

**UNIVERSIDAD DE BURGOS
ESCUELA DE DOCTORADO**

TESIS DOCTORALES

TÍTULO: MULTIPURPOSE SPECTROELECTROCHEMISTRY: PAVING THE WAY FOR IN VIVO MEASUREMENTS
AUTOR: GAROZ RUIZ, JESÚS
PROGRAMA DE DOCTORADO: QUÍMICA AVANZADA
FECHA LECTURA: 31/03/2017
HORA: 11:30
CENTRO LECTURA: FACULTAD DE CIENCIAS. SALÓN DE ACTOS
DIRECTORES: ÁLVARO COLINA SANTAMARÍA –MARÍA ARÁNZAZU HERAS VIDAURRE
TRIBUNAL: JOSÉ MANUEL PINGARRÓN CARRAZÓN
JESÚS LÓPEZ PALACIOS
ENCARNACIÓN LÓRENZO ABAD
JESÚS ALBERTO ESCARPA MIGUEL
ALEIX GARCÍA GÜELL

RESUMEN: La espectroelectroquímica es una poderosa técnica que nos permite observar, simultáneamente, la evolución electroquímica y espectroscópica de un proceso de transferencia electrónica. Teniendo en cuenta este marco introductorio como base, y aprovechando la amplia trayectoria investigadora del grupo Análisis Instrumental de la Universidad de Burgos empleando esta técnica híbrida, se ha llevado a cabo la tesis doctoral titulada “Multipurpose Spectroelectrochemistry: Paving the Way for *In Vivo* Measurements”, realizada por Jesús Garoz Ruiz bajo la dirección de los doctores Aránzazu Heras Vidaurre y Álvaro Colina Santamaría.

En este trabajo se abordan nuevos retos para fabricar electrodos ópticamente transparentes, los cuales son requeridos hoy en día para infinidad de aplicaciones (pantallas, celdas solares...), y son muy útiles en espectroelectroquímica de absorción molecular UV–Visible. Con el objetivo de superar los inconvenientes que presentan los materiales comúnmente empleados con estos fines, se han desarrollado diferentes metodologías para obtener películas homogéneas basadas en diferentes nanomateriales de carbono que pueden ser transferidas a variados soportes. Debido a sus óptimas propiedades eléctricas y ópticas, los nanotubos de carbono han sido los materiales más usados, los cuales poseen también unas excelentes características para ser empleados en electroanálisis.

Las múltiples ventajas de la espectroelectroquímica, una técnica que reúne lo mejor de la electroquímica y la espectroscopía, han sido exprimidas al máximo para lograr nuevas metas en la mejora y acoplamiento de técnicas ya existentes, así como en el estudio de mecanismos de reacción y en el análisis cuantitativo de sustancias de interés biológico. Todo ello se ha visto facilitado gracias a la novedosa utilización de fibras ópticas que permiten conducir de una manera sencilla la radiación electromagnética hasta y desde el electrodo. A modo de ejemplo, y con el objetivo de citar brevemente los avances realizados en la presente tesis doctoral desde el punto de vista del desarrollo de nuevos dispositivos, se ha fabricado una nueva celda para espectroelectroquímica bidimensional que permite obtener, y comprobar simultáneamente, el coeficiente de absorción molar de las sustancias electrogeneradas durante un experimento espectroelectroquímico. Así mismo, se ha fabricado una celda que permite estudiar simultáneamente, y por primera vez, diferentes procesos electroquímicos con espectroscopia Raman y UV-Visible al mismo tiempo.

Los electrodos y dispositivos fabricados se han utilizado para estudiar los mecanismos de reacción de diferentes compuestos de interés biológico tales como contaminantes, neurotransmisores y vitaminas. Además, se ha logrado realizar el análisis cuantitativo exhaustivo de estos sistemas utilizando herramientas quimiométricas univariantes y multivariantes. Por mencionar algunos hitos destacables empleando un nuevo sensor espectroelectroquímico de tamaño reducido y completamente móvil, cabe señalar la resolución de mezclas de catecol y dopamina, altamente complejas debido a que el solapamiento de las señales tanto electroquímicas como espectroscópicas es prácticamente total. Por otra parte, se ha desarrollado un método de seguimiento de la evolución del pH en la interfase electrodo-disolución durante una oxidación electroquímica basado en medidas espectroelectroquímicas. Por último, se ha realizado la determinación espectroelectroquímica directa e *in situ* de ácido ascórbico en una muestra real, en este caso en un pomelo, sin la necesidad de ningún tipo de tratamiento previo, consiguiendo, de este modo, una primera aproximación a los experimentos espectroelectroquímicos *in vivo*.

En resumen, el desarrollo de nuevos dispositivos y los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral abren perspectivas interesantes para la espectroelectroquímica en diferentes aplicaciones y campos de la investigación como es el del análisis cuantitativo *in vivo*.

Resumen de 150 palabras en Español

“Multipurpose Spectroelectrochemistry: Paving the Way for *In Vivo* Measurements” es el título de la tesis doctoral realizada por Jesús Garoz Ruiz bajo la dirección de los doctores Aránzazu Heras y Álvaro Colina. Este trabajo realizado en la Universidad de Burgos resuelve con óptimos resultados tres grandes retos dirigidos al estudio de compuestos de interés biológico, especialmente contaminantes, neurotransmisores y vitaminas. El primer reto está asociado a la fabricación de nuevos electrodos ópticamente transparentes de nanomateriales de carbono. El segundo se relaciona con el desarrollo de novedosos dispositivos espectroelectroquímicos basados en fibras ópticas que facilitan la realización de las medidas. Finalmente, el tercer reto conseguido consiste en la resolución cuantitativa de mezclas de sustancias cuyas señales muestran una elevadísima interferencia, en el seguimiento del pH durante un experimento espectroelectroquímico, y en la determinación de la concentración de ácido ascórbico directamente en un pomelo como primera aproximación a los experimentos *in vivo*.

Summary of 150 words in English

“Multipurpose Spectroelectrochemistry: Paving the Way for *In Vivo* Measurements” is the title of the doctoral thesis conducted by Jesús Garoz Ruiz under the direction of Drs. Aránzazu Heras and Álvaro Colina. This work, carried out at the Universidad de Burgos, addresses three main challenges to the study of compounds of biological interest, especially pollutants, neurotransmitters and vitamins, with optimal results. The first challenge is associated with the fabrication of new optically transparent electrodes of carbon nanomaterials. The second one is related to the development of novel spectroelectrochemical devices based on optical fibers that facilitate the performance of the experiments. Finally, the third goal achieved consists in the quantitative resolution of mixtures of substances whose signals show a high interference, in the monitoring of the pH

during a spectroelectrochemical experiment, and in the determination of the ascorbic acid concentration directly in a grapefruit as a first approximation to *in vivo* experiments.

Cinco Palabras Clave (Español)

Espectroelectroquímica, fibras ópticas, nanotubos de carbono, electrodos ópticamente transparentes, análisis cuantitativo.

Five Keywords (English)

Spectroelectrochemistry, optical fibers, carbon nanotubes, optically transparent electrodes, quantitative analysis.