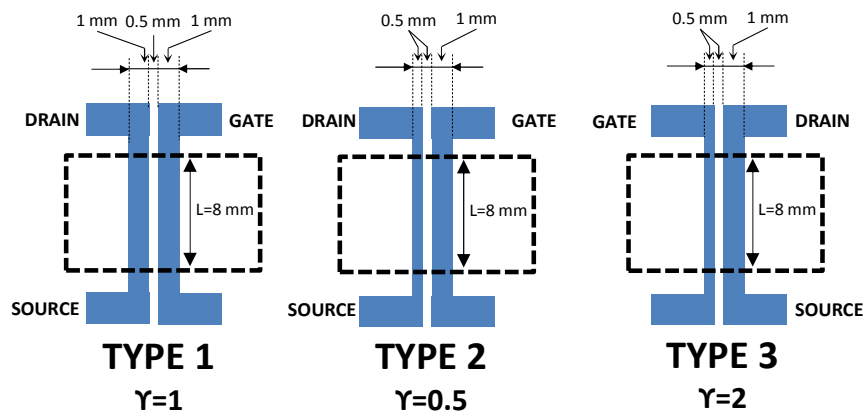


Fig. 25.- Representación esquemática de los OECT según diferentes Relaciones de área.

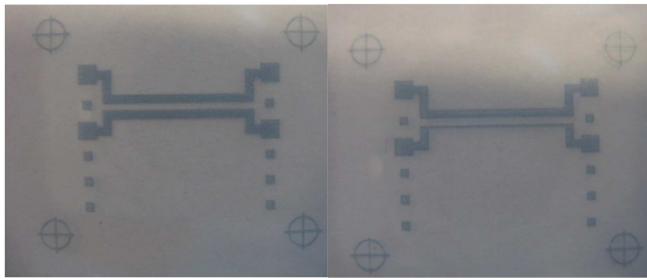


Fig. 26.- Izquierda:  $Ag/Ach=1$ . Derecha:  $Ag/Ach>1$  y  $Ag/Ach<1$

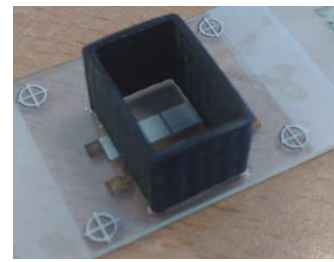


Fig. 27.- Estructura final para las medidas del OECT.

La caracterización de los OECTs se realizó primero sobre una solución tampón de PBS. Estas medidas eléctricas preliminares se realizaron con 150 $\mu$ l de 0.1M PBS. Se midieron la característica de salida, la de transferencia y la modulación corriente. Como era de esperar los OECT con una relación de área pequeña ( $\gamma=0.5$ ) presentan una fuerte modulación de corriente frente a los de relación de área grande ( $\gamma=2$ ) (Fig. 28). Lo que tal como se comentó en el punto 1.2.1.3, este comportamiento habilita a los OECTs de  $\gamma > 1$  los más adecuados para medidas electroquímicas. El barridos de tensiones se hizo de -0.9 a +0.9 V tanto para la  $V_{GS}$  como para la  $V_{DS}$ .

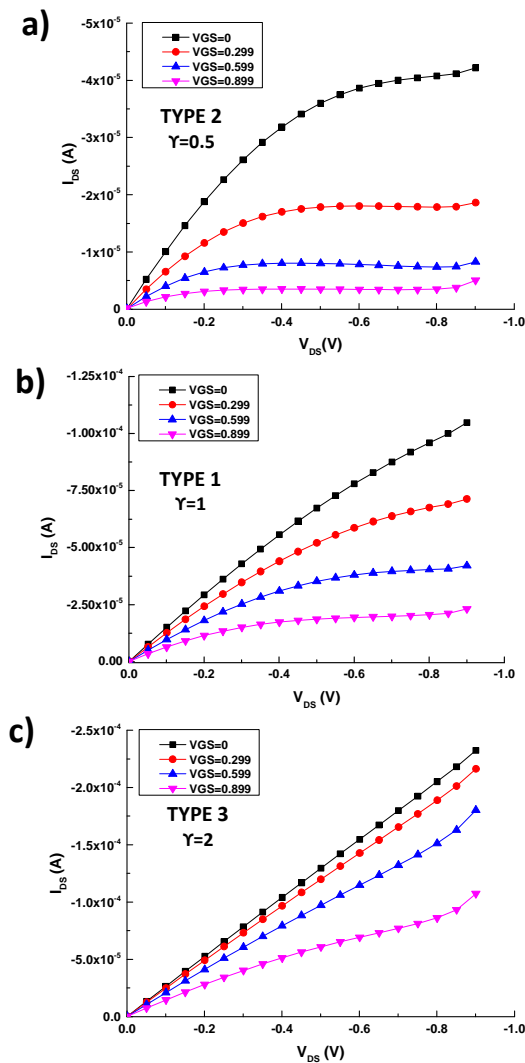


Fig. 28.- Características de salida de los tres tipos de PEDOT:PSS OECTs.

De las curvas de transferencia, se obtiene la corriente de canal  $I_{DS}$  (normalizada a su valor máximo) vs  $V_{GS}$  de -0.9V a 0.9V, bajo una  $V_{DS}$  constante (Fig. 29). Se observa que la máxima corriente se alcanza con valores negativos de  $V_{GS}$  lo que indica el dopado del PEDOT: PSS en el canal.

Por último la modulación de corriente se determina en base a  $\Delta I/I_0$  ( $\Delta I/I_0 = (|I-I_0|/I_0)$ ), donde  $I$  es la corriente para  $V_{GS} \neq 0$  e  $I_0$  es la corriente para  $V_{GS}=0$  (Fig. 30). Para diferentes valores de  $\gamma$  se confirma que los OECT con  $\gamma$  pequeño exhiben una gran modulación de corriente al contrario que los de  $\gamma$  mayor.

En un régimen no-farádico como este, se confirma la ecuación que relaciona el potencial de la disolución con la relación de áreas y la  $V_{GS}$ .

$$V_{sol} = \frac{V_{GS}}{1 + \gamma}$$

La caracterización preliminar del PEDOT: PSS para serigrafía fue completada mediante una voltametría cíclica de la tinta. Se utilizó un electrodo de PEDOT: PSS de las misma forma y dimensiones que el canal del tipo 1 como electrodo de trabajo (WE) en una celda de tres electrodos. Como counter electrodo (CE) se utilizó un hilo de platino mientras que para el electrodo de referencia (RE) se utilizó uno de Ag/AgCl. Los test se realizaron en solución 0.1 M PBS. Los resultados (Fig. 31) evidencian un comportamiento redox en el PEDOT: PSS con una reducción aproximadamente sobre -0.4V y la oxidación próxima a +0.8V.

En este primer experimental se observó que trabajar con tensiones más allá de las de óxido-reducción del PEDOT: PSS lo convertían en un sistema irreversible. Por lo que en la segunda parte del experimental, ya trabajando con ascórbico, se decidió trabajar con tensiones totales que no superasen la tensión de hidrólisis del agua ( $\approx 1.23$  V).

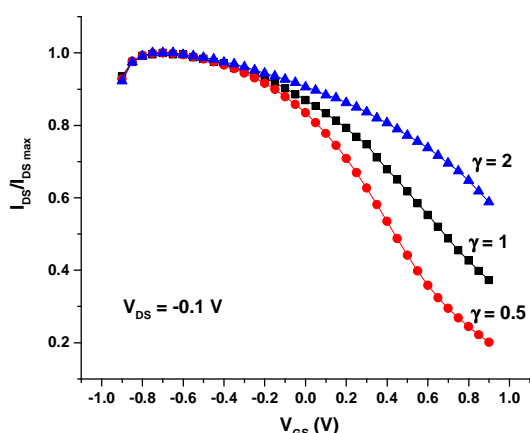


Fig. 29.- Curva  $I_{DS}$  normalizada vs  $V_{GS}$  para los tres tipos de PEDOT: PSS OEETs.

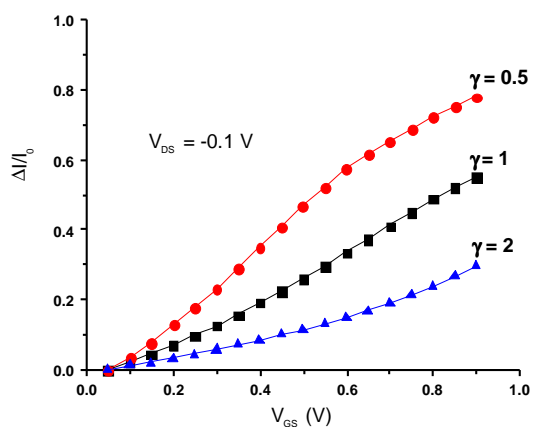


Fig. 30.- Modulación de corriente  $\Delta I/I_0$  vs  $V_{GS}$

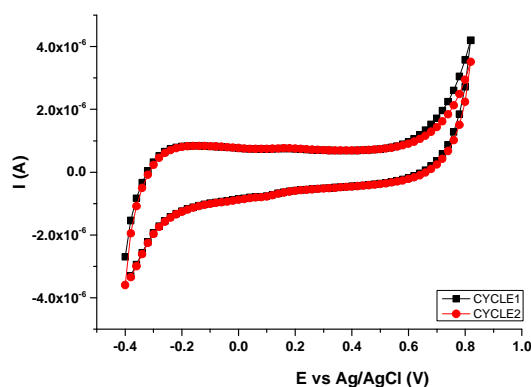


Fig. 31. Caracterización electroquímica del PEDOT:PSS. Curvas de CV a  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ .

### 4 Resultados y discusión de los resultados

Una vez realizados estos estudios preliminares se decidió utilizar además otro tipos de estructuras con el objetivo de conseguir un área de puerta más pequeña que el área de canal ( $\Upsilon > 1$ ) a la vez que conseguir un ancho de canal ( $W$ ) grande en comparación con el largo del canal ( $L$ ) para obtener una conductancia  $G$  lo mayor posible.

Las arquitecturas propuestas fueron las mostradas en la Fig. 32. Debido a motivos prácticos, ya que se estaban realizando diversos estudios con los OEECTS, fueron renombrados como tipo 2 a B, tipo 3 a BR, tipo 4 a H, tipo 5 a HR, tipo 6 a E y tipo 7 a ER. La tabla 1 muestra las principales características de los transistores utilizados.

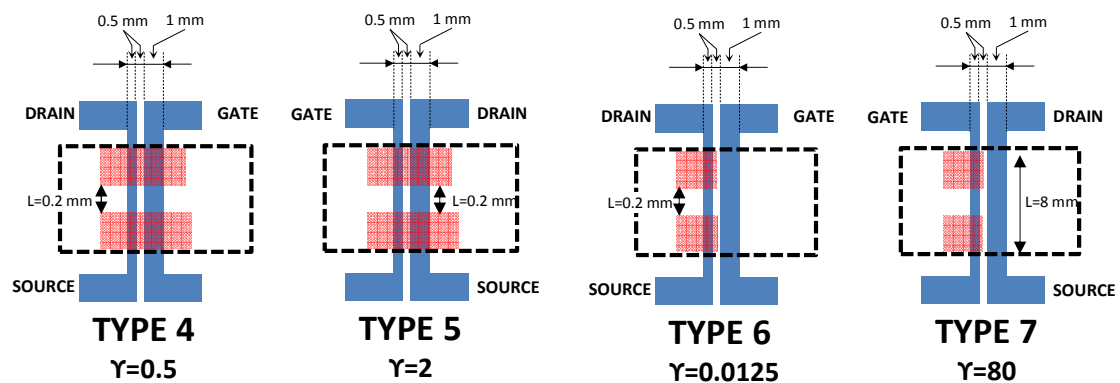


Fig. 32.- Arquitecturas alternativas de OEECTs.

Tabla 1. Resumen de los OEECTs

	TIPO 2 B	TIPO 3 BR	TIPO 4 H	TIPO 5 HR	TIPO 6 E	TIPO 7 ER
$W_{ch}$ (mm)	0.5	1	0.5	1	0.5	1
$L_{ch}$ (mm)	8	8	0.2	0.2	0.2	8
$W/L$	0.0625	0.125	2.5	5	2.5	0.125
$A_{ch}$ (mm <sup>2</sup> )	4	8	0.1	0.2	0.1	8
$A_g$ (mm <sup>2</sup> )	8	4	0.2	0.1	8	0.1
$\Upsilon$	0.5	2	0.5	2	0.0125	80

La tabla 2 muestra el historial del experimental realizado para este trabajo. Al principio se utilizaron los valores de concentración de ascórbico, aconsejados por el Grupo de Investigación e Innovación Alimentaria, entre 1.25 mM hasta 10 mM en tampón PBS. El barrido de tensiones se eligió de tal forma que quedase lejos de la tensión de hidrólisis del agua y en concordancia con algunos artículos encontrados. Los resultados iniciales no fueron buenos y se fueron probando distintas opciones en las técnicas de fabricación del OEECT, el tampón y el tipo de PEDOT: PSS. Tras bastantes intentos fallidos se decidió cambiar el sustrato a cerámico para evitar el problema de adhesión del PDOT: PSS sobre el PET y además se amplió el rango de concentraciones de 0.1mM hasta 10 mM. A continuación se hicieron distintas pruebas sobre los rangos de tensión cambiando tanto la  $V_{DS}$  como el barrido de la  $V_{GS}$ . Obteniéndose el mejor resultado con una  $V_{DS}$  de -0,6 V y un barrido de  $V_{GS}$  de -0.5 a +0.5 V. Por último se decidió trabajar solo con PEDOT: PSS de Gwent, ya que el de Heraeus había caducado y se amplió el

rango desde 10 nM hasta 10 mM. Los mejores resultados se obtuvieron a partir de cambiar todos estos parámetros. En la tabla 2 se indica en VERDE los cambios importantes en el experimental y en ROJO se indica el momento donde todos los parámetros fueron optimizados, empezando a obtener resultados aceptables.

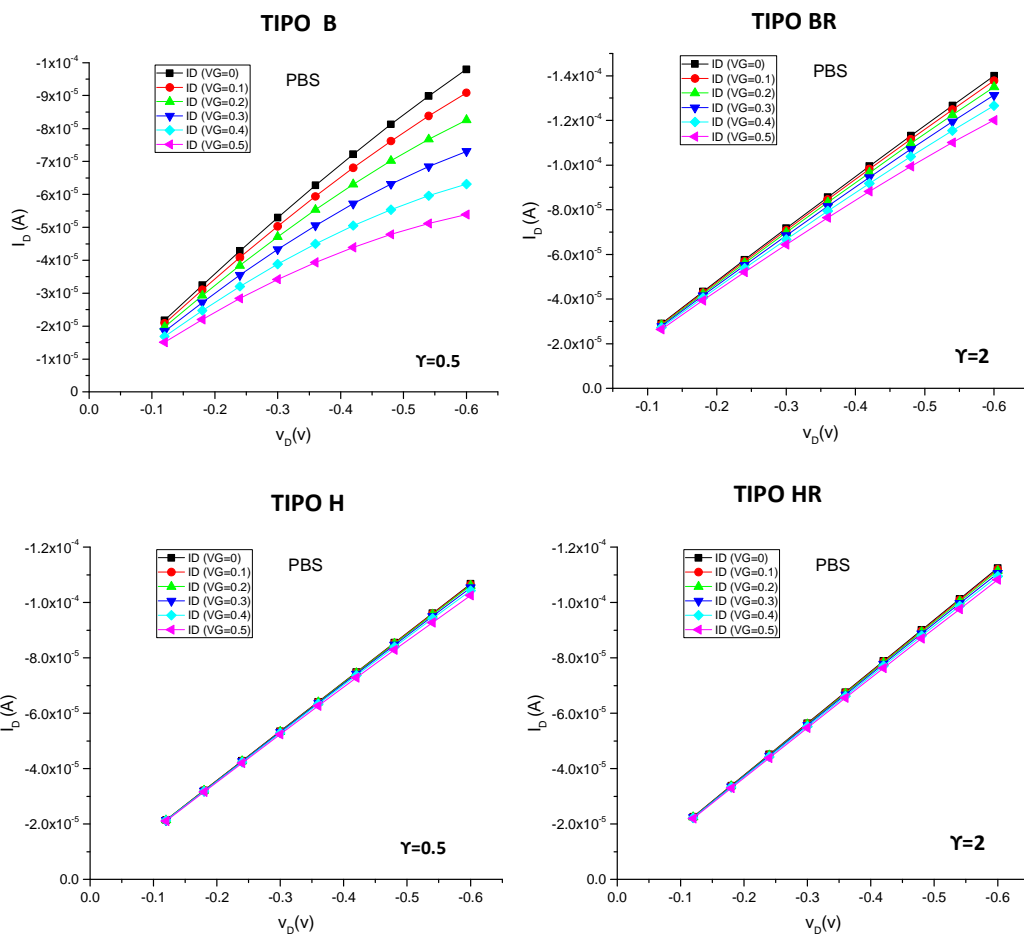
Tabla 2. Resumen del experimental

TIPOS	CAPAS	LOTE	CONCENTRACIONES M	TAMPON	PEDOT:PSS	V <sub>DS</sub> (v)	V <sub>GS</sub> (v)	SUSTRATO	FECHA
B-H-E	1	0	1.25m-2.5m-5m-10m	PBS	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	28/04/15
B-H-E	1	0	1.25m-10m	MILIQ	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	20/05/15
B-H-E	1	0	0.01m-0.1m-1m-PBS	PBS	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	29/06/15
B-H-E	1	0	0.01m-0.1m-1m-PBS	PBS	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	30/07/15
H	1	0	PBS	PBS	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	08/07/15
B-H-E	1	0	MILIQ	MILIQ	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	13/07/15
B-H-E	1	0	1.25m-2.5m-5m-10m	PBS	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	30/10/15
B	1	0	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	HERAEUS	-0.1	-0.5/0.5	PET	12/01/16
B	1	1	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	26/01/16
E	1	3	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	12/02/16
E	1	3	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	17/02/16
H	1	4	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	18/02/16
B	1	5	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	03/03/16
H	1	2	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	03/03/16
E	1	2	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	PET	03/03/16
B	1	7	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	CERAMICO	23/03/16
B	1	8	1.25m-2.5m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	CERAMICO	23/03/16
B	1	7	0.1m-0.2m-0.5m-1m-2m-5m-8m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.1	-0.5/0.5	CERAMICO	05/04/16
B	1	7	0.1m-0.2m-0.5m-1m-2m-5m-8m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.5	-0.5/0.5	CERAMICO	06/04/16
B	1	7	0.1m-0.2m-0.5m-1m-2m-5m-8m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.8	-0.4/0.4	CERAMICO	08/04/16
B	1	8	1u-2u-5u-10u-20u-50m-0.1m-0.2m-0.5m-1m-2m-5m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.3	-0.8/0.8	CERAMICO	12/04/16
B	1	7	10n-30n-100n-300n-1u-3u-10u-30u-100u-300u-1m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	20/04/16
B	1	7	10n-30n-100n-300n-1u-3u-10u-30u-100u-300u-1m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	21/04/16
B	1	7	10n-30n-100n-300n-1u-3u-10u-30u-100u-300u-1m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	22/04/16
B	1	7	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	HERAEUS	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	22/04/16
E	1	7	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	18/05/16
E	2	11	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	19/05/16
B	1	10	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	25/05/16
B	2	10	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	25/05/16
H	1	12	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	26/05/16
H	2	12	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	26/05/16
BR	2	13	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	01/06/16
ER	2	15	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	02/06/16
HR	2	16	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	02/06/16
ER	2	17	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	02/06/16
B	2	19	10n-100n-1u-10u-100u-1m-10m-PBS-ZUMOS	PBS	GWENT	-0.6	-0.5/0.5	CERAMICO	23/06/16

### 4.1 Medida del ácido ascórbico

• **Curvas de salida, modulación de corriente de canal y corriente de puerta.**

Para comprobar el tipo de respuesta que tienen cada uno de los tipos de OECTs diseñados se realizó un barrido de tensiones de  $V_{DS}$  y  $V_{GS}$  sobre la señal blanco (tampón PBS). En este caso la respuesta es no-farádica y solo influye la  $V_{GS}$  y la relación de áreas sobre la tensión de la disolución (Fig. 33). Tal como se ha explicado en el punto 1.2.1.3., los transistores con relaciones de área pequeña tienden a tener un potencial de electrolito cercano al potencial de puerta, lo que provoca una gran diferencia de potencial respecto al potencial del canal y por tanto una gran modulación de la corriente de canal. Esto se observa muy bien entre los tipos B y BR. En los tipos H y HR no sucede lo mismo a pesar de tener similares relaciones de área que B y BR, esto puede ser debido a que las áreas efectivas de puerta y canal son mucho más pequeñas que las de los tipos B y BR, por lo tanto la capacidad de puerta sea muy pequeña por lo que el potencial de la disolución tienda a ser el mismo que el potencial del canal, es decir 0 V. El tipo ER con una relación de áreas de 80 es el que presenta la modulación de corriente más pequeña. El tipo E con una relación de área de 0.0125 debería ser el que mayor modulación de corriente presentase, pero aquí puede volver a influir las capacidades de puerta y canal. A la luz de este estudio, los que a priori deberían ser los mejores para la detección del ácido ascórbico son, por orden, el ER, el H, el HR, el E, el BR y el B





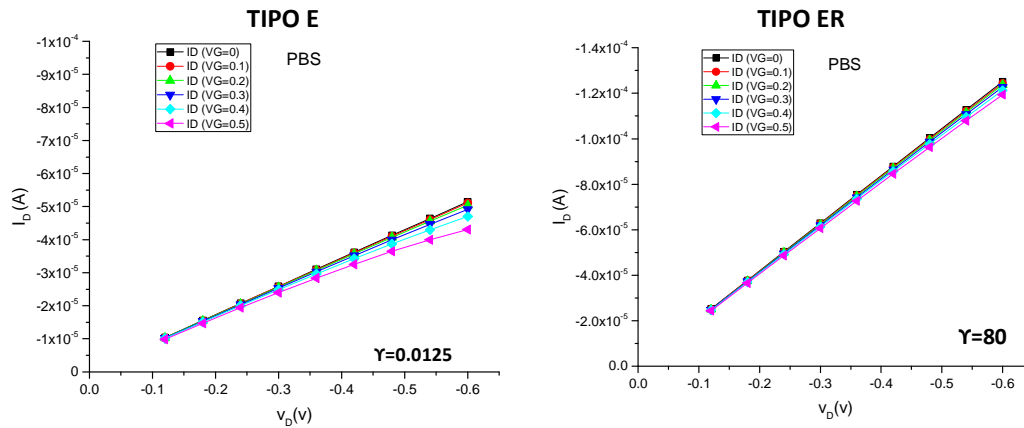


Fig. 33.- Curvas de salida del OECT con tampón PBS.

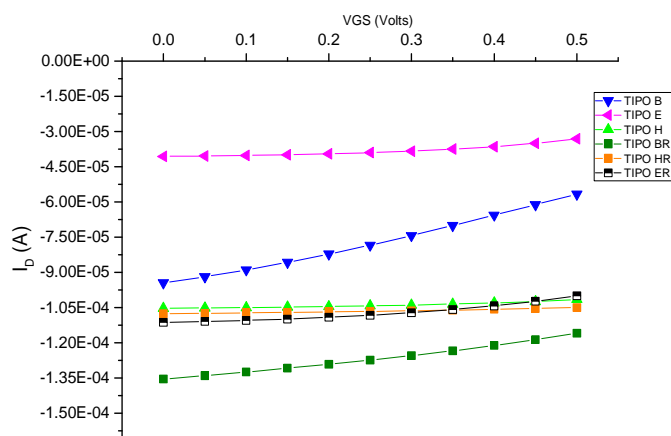


Fig. 34.- Corriente de canal ( $I_{DS}$ ) con tampón PBS.

La corriente de canal máxima obtenida en PBS se muestra en la Fig. 34. Considerando que la máxima se obtiene para una  $V_{GS} = 0$  V, la mayor corriente obtenida es para los tipo BR y la menor para los E, el resto tiene una corriente máxima muy similar. Los BR son los que poseen mayor área de canal junto con los ER, la única diferencia entre ellos es que los BR tienen una mayor área de puerta. Con

respecto a los E son los que poseen el área de canal más pequeña junto con los H, los cuales tienen un área de puerta más pequeña.

En la Fig. 35 se muestra la respuesta no-farádica (solo con tampón PBS) de los OECTs en función de diferentes tensiones de  $V_{GS}$  y relaciones de área (para una tensión  $V_{DS} = -0.6$  V). Se puede comprobar que la modulación de corriente disminuye fuertemente al aumentar la relación de áreas. Lo que confirma que si se desea detectar un analito se deben usar los OECT con un  $\gamma$  más alto.

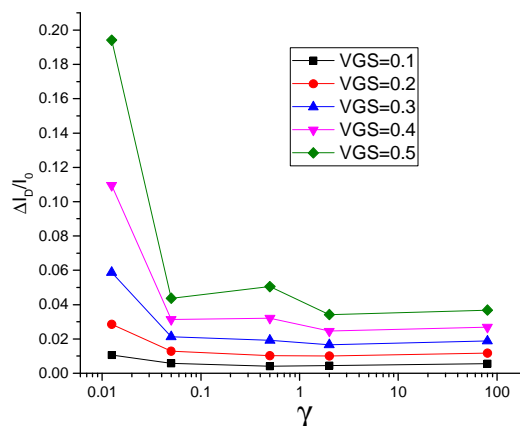


Fig. 35.- Respuesta no-farádica de los OECTs en función de diferentes tensiones de  $V_{GS}$  y relaciones de área ( $V_{DS} = -0.6$  V).

El comportamiento de la corriente de puerta  $I_{GS}$  puede dar una idea de qué tipo de régimen (farádico o no-farádico) se está produciendo. En la Fig.

36 se observa que en los transistores tipo B, BR y ER la corriente de puerta es muy alta a altas concentraciones lo que sugieren un régimen farádico y por lo tanto una inyección de portadores en la puerta; en estos transistores a bajas concentraciones prepondera un régimen

no-farádico. En H, E y HR prácticamente en todo el régimen de concentraciones el régimen es no-farádico.

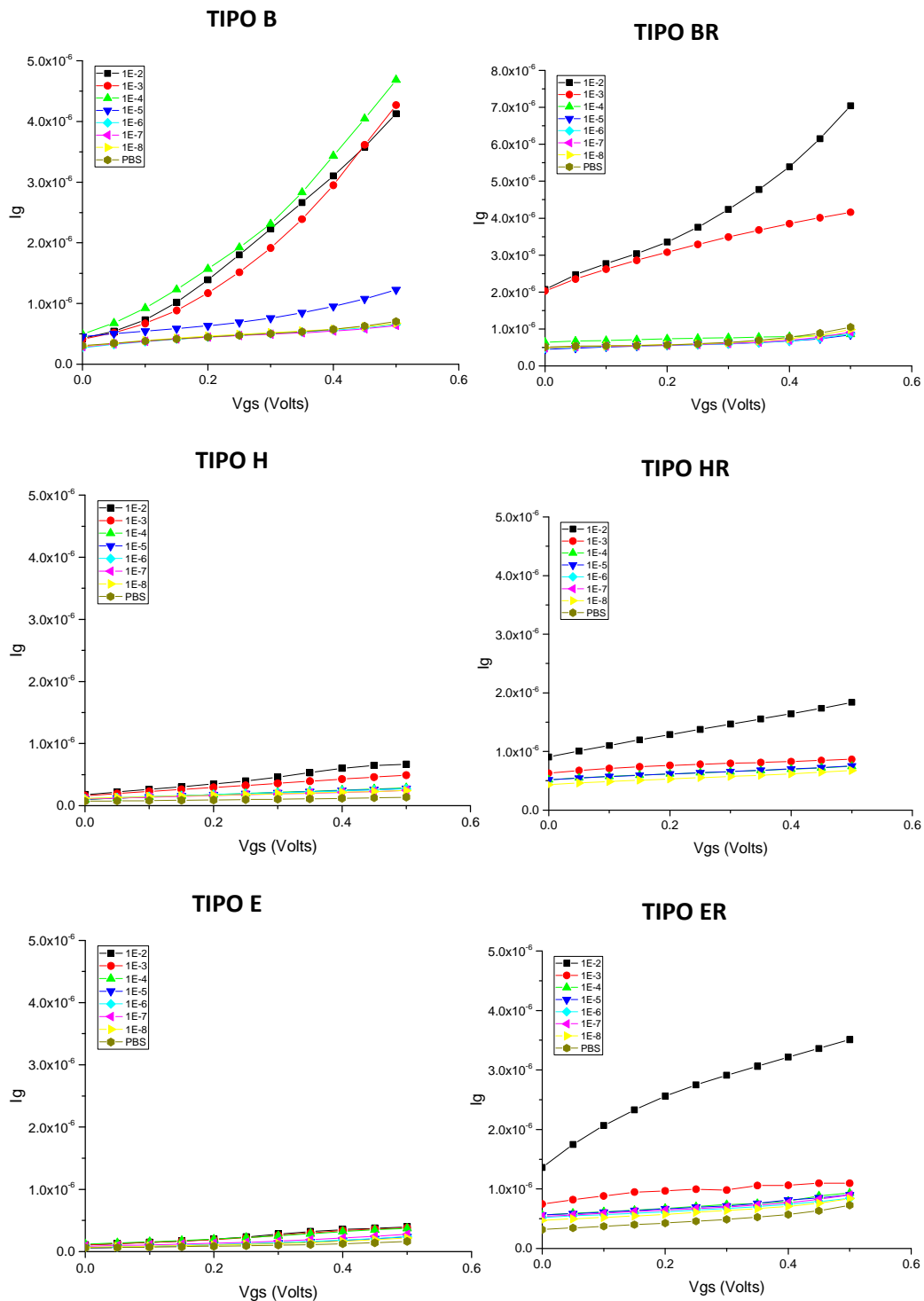


Fig. 36.- Respuesta de la corriente de puerta  $I_{GS}$  en función de las variaciones de concentración ( $V_{DS} = -0.6$  V).

- Estudio de la concentración en función de  $\Delta I/I_0$  y cálculo del límite de detección (LOD)**  
 La modulación de corriente a  $\Delta I/I_0$  para distintas concentraciones de ácido ascórbico se muestra en la Fig. 37. Se puede definir  $\Delta I/I_0$  base como aquel valor que es independiente de la

concentración medida (por lo tanto próximo al valor medido con tampón PBS). Se observa que los tipos B, BR y E tiene un  $\Delta I/I_0$  base elevado en comparación con H, HR y ER. La diferencia entre al  $\Delta I/I_0$  base y la máxima obtenida para cada OECTs es, de mayor a menor, para los tipo BR, ER, B, E, H y HR.

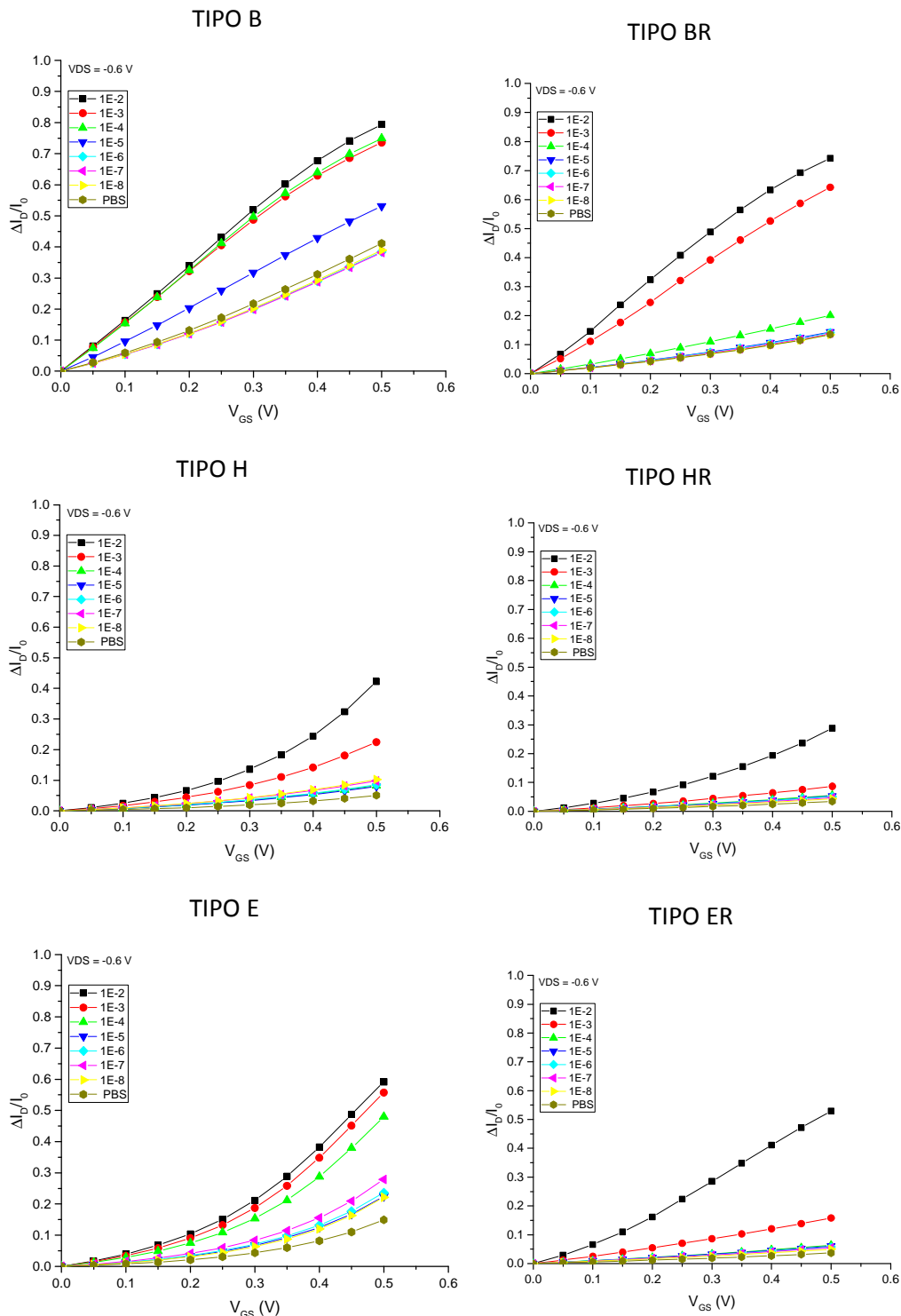


Fig. 37.- Modulación de corriente en presencia de ácido ascórbico a distintas concentraciones

A continuación se muestran distintas gráficas de la respuesta de los distintos tipos de OECTs a las concentraciones de ácido ascórbico en función de la corriente de canal ( $I_{DS}$ ) normalizada

para una  $V_{GS} = +0.5$  V y una  $V_{DS} = -0.6$  V. Además en base a estos datos se ha obtenido el límite de detección (LOD) definido el LOD, contemplando únicamente errores de tipo I, como la concentración correspondiente a una relación señal/ruido igual a 3, lo que equivale a fijar el límite de detección como  $LOD = 3S_{bl} / a$ , donde  $S_{bl}$  es el desvío estándar en la señal del blanco (PBS) y  $a$  es la pendiente de la recta de ajuste. En esta aproximación, la probabilidad de cometer errores de tipo I es de 0.1%.

La Fig. 38 muestra esta respuesta para los tipos B y BR de similares características. En

los tipo B se observa una respuesta similar al PBS a partir de  $10^{-6}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  M con una pendiente igual a  $(79.45 \pm 0.04) \times 10^{-3}$  décadas $^{-1}$ . También hay una dependencia lineal entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M donde parece llegar a la saturación, en este tramo la pendiente es de  $0.30 \pm 0.01$  décadas $^{-1}$ . El límite de detección calculado es de 17  $\mu$ M.

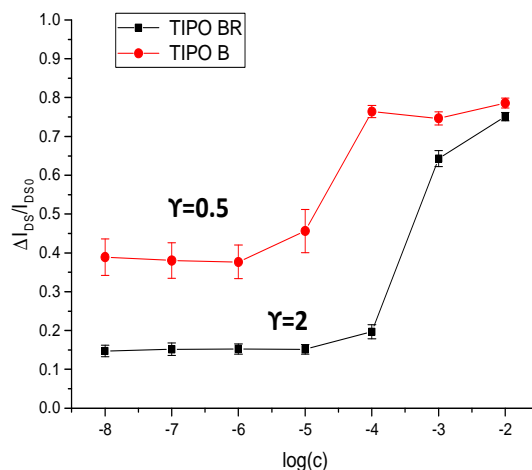


Fig.38.- Respuesta para los tipos B y BR.

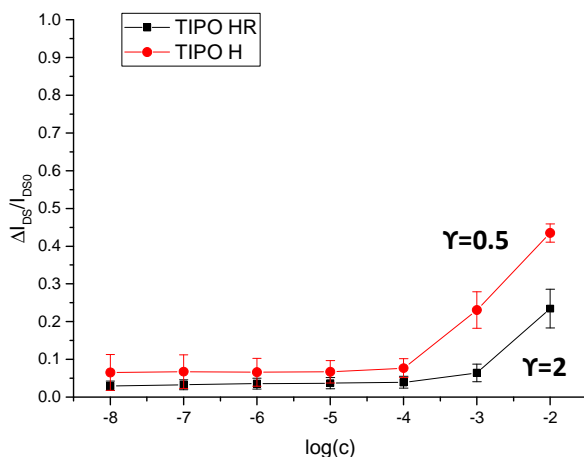


Fig. 39.- Respuesta para los tipos H y HR.

similar al PBS a partir de  $10^{-4}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M, donde parece no haber llegado a la saturación, con una pendiente igual a  $0.172 \pm 0.008$  décadas $^{-1}$ . El límite de detección calculado es de 1.25 mM. En los tipos HR observa una respuesta similar al PBS a

partir de  $10^{-4}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M con una pendiente igual a  $(45.03 \pm 0.01) \times 10^{-3}$  décadas $^{-1}$ . También hay una dependencia lineal entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M donde parece llegar a la saturación, en este tramo la pendiente es de  $0.26 \pm 0.01$  décadas $^{-1}$ . El límite de detección calculado es de 80.10  $\mu$ M.

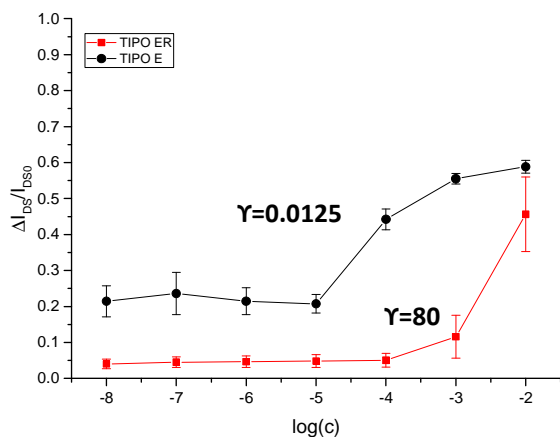


Fig. 40.- Respuesta para los tipos E y ER.

La Fig. 39 muestra esta respuesta para los tipos H y HR de similares características. En los tipos H se observa una respuesta similar al PBS a partir de  $10^{-4}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M, donde parece no haber llegado a la saturación, en este tramo la pendiente es de  $0.17 \pm 0.05$  décadas $^{-1}$ . El límite de detección calculado es de 1.5 mM.

La Fig. 40 muestra esta respuesta para los tipo E y ER de similares características. En los tipo E se observa una respuesta similar al PBS a partir de  $10^{-5}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M, con

una pendiente igual a  $0.23 \pm 0.03$  décadas<sup>-1</sup>. También hay una dependencia lineal entre  $10^{-4}$  y  $10^{-2}$  M, donde parece haber llegado a la saturación, en este tramo la pendiente es de  $(63.17 \pm 0.02) \times 10^{-3}$  décadas<sup>-1</sup>. El límite de detección calculado es de 21.57  $\mu$ M. En los tipo ER observa una respuesta similar al PBS a partir de  $10^{-4}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M con una pendiente igual a  $(65.37 \pm 0.02) \times 10^{-3}$  décadas<sup>-1</sup>. También hay una dependencia lineal entre  $10^{-3}$  y  $10^{-2}$  M, donde parece haber llegado a la saturación, en este tramo la pendiente es de  $0.34 \pm 0.05$  décadas<sup>-1</sup>. El límite de detección calculado es de 0.4 mM.

La Fig. 41 muestra la respuesta de todos los OECTs juntos y en la tabla 3, similar a la tabla 1, se ha añadido el LOD, de esta forma se puede comprobar cómo influye la geometría en el límite de detección. Se han ordenado de menor a mayor LOD.

Tabla 3. Resumen de los OECTs

	TIPO 2 B	TIPO 6 E	TIPO 3 BR	TIPO 7 ER	TIPO 4 H	TIPO 5 HR
W <sub>ch</sub> (mm)	0.5	0.5	1	1	0.5	1
L <sub>ch</sub> (mm)	8	0.2	8	8	0.2	0.2
W/L	0.0625	2.5	0.125	0.125	2.5	5
A <sub>ch</sub> (mm <sup>2</sup> )	4	0.1	8	8	0.1	0.2
A <sub>g</sub> (mm <sup>2</sup> )	8	8	4	0.1	0.2	0.1
γ	0.5	0.0125	2	80	0.5	2
LOD	17 $\mu$ M	21.57 $\mu$ M	80.1 $\mu$ M	0.4 mM	1.25 mM	1.5mM

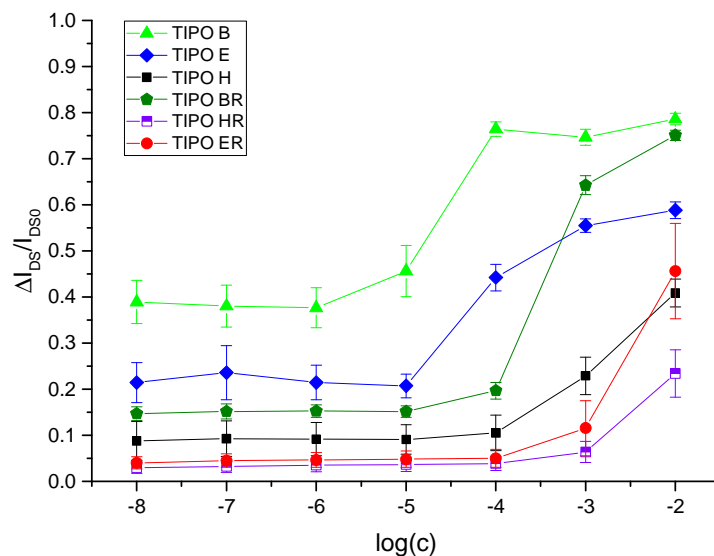


Fig. 41.- Respuesta de todos los tipos estudiados.

Observando la tabla 3, se puede destacar que en los transistores con idénticas características geométricas (E y H o BR y ER) a mayor área de puerta mejor LOD.

La respuesta de la  $\Delta I/I_0$  suele tener una típica forma de S donde a bajas concentraciones se obtiene un valor  $\Delta I/I_0$  base que no depende de la concentración de analito, una zona intermedia donde  $\Delta I/I_0$  incrementa su valor con la concentración de analito y por último una zona, llama de saturación, donde por mucho que se incremente la concentración no se incrementa el valor  $\Delta I/I_0$ . Lo ideal es que la  $\Delta I/I_0$  base sea lo más próxima a cero (o a la señal de tampón) y  $\Delta I/I_0$  de saturación sea lo más alta posible.

Se ha demostrado que en los transistores como el mismo área de canal la  $\Delta I/I_0$  de saturación es la misma y la  $\Delta I/I_0$  base disminuye cuanto más alto es el valor de la relación de áreas ( $\Upsilon$ ). Los OECTs tipo E y ER y los tipo BR y ER, tienen un mismo área de canal y se observa que a mayor  $\Upsilon$  menor  $\Delta I/I_0$  base. En cuanto a la  $\Delta I/I_0$  de saturación se observa que ninguno de los dos grupos ha llegado a la saturación, de lo que se deduce que aún podría haber respuesta a mayores concentraciones.

En general lo de la  $\Delta I/I_0$  base más pequeña son aquellos de mayores  $\Upsilon$ , es decir ER con un  $\Upsilon=80$  y HR con un  $\Upsilon=2$ . Destacar que BR también tiene un  $\Upsilon=2$  pero su  $\Delta I/I_0$  base es mucho mayor, esto puede ser debido, tal como se ha comentado anteriormente, a la diferencia del tamaño de área efectiva entre los BR y los HR (mucho menor en este caso). Los que obtienen una  $\Delta I/I_0$  de saturación más alta son los que tienen un área de puerta efectiva más alta.

La tabla 4 muestra los LOD de los sensores de ascórbico más recientes, de todos los publicados en los dos últimos años solo hay dos que utilizan PEDOT: PSS (Gualandi et al.,2015; Belaidi et al., 2015). En el caso de (Belaidi et al. 2015) la estructura es Pt/PEDOT, lo que dificulta su comparación con el OECT desarrollado en este trabajo, pero en el caso (Gualandi et al., 2015) es del mismo tipo, es decir todo PEDOT: PSS. En las conclusiones se realizará la comparativa entre esta publicación y los resultados de este trabajo.

**Tabla 4.- LOD para los más recientes sensores de ácido ascórbico.**

Material del electrodo	LOD ( $\mu\text{M}$ )	Ref.
OECT in PEDOT:PSS	17	Este trabajo
OECT in PEDOT:PSS	0.013	(Gualandi et al.,2015)
Au modified with Ni exacianoferrate/layered double hydroxide	21	(Wang et al.,2014)
Graphene/Pt-modified GCE	0.15	(Sun et al.,2013)
Nafion and lead film	0.5	(Tyszczyk-Rotko et al.,2014)
Carbon monolith/GCE	0.4	(Mukdasai et al.,2014)
Graphene–Cu phthalocyanine–polyaniline	0.06	(Pakongpan et al.,2014)
Au–Ru nanoshells	2	(Jo et al.,2014)
PdNi/C modified GCE	0.5	(Zhang et al.,2013)
TiO <sub>2</sub> np/Au np/MWNT	1	(Li et al.,2014)
3D graphene foams/CuO nanoflowers	0.4	(Ma et al., 2014)
Pt/PEDOT microcell	0.2	(Belaidi et al.,2015)
Pristine graphene/GCE	6.5	(Qi et al., 2015)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Carbon paste electrode	0.25	(Kingsley et al., 2015)
Hemin/Graphene oxide/GCE	0.3	(Zou et al., 2015)
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> np/N-doped carbon nanotube/GCE	1.8	(Fernandes et al., 2015)
Poly(bromocresol green)/GCE	0.17	( Ouyang et al., 2015)

#### 4.2 Ensayos con zumos naturales.

Para terminar los ensayos se probaron los OECTs con dos zumos de naranja comerciales. Para determinar la precisión de la medida se hizo una primera determinación con HPLC. A continuación se caracterización con patrones de ácido ascórbico unos nuevos OECTs tipo B para determinar su curva patrón y a continuación se determinó la concentración de los dos zumos. La Fig. 42 muestra la relación de la concentración de ácido ascórbico con el incremento de corriente de canal.

Se observa una respuesta similar al PBS a partir de  $10^{-5}$ , el primer tramo lineal se sitúa entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M con una pendiente igual a  $(62 \pm 0.02) \times 10^{-3}$  decadas<sup>-1</sup>. También hay una

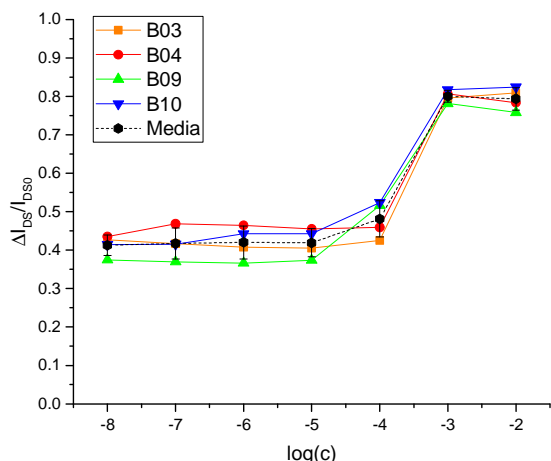


Fig. 42.- Respuesta de los tipos B a los patrones de ácido ascórbico.

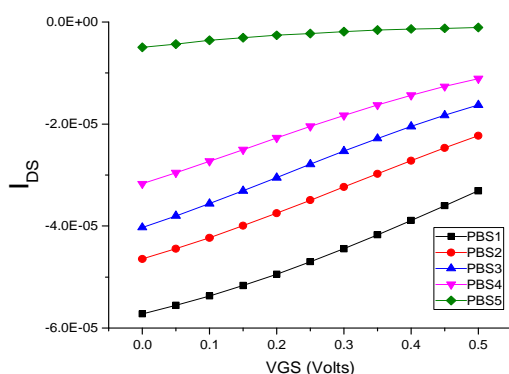


Fig. 43.- Deriva de la IDS con PBS en cada una de las tandas de medida. Se inicia en PBS1.

dependencia lineal entre  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  M donde parece llegar a la saturación, en este tramo la pendiente es de  $0.31 \pm 0.01$  décadas<sup>-1</sup>.

El límite de detección medio calculado es de 0.14 mM y la saturación se alcanza sobre 1 mM. Como se puede observar la respuesta de esta tanda de tipos B difiere en respuesta de la primera tanda estudiada (Fig. 38) lo que significa un problema en la reproducibilidad de los OECTs, esto puede ser debido a que el PEDOT: PSS tiene un periodo de caducidad muy corto y puede dar problemas por degradación.

La tabla 5 muestra los resultados de la determinación de ácido ascórbico con HPLC y con los OECTs. Al determinar por HPLC la concentración total se observó que ésta era muy elevada para su determinación por parte de los OECTs así que se diluyó a un 10% y a un 50%.

Algunos de los problemas encontrados para realizar esta medida han sido que la concentración del 10% roza el LOD y la del 50% roza la saturación. Además, como se comentará en las conclusiones, estos transistores se degeneran conforme se realizan medidas y, en este caso, entre las medidas patrón y las medidas de zumo (entre cada medida de zumo se volvía a medir el tampón) se realizaron 18 medidas en cada OECT suficiente para degenerarlo. En la Fig. 43 se observa cómo va variando la medida del patrón después de cada proceso de medida. Teniendo en cuenta el problema del LOD para las concentraciones de 10% y la degeneración de los OECTs, solo se consideran aceptables las primeras medidas, realizadas en este caso con el Zumo 1 al 50%. El valor obtenido mediante la técnica cromatografica del HPLC en el Zumo 1 es de 56.71 mg/100 mL de ácido ascórbico, valor aproximado al obtenido en el OECT B04, 52.8 mg/100 mL.

Tabla 5. Medidas de Zumos. Concentraciones [mM].

	HPLC	TIPO 2 B03	TIPO 2 B04	TIPO 2 B09	TIPO 2 B10
ZUMO 1 50%	1.61	1.08	1.5	1.26	0.97
ZUMO 1 10%	0.32	0.90	0.91	0.80	0.01
ZUMO 2 50%	1.55	-	0.95	1.12	0.82
ZUMO 2 10%	0.31	9.78	0.94	1.04	0.80

Por otro lado se comprobó la capacidad antioxidante total del zumo mediante la técnica ABTS (Ver ANEXO III) y se obtuvo una capacidad antioxidante de 7.79 mM en base de ácido ascórbico, que equivale a 130.3 mg/100 mL en el zumo. Lo que demuestra que en la capacidad antioxidante del zumo no solo participa el ácido ascórbico, sino también otros componentes como los flavonoides, antocianinas, fenoles, etc.

Dicho esto, se puede suponer e intuir que la reacción redox, que tiene lugar en el transistor cuando se ha introducido el zumo, es aparentemente selectiva entre el PEDOT: PSS y el ácido ascórbico, no influyendo el resto de componentes del zumo.

Este resultado coincide con los obtenidos por Rapisarda Paolo (Rapisarda et al., 1999), que analizó antioxidantes en zumo de naranjas de diferentes variedades, obteniendo para la Valencia late una concentración de Ascórbico de **51.37 mg/100mL**; con una capacidad antioxidante total de 7.4 mM.

### 5 Conclusiones

De los parámetros estudiados: *respuesta de salida sobre blanco (PBS), corriente de canal máxima sobre blanco (PBS), la corriente de puerta, la modulación de corriente de canal y el límite de detección*, se puede concluir que se obtiene una mayor variación de corriente a mayor relación de área (Y alto), es decir un área de puerta menor que la de canal (tipos ER o BR). Pero también se deduce que aunque se cumpla esta relación, el área de puerta tiene que tener un área mínima para obtener un mejor límite de detección (mejor B frente a BR y E frente a ER).

A pesar de lo que dice la literatura, no se ha conseguido ver una relación del ancho y largo de canal con una mejor respuesta; teóricamente se debe diseñar el OECT con un ancho máximo y un largo mínimo. Este hecho se cumple en el tipo H y en el E pero cada uno presenta una respuesta muy diferente. Esto puede ser debido a que normalmente el factor  $\Upsilon$  se considera que solo depende de la relación de áreas por ser  $C_{ch} \approx C_g$  (si el área y el material es similar como en el caso de los B, BR, H y HR), pero en los E esto no sucede ya que la geometría que utiliza puede hacer que estas capacidades no sean similares y por lo tanto la influencia del factor  $\Upsilon$  en la ecuación:

$$V_{sol} = \frac{V_{GS}}{1 + \frac{C_{ch} \cdot A_{ch}}{C_g \cdot A_g}} = \frac{V_{GS}}{1 + \gamma}$$

Puede que en este caso el E tenga mejor respuesta porque su capacidad de puerta ( $C_g$ ) sea mayor que en el caso de los H.

Comparando con los resultados de (Gualandi et al., 2015) se observa que sus áreas de trabajo son mayores (Fig. 44) y eso puede tener relación con su mejor límite de detección. Tal como se ha comentado, esto también se ha observado en los OECTs estudiados en este trabajo.

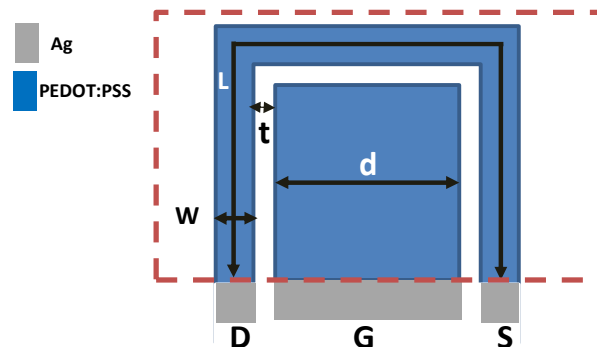


Fig. 44.- Arquitectura del OECT de Gualandi (2015).



En su caso el área de puerta es de  $9 \text{ mm}^2$  y el área de canal de  $90 \text{ mm}^2$ , lo que resulta un  $\Upsilon=10$  y una relación  $W_{ch}/L_{ch}=0.1$ . Tal como se configura el OECT en este trabajo la relación  $W_{ch}/L_{ch}$  siempre es menor que 1, por lo que se puede pensar que en este aspecto puede ser mejorado. En este artículo se consigue una mejor LOD pero no hacen ninguna comprobación con ácido ascórbico en medios naturales.

En los resultados preliminares con zumo se observa una relación directa de la concentración de ascórbico con la respuesta del OECT.

Considerando que la concentración de ácido ascórbico en los alimentos ricos en vitamina C el rango oscila entre los 5 y 2 mM, los OECTS de PEDOT: PSS pueden ser suficientemente sensible para medir ácido ascórbico en alimentación.

- **Líneas Futuras**

Aunque los resultados obtenidos no se pueden considerar óptimos todavía, sí que han servido para ver que parámetros hay que mejorar. Por ello se plantea para medidas futuras el siguiente diseño (Fig. 45), donde se tiene un  $A_g=2(d \cdot W)$  y un  $A_{ch}=W \cdot L$ . De esta forma se puede obtener fácilmente una  $A_g$  más pequeña que la de canal, emplear un  $W$  máximo y una  $L$  mínima. Además se podrá comprobar si con una puerta dividida y enfrentada al canal por dos zonas puede mejorar

el dopaje/de-dopaje del PEDOT: PSS. Así las capacidades tanto de puerta como de canal podrían considerarse similares y por lo tanto la  $\Upsilon$  depender solo de las áreas. Si por ejemplo se utiliza una  $W=10\text{mm}$  y una  $L=10\text{mm}$  se obtiene un  $A_{ch}=100 \text{ mm}^2$  y una  $A_g=10 \text{ mm}^2$ , con una  $\Upsilon=10$  y una relación  $W_{ch}/L_{ch}=1$ . Esta relación se podría conseguir con la configuración BR pero se tienen dudas del comportamiento dopaje/de-dopaje del PEDOT: PSS con un  $W$  tan grande.

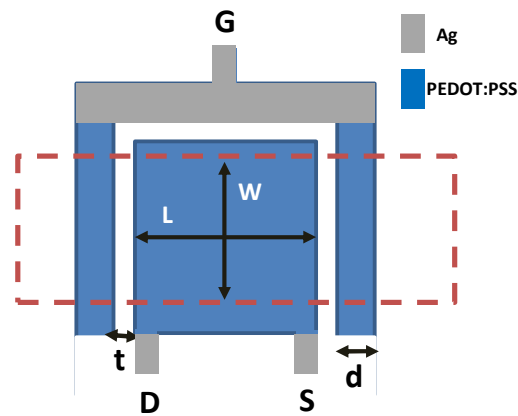


Fig. 45.- Propuesta de mejora en el diseño del OECT.

## 6 Referencias:

ANDERSSON, P.; NILSSON, D.; SVENSSON, P-O.; CHEN, M.; MALMSTRÖM, A.; REMONEM, T. (2002). Active matrix displays based on all-organic electrochemical smart pixels printed on paper. *Adv Mater.*, 14: 1460-1464.

AOAC, (2007) Official methods of analysis. Method 967.21 vitamin C (total) in food, Association of Official Analytical Chemists, Washington., pp. 24–25.

Aranceta, J. Serra. L. Guía de alimentos funcionales, [http://www.fesnad.org/resources/files/Publicaciones/guia\\_alimentos\\_funcionales.pdf](http://www.fesnad.org/resources/files/Publicaciones/guia_alimentos_funcionales.pdf) .Visto el 15 de junio de 2016

BALDEON CHAMORRO, E.O. (2015). *Desarrollo de la técnica de lengua electrónica voltamétrica para la determinación de la capacidad antioxidante total de extractos de plantas y frutas peruana*. Tesis doctoral en Ciencia y Tecnología de los Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. 252 pp.

BELAIDI, S.F.; CIVE'LAS, A.; CASTAGNOLA, V.; TSOPELA, A.; MAZENQ, L.; GROS, P.; LAUNAY, J.; TEMPLE-BOYER, P. (2015). PEDOT-modified integrated microelectrodes for the detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sens. Actuators, B.*, 214; 1–9.

BERNARDS, D.A.; MACAYA. D.J.; NIKOLOU, M.; DE FRANCO, J.A.; TAKAMATSU, S.; MALLIARAS, G.G (2008). Enzymatic sensing with organic electrochemical transistors. *Journal of Materials Chemistry.*, 18:116-120.

BERNARDS, D.A.; MALLIARAS, G.G. (2007). Steady-state and transient behavior of organic electrochemical transistors. *Advanced Functional Materials.*, 17: 3538-3544.

CAIZHI, L.; FENG, Y. (2013). Organic Semiconductors in Organic Thin- Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors. *Polymer Reviews.*, 53:352-406.

CAO, Y. YU, G.; ZHANG, C.; MENON, R.; HEEGER, A.J. (1997). Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene-polystyrene sulfonate as the transparent anode. *Synth Met.*, 87: 171-174.

CHINNICI, F.; SPINABELLI, U.; RIPONE, C.; AMATI, A. (2005). Optimization of the determination of organic acids and sugars in fruit juices by ion-exclusion liquid chromatography. *Journal of Food Composition and Analysis.*, 18:121-130.

CIANCAGLINI, P; SANTOS, H.L.; DAGHASTANLI, K.R.P.; THEDEI, J.G. (2001) Using a classical method of vitamin C quantification as a tool for discussion of its role in the body. *Biochemistry and Molecular Biology Education.*, 29:110-114.

CICOIRA, F.; SESSOLO, M.; YAGHMAZADEH, O.; DE FRANCO, J.A; YANG, S.Y; MALLIARAS, G.G (2010). Influence of device geometry on sensor characteristics of planar organic electrochemical transistors. *Advanced Materials.*, 22.9:1012-1016.

DA SILVA, L.; RODRIGUES FACCHINI, V.; LOWINSOHN, M.; COSTA MATOS, M.; CAMARGO MATOS, R. (2012). Amperometric detection of ascorbic acid in honey using ascorbate oxidase immobilised on amberlite IRA-743. *Food Chemistry.*, 133:1050-1054.

DEMELAS, M.; SCAVETTA, E.; BASIRICÒ, R.; ROGANI, R.; BONFIGLIO, A. (2013). A deeper insight into the operation regimen of all-polymeric electrochemical transistors. *Applied Physics Letters.* 102: 193301.

DODABALAPUR, A. (1997). Organic light emitting diodes. *Solid State Commun.*, 102: 259-267.

- DONG, S.; ZHANG, S.; CHENG, X.; HE, P.; WANG, Q.; FANG, Y. (2007). Simultaneous determination of sugars and ascorbic acid by capillary zone electrophoresis with amperometric detection at a carbon paste electrode modified with polyethylene glycol and Cu<sub>2</sub>O. *J. Chromatogr. A.*, 1161: 327–333.
- DORMAN, H.J.D.; HILTUNEN, R. (2004). Fe (III) reductive and free radical scavenging properties of summer savory (*Satureja Hortensis L.*) extract and subfractions. *Food chemistry.*, 88:193-199.
- DRURY, C.J.; MUTSAERS, C.M.J.; HART, C.M.; HATTERS, M.; DE LEEUW, D.M (1998) .Low-cost all-polymer integrated circuits. *Appl Phys Lett.*, 73: 108-110.
- ELKINGTON, D.; COOLING, W.; BELCHER, P.; DASTOOR, C.; ZHOU, X. (2014). Organic Thin-Film Transistor (OTFT)-Based Sensors. *Electronics.*, 3:234-254.
- ERSMAN, P.A.; NILSSON, D.; KAWAHARA, J.; GUSTAFSSON, G.; BERGFREN, M.; (2013). Fast-switching all-printed organic electrochemical transistors. *Org. Electron.*, 14: 1276-1280.
- EUROPEAN COMMISSION, HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE-GENERAL. (2003). Opinion of the Scientific Committee on Food on the revision of reference values for nutrition labelling. [http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out171\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out171_en.pdf). Visto el 5 de Julio de 2016.
- FERNANDES, D.M.; SILVA, N.; PEREIRA, C.; MOURA, C.; MAGALHA'ES, J.M.C.S.; BACHILLER-BAEZA, B.; RODRÍGUEZ RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A.; DELERUE-MATOS, C.; FREIRE, C. (2015). MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNT-N as novel electrochemical nanosensor for determination of caffeine, acetaminophen and ascorbic acid. *Sens. Actuators, B.*, 218: 128–136.
- GHOSH, S.; INGANAS, O. (2000). Networks of electron-conducting polymer in matrices of ion-conducting polymers applications to fast electrodes. *Electrochem Solid-State Lett.* 3: 213-215.
- GRITSANAPUN, W.; NILKAMHANK, S; PAOCHOM, A.; SUNTORNSUK, L. (2002).Quantitation of vitamin C content in herbal juice using direct titration. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 28: 849-855.
- GUALANDI, I.; MARZOCCHI, M.; SCAVETTA, E.; CALIENNI, M.; BONFLIGIO, A.; FRABONI, B. (2015). A simple all-PEDOT: PSS electrochemical transistor for ascorbic acid sensing. *J.Mater. Chem.B.*, 3.33: 6753-6762.
- GURUNATHAN, K; VADIVEL, M.A; MARIMUTHU, R.; MULIK, U.P; AMALNERKAR, D.P. (1999). Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Mater Chem Phys.*, 61: 173-191.
- GUSTAFSSON-CALBERG, J.C.; INGANÄS,O.; ANDERSSON,M.R.; BOOTH,C.; AZENS,A.; GRANQUIST,C.G.(1995). Tuning the bandgap for polymeric smart windows and displays. *Electrochim Acta.*, 40: 2233-2235.
- HERRERO-MARTÍNEZ, J.M.; SIMÓ-ALFONSO, E.; DELTORO, V.I.; CALATAYUD, A.; RAMISRAMOS, G. (1998). Determination of L-ascorbic acid and total ascorbic acid in vascular and nonvascular plants by capillary zone electrophoresis. *Analytical Biochemistry.*, 265: 275-81.
- IGUAL, M.; GARCÍA-MARTÍNEZ, E.; CAMACHO, M.M.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. (2010) Effect of thermal treatment and storage on the stability of organic acids and the functional value of grapefruit juice. *Food Chemistry.*, 118: 291–299.

- JO,A.;KANG,M.;CHA,A.;JANG,H.S.;SHIM,J.H.;LEE,N-S.;KIM,M.H.;LEE,Y.;LEE,C.(2014). Nonenzymatic amperometric sensor for ascorbic acid based on hollow gold/ruthenium nanoshells. *Anal. Chim Acta.*, 819: 94-101.
- JOHANSSON, T., MAMMO, W., ANDERSSON, M. R., & INGANÄS, O. (1999). Light-Emitting Electrochemical Cells from Oligo(ethylene oxide)-Substituted Polythiophenes: Evidence for in Situ Doping. *Chem Mater.*, 11: 3133 -3139.
- JONAS, F; MORRISON, J.T (1997). 3, 4-polyethylenedioxythiophene (PEDT): Conductive coatings technical applications and properties. *Synth Met.*, 85: 1397-1398.
- KANAKAMEDALA, S.K.; ALSHAKHOURI, H.T.; ARGARWAL, M.; DE COSTER, A. (2011). A simple polymer based electrochemical transistor for micromolar glucose sensing. *Sens. Actuators, B: Chemical.*, 157: 92–97.
- KANNER,J.; FRANKEL,E.; GRANIT,R.; GERMAN,B.; KINSELLA,J.E. (1994).Natural antioxidants in grapes and wines. *J.Agric. Food Chem.*, 42:64-69.
- KLIMCZAK, I.; GLISZCZYN'SKA-S'WIGLO. (2015). Comparison of UPLC and HPLC methods for determination of vitamin C. *Food Chem.*, 175: 100-105.
- KOEZUKA, H.; TSUMIRA, A.; ANDO, T. (1987). Field-effect transistor with polythiophene thin film. *Synthetic Metals*, 18: 699–704.
- LARRIMORE, L.; NAD, S.; ZHOU, X.J.; ABRUNA, H.; MCEUEN, P.L. (2006). Probing electrostatic potentials in solution with carbon nanotube transistors. *Nano Letters.*, 6: 1329-1333.
- LI, H.; LI, M.; GUO, W.; DI, H.; FANG, C.; YANG, B. (2014). Electrochemical application of titanium dioxide nanoparticle/gold nanoparticle/multiwalled carbon nanotube nanocomposites for nonenzymatic detection of ascorbic acid. *Solid State Electrochem.*, 18: 477–485.
- LLAMAS, N.E.; DI NEZIO, M.S.; FERNÁNDEZ BAND, B.S. (2011). Flow-injection spectrophotometric method with on-line photodegradation for determination of ascorbic acid and total sugars in fruit juices. *J.Food Compos. Anal.*, 24:127-130.
- LU, W.K; BASAK, S.; ELSENBAUMER, R.L (1998). Corrosion inhibition of metals by conductive polymers. 2<sup>nd</sup> Edition. *Marcel Dekker, New York*, 881.
- MA, Y.; ZHAO, M.; CAI, B.; WANG, W.; YE, Z. (2014). 3D graphene network@WO<sub>3</sub> nanowire composites: a multifunctional colorimetric and electrochemical biosensing platform. *Biosens. Bioelectron.*, 59: 384–388.
- MALINAUSKAS, A.; GARJONYTE, R.; MAZEIKIENE, R.; JUREVICIUTE, I. (2004). Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review. *Talanta.*, 64: 121-129.
- MANNERBRO, R.; RANLÖF, M. (2007). *Inkjet and Screen Printed Electrochemical Organic electronics*. Master Thesis. Linköping Institute of Technology. Department of Electrical Engineering. Linköpings universitet. Sweden.
- MARTINEZ MONZÓ, J.; GARCÍA SEGOVIA,P.(2001) *Nutrición humana*. Ed. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia. 384 PP

- MATO, I.; HUIDOBRO, J.; SIMAL-LOZANO, J.; SANCHO, M. (2006). Simultaneous determination of organic acids in beverages by capillary zone electrophoresis. *Analytica Chimica Acta.*, 565: 190–197.
- MATTERS, M.; DE LEEUW D.M, VISSENBERG, M.J.C.M.; HART, C.M.; HERWIG, P.T; GEUNS, T.; MUTSAERS, C.M.J.; DRURY, C.J. (1999). Organic field-effect transistors and all-polymer integrated circuits. *Opt Mater.*, 12: 189-197.
- MÖLLER, S.; PERLOV, C.; JACKSON, W.; TAUSSING, C.; FORREST, S.R. (2003). A polymer/semiconductor write-once read-many-times memory. *Nature.*, 426:166-169.
- MUKDASAI, S.; MOORE, E.; GLENNON, J.D.; HE, X.; NESTERENKO, E.P.; NESTERENKO, P.N. (2014). Comparison of electrochemical property between multiwalled carbon nanotubes and porous graphitized carbon monolith modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 731: 53-59.
- MURATA, K.; IZUCHI, S.; YOSHIHISA, Y. (2000). An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochim Acta.*, 45: 1501-1508.
- NAVARRO PASCUAL-AHUIR, M. (2015). *Desarrollo de metodologías analíticas para autenticación de zymos de frutas y bebidas*. Tesis doctoral en Química. Universidad de Valencia. 275pp
- NILSSON, D. (2005). *An Organic Electrochemical Transistor for printed Sensors and logic*. Dept. of Science and Technology. Linköpings Universitet. Norrköping, Sweden.
- NILSSON, D.; CHEN, M.; KUGLER, T. (2002). Bi-stable and Dynamic Current Modulation in Electrochemical Organic Transistors. *Adv Mater.*, 14: 51-54.
- OUYANG, X.; LUO, L.; DING, Y.; LIU, B.; XU, D.; HUANG, A. (2015) Simultaneous determination of uric acid, dopamine and ascorbic acid based on poly(bromocresol green) modified glassy carbon electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 748: 1–7.
- PADAYATTY, S.J.; KATZ, A.; WANG, Y.; ECK, P.; KWON, O.; LEE, J.H.; CHEN, S.; CORPE, C.; DUTTA, A.; DUTTA, S.K.; LEVINE, M. (2003) Vitamin C as an Antioxidant: Evaluation of Its Role in Disease Prevention. *Journal of the American College of Nutrition.*, 22:18-35.
- PAKAPONGPAN, S.; MENSING, J.P.; PHOKHARATKUL, D.; LOMAS, T.; TUANTRANONT, A. (2014). Highly selective sensor for ascorbic acid based on a novel hybrid graphene-cooper phthalocyanine-polyaniline nanocomposites. *Electrochim. Acta.*, 133: 294–301.
- PALACIOS REMONDO, J.; CEA DÍEZ, P. (1981) Vitamina C (ácidos ascórbico y dehidroascórbico), azúcares y proteínas en zumo natural de uvas de variedades autóctonas de La Rioja. *Berceo.*, 100:5-46.
- PEI, Q.; YU, G.; ZHANG, C.; HEEGER, A.J. (1995). Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells. *Science.*, 269: 1086-1088.
- PHEBE KINGSLEY, M.; DESAI, P.B.; SRIVASTAVA, K. (2015). Simultaneous electro-catalytic oxidative determination of Ascorbic acid and Folic acid using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified carbon paste electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 741: 71-79.
- PIRES, C.K.; LAVORANTE, A.P.; MARCONI, L.M.T; MENESES S.R.P.; ZAGATTO, E.A.G. (2006). A multi-pumping flow system for chemiluminometric determination of ascorbic acid in powdered materials for preparation of fruit juices. *Microchem.J.*, 83:70-74.

QUI, S.; ZHAO, B.; TANG, H.; JIANG, X. (2015). Determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid by a novel electrochemical sensor based on pristine graphene. *Electrochim. Acta.*, 161: 395–402.

RAPISARDA, P.; TOMAINO, A.; LO CASCIO, R.; BONINA, F.; DE PASQUALE, A.; SAIJA, A. (1999). Antioxidant effectiveness as influenced by phenolic content of fresh orange juices. *J.Agric.Food Chem.*, 47: 4718-4723.

RAUH, R.D.; WANG, F.; REYNOLDS, J.R.; MEEKER, D.L.; (2001). High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color devices. *Electrochim Acta.*, 46: 2023-2029.

SEKLI-BELAIDI, F.; TEMPLE-BOYER, P.; GROS, P. (2010) Voltammetric microsensor using PEDOT-modified gold electrode for the simultaneous assay of ascorbic and uric acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 647: 159-168.

SERRA, H.M.; CAFARO, T.A. (2007) Ascorbic acid from chemistry to its crucial protective role in the eye. *Acta Bioquím Clin Latinoam.*, 41:525-532.

SHEKHOVTSOVA, T.N.; MUGINOVA, S.V.; LUCHININA, J.A.; GALIMOVA, A.Z. (2006). Enzymatic methods in food analysis: determination of ascorbic acid. *Anal. Chim. Acta.*, 573–574: 125–132.

SHIM,N.Y.; BERNARDS,D.A.; MACAYA,D.J.; DE FRANCO,J.A.; NIKOLOU, M.; OWENS,R.M.; MALLIARAS,G.H. (2009). All- Plastic electrochemical transistor for glucose sensing using a ferrocene mediator. *Sensors.*, 9: 9896–9902.

SILVA, FABIANO O. Total ascorbic acid determination in fresh squeezed orange juice by gas chromatography. (2005). *Food Control* 16.1: 55-58.

STÓJ, A.; TARGONSKI, Z. (2006). Use of content analysis of selected organic acids for the detection of berry juice adulterations. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 15/56: 41–47.

SUN, C.L.; CHENG, W.L.; HSU, T.K.; CHANG, C.W.; CHANG, J.L.; ZEN, J.M. (2013). Ultrasensitive and highly stable nonenzymatic glucose sensor by a CuO/graphene-modified screen-printed carbon electrode integrated with flow-injection analysis. *Electrochemistry Communications.*, 30:91-94.

TARABELLA, G.; SANTATO, C.; YOON YANG, S.; IANNOTTA, S.; MALLIARAS, G.G.; CICOIRA, F. (2010). Effect of the gate electrode on the response of organic electrochemical transistors. *Applied Physics Letters.*, 97:123304.

TYSZCZUK-ROTKO, K.; BCZKOWSKA, I.; WO'JCIAK-KOSIOR, M.; SOWA, I. (2014). Simultaneous voltammetric determination of paracetamol and ascorbic acid using a boron-doped diamond electrode modified with Nafion and lead films. *Talanta*. 129: 384-391.

VALDÉS, F. (2006) Vitamina C. *Actas Dermosifiliogr.*, 97:557-568.

WANG, Y.; RUI, Y.; LI, F.; LI, M. (2014) Electrodeposition of nickel hexacyanoferrate/layered double hydroxide hybrid film on the gold electrode and its application in the electroanalysis of ascorbic acid. *Electrochim Acta.*, 117:398–404.

WHITE, H.S.; KITTLESEN, G.P.; WRIGHTON, M.S. (1984). Chemical derivatization of an array of three gold microelectrodes with polypyrrole: Fabrication of a molecule-based transistor. *J Am Chem Soc.*, 106:5375- 5377.

YAGHMAZADEH, O.; CICOIRA, F.; BERNARDS, D.A.; YANG, S.Y.; BONNASSIEUX,Y.; MALLIARAS,G.G (2011). Optimization of organic electrochemical transistors for sensor applications. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.*, 49:34-39.

ZHANG,N.;LIN,P.;YANG,M.; YAN,F. (2013). Fabrication of organic electrochemical transistor arrays for biosensing. *Biochim. Biophys. Acta.*, 1830: 4402–4406.

ZHANG, X.; GUO, J.; GUAN, P.; LIU, C.; JUANG, H.; XUE, F.; DONG, X.; PENNYCOOK, S.J.; CHISHOLM, M.F. (2013). Catalytically active single-atom niobium in graphitic layers. *Nat. Commun.*, 4: 1924.

ZOU, H.L.; LI, B.L.; LUO, H.Q.; LI, N.B. (2015). A Novel Electrochemical Biosensor Based on Hemin Functionalized Graphene Oxide Sheets for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid. *Sens. Actuators, B.*, 207: 535–541.

## 7 ANEXO I

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit (range)	
P3HT	Ammonia sensor	Ammonia	10–100 ppM	
	Humidity sensor	Humidity	20%–80%	
	pH sensor	pH	pH	3.4–5.6
		pH	pH	6.6–9.5
		pH	pH	4–10
		pH	pH	2–10
		pH	pH	3.5–5.5
		pH	pH	4–10
	Ion sensor	K <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	33 mM
		Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	0.001%
		Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>	0.5 mg/mL
		Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	0.001%
	Glucose sensor	Glucose	10 <sup>-5</sup> M	
	DNA sensor	DNA	DNA	—
		DNA	DNA	—
	Cell sensor	Cell	Cell	—
		Cell	Cell	—
1-pentanol sensor	1-Pentanol	—		
Vanillin sensor	Vanillin	—		
Dopamine sensor	Dopamine	1 ppM		
Biotin sensor	Streptavidin	Streptavidin	10 nM	
	Biotin	Biotin	10 <sup>-2</sup> ppb	
Anesthetic sensor	Halothane	Halothane	1%–5%	
PDDT	Ion sensor	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1 mM	
Poly-DPOT	Alcohols sensor	1-Hexanol	10–20 ppm	
	Chemical vapor sensor	n-Heptane, Ethanol, 1-Butanol, 1-Hexanol, Acetone, and 2-Propanol	—	
Poly-DDT		n-Heptane, Ethanol, 1-Butanol, 1-Hexanol, Acetone, and 2-Propanol	—	
PEDOT:PSS	Glucose sensor	Glucose	1.1 mM	
PTAA	pH sensor	pH	2–10	
Pentacene	Humidity Sensor	Humidity	0%–75%	
		Humidity	0%–75%	
	Alcohols Sensor	1-pentanol	—	
	Trimethylamine sensor	Trimethylamine	0.1 ppm	
	Ammonia sensor	Ammonia	0.5 ppm	
	pH sensors	pH	4–10	

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OFETs (Zhang et al.,2013)



Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit (range)
DDFTTF	DNA sensor	pH	2.5–7
		pH	2.5–7
		DNA	—
		DNA	1 $\mu\text{g/mL}$
		DNA	650 ng/mL
		DNA	10 nM
		DNA	0.1 nM
		DNA	50 pM
	Antibody-antigen sensor	BSA/antiBSA	10 pM
	SDS sensor	Sodium dodecyl sulfate	500 nM
	Biotin sensor	Biotin	1 $\mu\text{M}$
	pH sensor	pH	200 nM
	TNT sensor	TNT	3–11
	Glucose sensor	Glucose	40 ppm
	MPA sensor	MPA	10 ppm
C12FTTF	Cysteine sensor	Cysteine	100 ppb
		Cysteine	10 ppb
	TNB sensor	TNB	100 ppb
		TNB	300 ppb
C6TFT	DNA sensor	DNA	1 nM
	Humidity sensor	Humidity	0%–75%
$\alpha 6\text{T}$	Salt sensor	Humidity	0%–85%
		KCl, NaCl, KBr	0.1 mM
	pH sensor	pH	2–7
	Glucose Sensor	Glucose	1 mM
	Lactic acid sensor	Lactic acid	0.3 mM
DH $\alpha 6\text{T}$	Chemical vapor sensor	Lactic acid	—
		1-Pentanol,	—
DH $\alpha 4\text{T}$		Octanenitrile	—
		1-Pentanol	—
		1-Pentanol	100 ppm
F8T2	Antibody-antigen sensor	Avidin/BSA	—
NTCDA	Humidity Sensor	Humidity	—
		Humidity	0–83%
CuPc	Hydrogen sulfide sensor	Hydrogen sulfide	100 ppm
	Lactic acid sensor	Lactic acid	10 $\mu\text{M}$
	Pyruvic acid sensor	Pyruvic acid	—

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OFETs (continuación) (Zhang et al., 2013)

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit(range)
Polypyrrole	pH sensor	pH	3–11
	NADH sensor	NADH	—
Polyaniline	Penicillin sensor	Penicillin	0.1 mM
	Humidity sensor	Humidity	0%–100%
		Humidity	25%–80%
	pH sensor	pH	1–6
	Ion sensor	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$	—
		$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	—
		Metal ions	—
		$\text{SO}_2$	—
	Glucose sensor	Glucose	2 mM
		Glucose	10 mM
		Glucose	2 $\mu\text{M}$
		Glucose	—
	$\text{H}_2\text{O}_2$ Sensor	$\text{H}_2\text{O}_2$	<1 ppm
		$\text{H}_2\text{O}_2$	<0.5 mM
	Metabolic sensor	Urea	10 mM
		Lipid	3 mg/mL
		Hemoglobin	0.1 g%
Triglycerides		10 mM	
<i>p</i> -aminophenol		100 nM	
Alkaline phosphatase		<1 nM	
Humidity sensor		Humidity	40%–80%
Ions sensor	$\text{Ca}^{2+}$	$10^{-4}$ M	
	$\text{K}^+$	—	
	$\text{K}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$	$10^{-4}$ M	
	$\text{Ag}^+$	$10^{-5}$ M	
	Metal ions	$10^{-6}$ M	
	CTAB	$10^{-4}$ M	
	Polyelectrolytes Sensor	Polymer loaded nanoparticles	$10^{-5}$ g/L
		Glucose	0.1 mM
		Glucose	1 $\mu\text{M}$
		Glucose	1 $\mu\text{M}$
		Glucose	100 nM
Glucose		5 nM	
Lactate sensor	Lactate	—	
	Lactate	<0.3 mM	
$\text{H}_2\text{O}_2$ Sensor	$\text{H}_2\text{O}_2$	< $10^{-6}$ M	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	5 nM	
	$\text{H}_2\text{O}_2$	ppm range	

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OECTs (Zhang et al., 2013).

Active layer	Sensor type	Analyte	Detection limit(range)
		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1–100 mM
	Ethanol sensor	Ethanol	0–30%
	DNA sensor	DNA	10 pM
	Cell sensor	KYSE30 cancer cell lines	—
		HepG2 cancer cells	—
		Caco-2 cell lines	—
	Antibody-antigen sensor	Antigen	1 pg/mL
	Bacteria sensor	Bacteria	10 <sup>2</sup> cfu/mL
	Dopamine sensor	Dopamine	5 nM
	Liposome sensor	liposome- based nanoparticles	10 <sup>-7</sup> mg/mL
PEDOT:PSS coated cotton fiber	Saline sensor	NaCl	10 <sup>-4</sup> M
PEDOT	Glucose sensor	Glucose	10 μM
	Antibody-antigen sensor	Antigen/ Antibody	10 <sup>-10</sup> g/mL
	DNA sensor	DNA	8 × 10 <sup>-8</sup> g/mL
PEDOT:TOS	Cell-based sensor	Epithelial cell line	—
PEDOT:TOS-PEG	Cell-based sensor	HeLa cell	—
Poly(3-methylthiophene)	pH sensor	pH	1–9
		pH	0–12
	Ion sensor	IrCl <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	10 <sup>-15</sup> mol
Polycarbazole	Ion sensor	Cu <sup>2+</sup>	2.5 × 10 <sup>-6</sup> M

Resumen de las aplicaciones como sensor de los OECTs (continuación) (Zhang et al., 2013).

## 8 ANEXO II

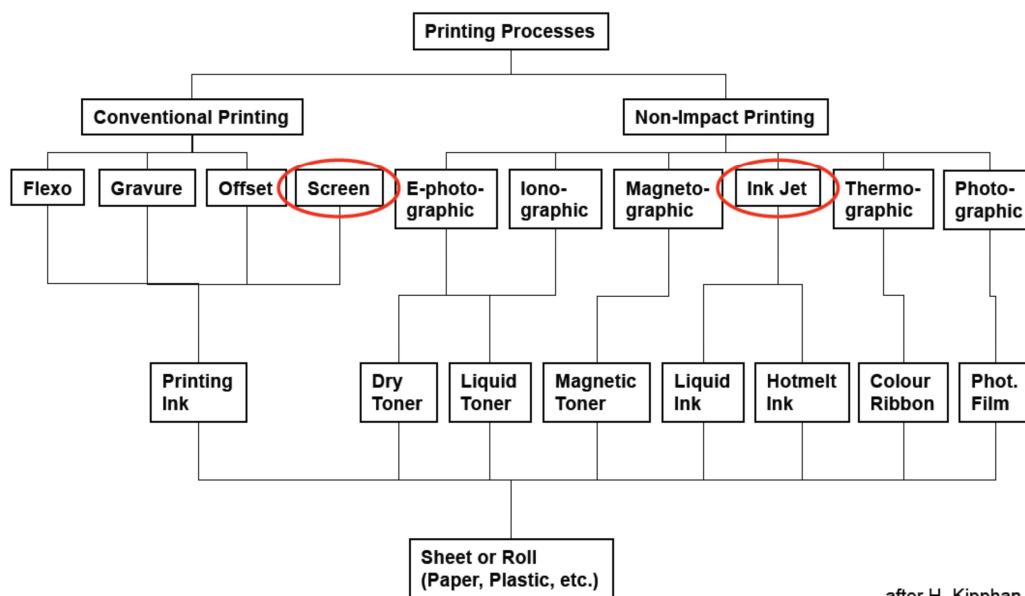
### 8.1 Fabricación OECT basados en PEDOT: PSS

Los OECTs utilizados en este trabajo se basan en el PEDOT: PSS, el cual es comercializado por varias marcas comerciales:

- Clevios de Heraeus
- Clear Conductor de Gwent
- PEDOT:PSS de Sigma Aldrich
- Baytron P de Bayer

En este proyecto se han utilizado tintas de HERAEUS de la SERIE CLEVIOS y de GWENT (Clear Conductor)

La mayoría de los fabricantes suministran este material para su utilización en la llamada “electrónica impresa” es decir utilizar los métodos tradicionales de impresión pero aplicada a la electrónica, tales como: huecograbado, flexografía, inyección de tinta o serigrafía (Fig. 46).



after H. Kipphan

Fig. 46.- Distintas técnicas de fabricación para electrónica impresa. Los más utilizados hoy en día son la serigrafía (screen-printing) y la inyección de tintas (Ink-jet).

En el caso de HERAEUS, su serie CLEVIOS permite elegir entre distintos formatos según la tecnología de fabricación (Fig. 47)

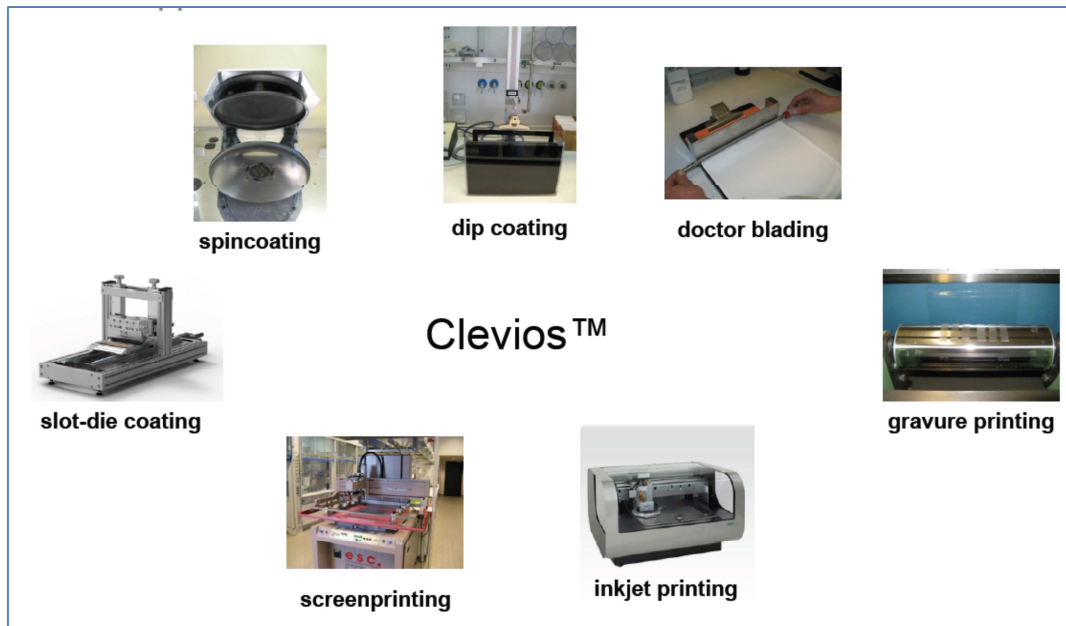


Fig. 47.- Clevios de Heraeus en sus diversos formatos para electrónica impresa.

En este proyecto se ha utilizado la tecnología de serigrafía o screen-printing.

### 8.2 Tecnología Screen-printing o serigrafía.

La serigrafía consiste en transferir una tinta a través de una malla tensada en un marco. El paso de la tinta se bloquea en las áreas donde no habrá imagen mediante una emulsión o barniz, quedando libre la zona donde pasará la tinta (Fig. 48).

La utilización de esta tecnología para el desarrollo de sensores es relativamente nueva, apareciendo las primeras publicaciones a partir de los años 80. El desarrollo de los sensores permite una total integrabilidad con los subsistemas electrónicos de adaptación y medida, ofreciendo componentes finales miniaturizados y robustos. Las Fig. 49 y 50 muestran el proceso y resultado de aplicar la serigrafía a la producción de electrodos.

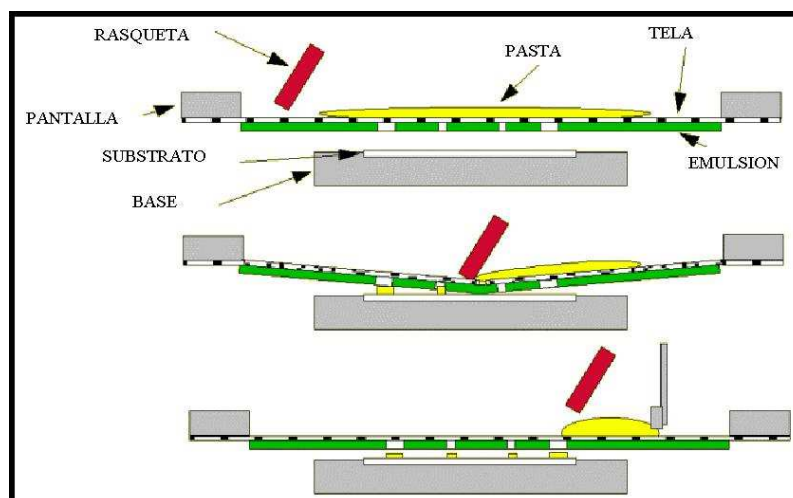


Fig. 48.- Proceso serigráfico

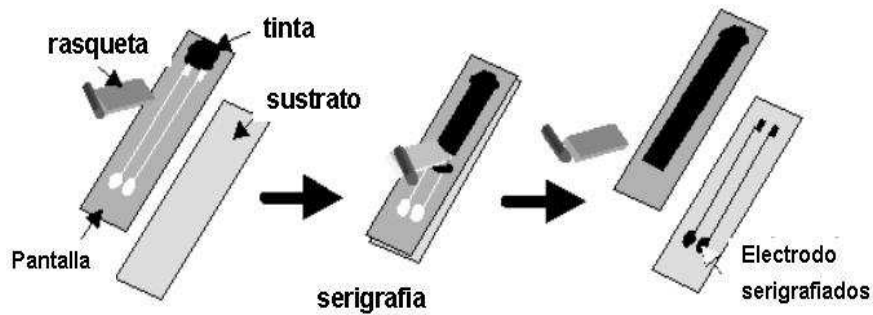


Fig. 49.- Obtención de un electrodo mediante técnicas serigráficas.

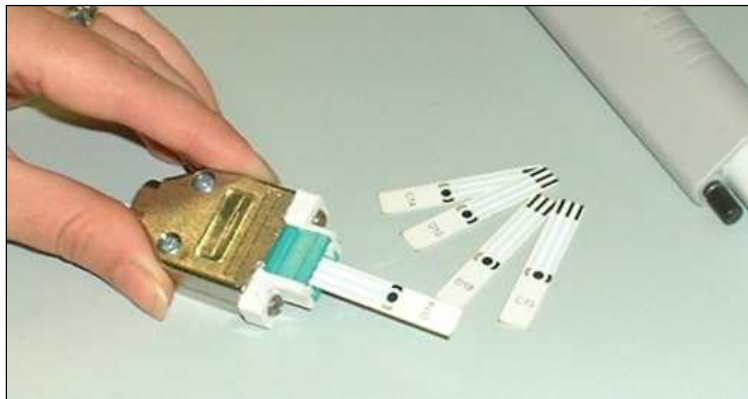


Fig. 50.- Ejemplos de electrodos.

En el proceso serigráfico hay que tener en cuenta multitud de variables, entre las más importantes:

- **Pantalla:** tipo de marco, tipo de tela, emulsión fotosensible y espesor final (Fig. 51). La elección de la tela es fundamental ya que dependiendo del diámetro del hilo y del número de hilos por área mayor o menor precisión acompañada de una menor o mayor cantidad de tinta depositada. El procesado de las pantallas consiste primero en el entelado del marco por estiramiento y encolado. A continuación se coloca el film fotosensible sobre la tela y mediante un proceso fotográfico se transfiere el patrón al film. El resultado final permite el paso de las tintas solo en aquellas áreas que no han sido bloqueadas por el film fotosensible.

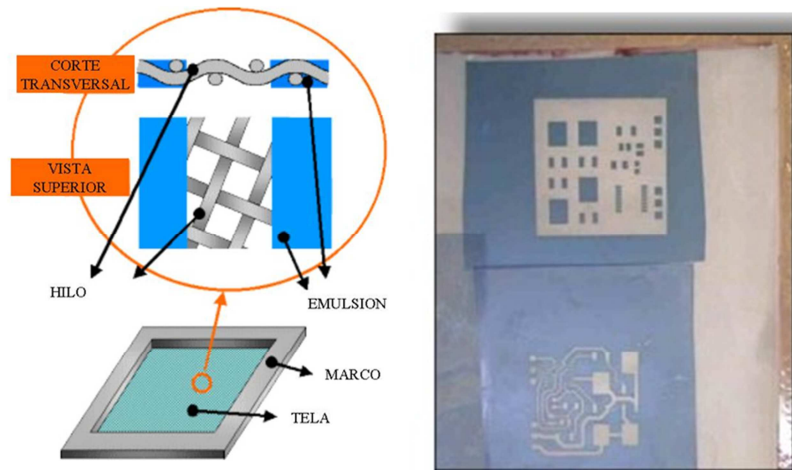


Fig. 51.- Pantalla con la tela y el film protector.

- **Serigrafía:** es el propio proceso llevado a cabo por una máquina que consta fundamentalmente de un apoyo para la pantalla y una rasqueta que hace presión sobre la pantalla para forzar el paso de la tinta por aquellos lugares que no han quedado bloqueados durante el proceso fotográfico. En este proceso hay que tener en cuenta la dureza de la rasqueta, la velocidad de pasada, la presión de pasada, la distancia entre pantalla y sustrato. En la Fig. 52 se muestra el equipo utilizado en este proyecto.



Fig. 52.- Equipo de serigrafía de gran precisión. Aurel 900.

- **Tintas:** Por último quedaría por considerar las tintas. En el campo de la electrónica aplicada hay centenares de tipos de tintas, básicamente se dividen o por su temperatura de curado/quemado entre de alta y baja temperatura o por su división por características eléctricas: conductoras, dieléctricas y resistivas. Existen muchas más variedades, pero las que caben destacar aquí son las recientemente creadas tintas poliméricas orgánicas entre las que se encuentra el PEDOT:PSS. Las características de

las tintas con respecto al proceso serigráfico tienen que ver con sus propiedades reológicas y tixotrópicas, es decir del comportamiento de su viscosidad frente a tensiones.

### 8.3 PEDOT: PSS para serigrafía.

Heraeus trabaja con mayor variedad de formatos que Gwent. Para trabajar en procesos serigráficos Heraeus ofrece el **CLEVIOS S**, mientras que Gwent solo ofrece su tinta **C2100629D1**.

Heraeus aconseja un agitación de producto antes de su utilización de ½ a 1 hora entre 1000 y 2000 rpm. Para líneas de trabajo mayores de 100 µm, que será el caso de entre trabajo, aconseja una tela de poliéster de 140 mesh/cm y un diámetro de hilo de 31 µm. Los sustratos que se pueden utilizar son plástico tipo PC, PET, PEN, vidrio o alúmina. En el caso de sustratos plásticos es necesario un tratamiento superficial de corona para propiciar la adhesión del PEDOT: PSS. En cuanto a la serigrafía aconseja una distancia entre pantalla y sustrato de 3mm, una rasqueta de dureza 75º shore, un ángulo de rasqueta de 70º, 1 bar de presión y una velocidad aproximada de 0.6 m/s.

El proceso de curado es el más crítico ya que la conductividad del PEDOT: PSS depende de este factor. La temperatura aconsejada es de 200ºC y 10 min pero esto va a depender del tipo de sustrato (Fig. 53). Gwent con respecto a su tinta **C2100629D1** tiene unas recomendaciones muy similares a Heraeus.

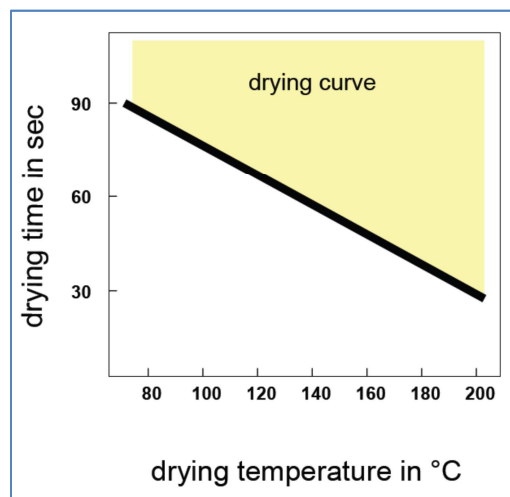


Fig. 53.- Rangos de temperatura de curado del Clevios S (Heraeus).



## 9 ANEXO III

### 9.1 Determinación de la capacidad antioxidante

La solución ABTS+ (A) se ha preparado diluyendo 78,4 mg en 10 mL de agua destilada. Por otro lado se ha diluido 26,4 mg de persulfato de potasio en 20 mL de agua destilada (B).

Para preparar la solución madre de trabajo (radical cromógeno ABTS<sup>2+</sup>) el reactivo A y el reactivo B se mezclaron a partes iguales y la mezcla se dejó reaccionar durante 12 h, en condiciones de seguridad y a temperatura ambiente. La solución madre solo se puede utilizar en las 4 h siguientes.

De la solución madre se preparó una solución diluida de ABTS para la cual se tomó 1 mL de solución madre de ABTS y se diluyó con 60 mL de etanol al 96%. Esta solución debería tener una lectura a 734 nm de  $1.1 \pm 0.02$ , se utiliza como blanco el metanol. La solución diluida se conservó en un frasco ámbar.

Para la cuantificación de la capacidad antioxidante se tomaron 150  $\mu$ L de la muestra (capacidad hidrofílica o lipofílica) y se adicionaron 2850  $\mu$ L de la solución de ABTS diluida. A la vez se corrió un blanco con 150  $\mu$ L de metanol o diclorometano (capacidad antioxidante lipofílica o hidrofílica respectivamente).