

MI PEQUEÑA HISTORIA EN EL MUNDO DE LA CIENCIA

DANIEL MARTÍN YERGA

Department of Chemical Engineering, KTH Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden)

“There is plenty of room at the bottom”. No recuerdo cuando fue la primera vez que escuche la famosa frase pronunciada por Richard Feynman para referirse a la desconocida, por aquel entonces, nanotecnología, pero no me podía imaginar lo que implicaría en mi vida profesional. Desde que comencé mi carrera investigadora en 2011, he utilizado nanomateriales como herramientas para mejorar las propiedades de dispositivos electroanalíticos de bajo coste. La investigación que he realizado en este campo me ha llevado a la concesión en 2019 del Premio “Miguel Valcárcel” al mejor joven investigador en Química Analítica. Me gustaría que me acompañaran en este corto relato de la pequeña historia que ha desembocado en este, tan prestigioso, galardón.

Recuerdo muy bien mi etapa predoctoral ya que concluyó hace escasos tres años. Mi primer acercamiento a la investigación fue durante la preparación del Trabajo Fin de Máster en 2011 en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo. La Electroquímica me interesaba desde unos años atrás, y particularmente, su aplicación en análisis químico. Todo comenzó durante mis estudios de Licenciatura cuando un profesor de larga melena blanca nos ilustró apasionadamente como el electrón podía ser un reactivo de gran versatilidad, y las oportunidades que abrían esas reacciones de transferencia electrónica en el análisis cualitativo y cuantitativo. No fue de extrañar que durante la selección del Trabajo Fin de Máster, mi prioridad fuera uno titulado “Determinación de mercurio en agua con transductores electroquímicos nanoestructurados”, cuyo supervisor era el Profesor Agustín Costa, el mismo que inculcó en mí el interés por esta fascinante ciencia un par de años antes. Comencé a investigar en su laboratorio, el grupo de Inmuno electroanálisis, y con la inestimable ayuda de mis compañeros y co-supervisión de la Dra. Begoña González, los resultados no tardaron en llegar. En esta época ya comencé a utilizar nanomateriales. Descubrimos que al depositar nanopartículas de oro sobre la superficie de electrodos serigrafiados de carbono, la detección electroquímica de mercurio mejoraba de manera significativa gracias a un fenómeno denominado *underpotential deposition*. Este hecho posibilitaba la cuantificación de mercurio a niveles de partes por billón (ppb). Sin embargo, todavía no alcanzábamos a detectar niveles menores de los que permitía la legislación vigente en agua potable (1 ppb). Decidimos intentar asociar propiedades de diferentes nanomateriales que resultaran en un efecto sinérgico, y junto a las nanopartículas de oro, añadimos nanotubos de carbono, material conocido por

mejorar la transferencia electrónica y aumentar el área superficial. Esta idea nos permitió disminuir el límite de detección a valores por debajo de las ppb, con un análisis que llevaba sólo cinco minutos utilizando dispositivos analíticos miniaturizados, desechables y de bajo coste, propiedades inherentes de los electrodos serigrafiados (Figura 1). Este primer acercamiento a la investigación me permitió, además, desarrollar otras habilidades transversales, como la defensa pública del trabajo en un congreso especializado a nivel nacional o la posibilidad de publicar mi primer artículo en una revista internacional[1].

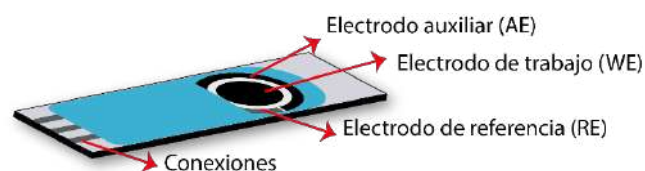


Figura 1. Esquema de un electrodo serigrafiado de carbono donde se integran en un dispositivo miniaturizado los tres electrodos necesarios para realizar una medida electroquímica.

Tras una primera experiencia positiva en el mundo de la investigación, decidí seguir jugando a ser científico, e involucrarme en un trabajo a más largo plazo en el mismo grupo de investigación, que desembocaría en mi Tesis Doctoral. El objetivo era la utilización de nanopartículas sintéticas como marca de detección en biosensores electroquímicos. Un biosensor se fundamenta en una reacción (bio)química de reconocimiento para cuantificar un analito de interés. Esta reacción (bio)química no se puede detectar de forma directa, necesitando, normalmente, la ayuda de un reactivo secundario con una especie indicadora (marca) para traducir la señal (bio)química en una señal medible. En muchos casos, la marca consiste en una enzima, que proporciona gran poder de amplificación por sus propiedades catalíticas, resultando en una detección muy sensible. Sin embargo, estas enzimas suelen tener un coste bastante elevado, solamente funcionan en condiciones muy específicas, y pueden tener baja estabilidad cuando se tienen que almacenar. Nuestro objetivo era evaluar la utilización de nanopartículas que reemplazaran a las enzimas como marca de detección para evitar esos problemas, y que además proporcionaran una buena sensibilidad analítica para su utilización en aplicaciones de diagnóstico clínico. Nos centramos en dos tipos de nanopartículas: *quantum dots* (QDs) y fosfato de titanio. Los QDs pueden estar compuestos por diferentes materiales, siendo los más conocidos los sulfuros y seleniuros de metales como Cd, Zn o Pb, entre otros. Estas nanopartículas presentan unas propiedades ópticas y

electrónicas muy interesantes, llegando a ser utilizadas para la mejora del rango de colores en pantallas de TV. Su gran versatilidad les permite ser utilizadas en bioanálisis tras su funcionalización con biomoléculas de interés. Su detección electroquímica es posible al estar compuestas por metales electroactivos, que se liberan a la disolución tras una digestión en medio ácido [2]. Desarrollamos una metodología que permitía realizar tanto la reacción de reconocimiento como la detección sobre la misma plataforma sólida, electrodos serigrafiados (Figura 2), utilizando solamente unos pocos microlitros de muestra. Esta metodología fue utilizada de forma satisfactoria para la detección de biomoléculas de interés como biotina [3] o marcadores de la enfermedad celíaca [4]. Hasta ese momento, la utilización de QDs en bioensayos electroquímicos solía conllevar el empleo de dos soportes independientes para llevar a cabo la reacción (bio)química por un lado, y la detección electroquímica por otro. De esta manera, conseguimos disminuir el volumen de muestra, el tiempo de análisis y su complejidad, acercando la posibilidad de utilizarse en dispositivos *Point-of-Care* para análisis descentralizado.

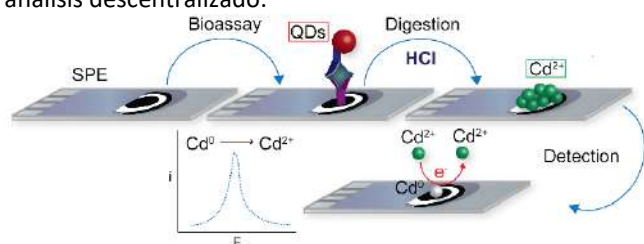


Figura 2. Esquema de la detección *in situ* de quantum dots utilizados como marca en un biosensor electroquímico integrado en electrodos serigrafiados.

Por otro lado, descubrimos nuevas propiedades superficiales de los QDs que podían ser explotadas mediante procesos electroquímicos. Observamos por primera vez que los QDs eran capaces de interactuar de manera selectiva con algunos metales. Por ejemplo, al electrodepositar plata en un electrodo de carbono en presencia de QDs, los primeros átomos de plata se depositan selectivamente en la superficie de las nanopartículas y no en el carbono. Visualizamos este proceso mediante microscopía electrónica de transmisión como se ilustra en la Figura 3, donde se observa un QD antes y después de la electrodeposición de plata.

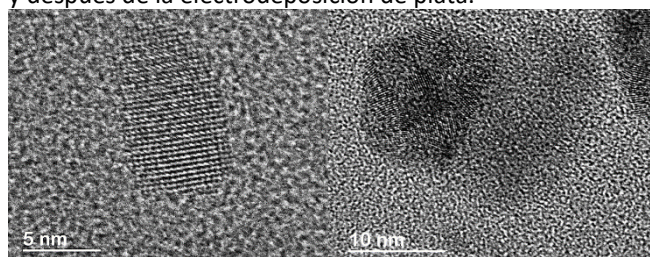


Figura 3. Imagen obtenida mediante microscopía electrónica de transmisión de un quantum dot antes (izquierda) y después (derecha) de la electrodeposición de plata. Imagen representada con permiso de la American Chemical Society.

De esta forma, identificamos un proceso de plata selectivo a los QDs, que permitió desarrollar un método de cuantificación de estas nanopartículas con gran sensibilidad [5], evitando la digestión ácida requerida con la metodología convencional. De forma análoga, también descubrimos una interacción muy interesante de especies de Cu(I) con la superficie de QDs. En ciertos medios como amoníaco, se pueden electro-generar *in situ* especies de Cu(I) tras reducir Cu(II), pero esas especies de Cu(I) se vuelven a oxidar rápidamente a Cu(II) en presencia de O<sub>2</sub>. Sin embargo, si se generan en presencia de QDs, el Cu(I) se estabiliza mediante una interacción con la superficie de la nanopartícula, manteniéndose más tiempo en este estado [6]. La cantidad de Cu(I) que se puede estabilizar depende de la cantidad de QDs disponibles, por lo que conseguimos desarrollar una metodología electroquímica para cuantificar QDs utilizando los procesos redox Cu(I)/Cu(II), llegando a límites de detección excepcionales (órdenes de magnitud menores que los descritos hasta la fecha) [7].

Por otro lado, también estábamos muy interesados en utilizar nanopartículas porosas en biosensores electroquímicos, donde pudiéramos introducir una gran cantidad de la especie indicadora para mejorar el límite de detección y con la posibilidad de introducir diferentes especies a la carta para habilitar la detección multianálito. Encontramos unos trabajos muy recientes en la literatura utilizando nanopartículas de fosfato de titanio, y empezamos a trabajar con este material en colaboración con el grupo del Profesor Francisco J. García Alonso, dedicado a la Química Inorgánica. Tuve la oportunidad de llevar a cabo tareas de síntesis química, trabajé por primera vez dentro de una *glovebox* y con una línea *Schlenk* para realizar los experimentos en atmósfera controlada, que sin duda me hicieron recordar la faceta de químico “cocinero” que nos enseñaron durante la carrera. Las nanopartículas de fosfato de titanio tienen un gran poder de intercambio catiónico, propiedad que les permite ser modificadas con metales electroactivos [8], proporcionarles propiedades electrocatalíticas [9], y abre la puerta a su detección electroquímica. Su funcionalización con biomoléculas nos permitió utilizarlas como marca de detección en biosensores electroquímicos [10], también para detección multianálito [11].

Aunque la utilización de dispositivos electroquímicos desechables como los electrodos serigrafiados tiene un carácter eminentemente práctico, la evaluación de la relaciones estructura-actividad de estos dispositivos puede ser muy interesante para su diseño inteligente con el objetivo de mejorar sus propiedades y extender sus aplicaciones. Con este fin, es necesario conocer como el material electrónico funciona a nivel (sub)microscópico y cuáles son los factores que determinan una actividad electroquímica superior. Tuve la posibilidad de investigar estas propiedades durante una estancia predoctoral en la Universidad de Warwick (Reino Unido). Allí, en el grupo del Profesor Patrick Unwin, utilicé una novedosa técnica con

gran resolución espacial, llamada *Scanning Electrochemical Cell Microscopy* (SECCM), que permitía estudiar la actividad electroquímica de materiales en la micro- y nanoescala. En combinación con la determinación de la estructura del material en las mismas zonas mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido y microscopía Raman, pudimos correlacionar la estructura del material con la actividad electroquímica (Figura 4). Conseguimos entender qué factores de la superficie de los electrodos serigrafados de carbono son determinantes para mejorar la actividad de algunas reacciones electroquímicas como la oxidación de dopamina o la reducción de especies de rutenio [12].

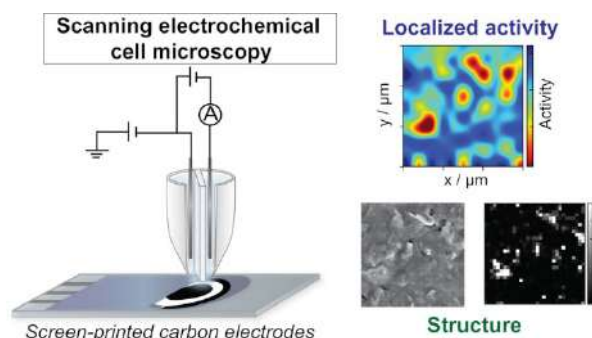


Figura 4. Esquema de la técnica SECCM y mapas de actividad electroquímica localizada junto a mapas estructurales de la superficie electroquímica en la misma zona. Imagen representada con permiso de la American Chemical Society.

El período predoctoral puede ser una etapa transitoria para alcanzar objetivos posteriores en tu carrera profesional. Para mí fue muchísimo más. Durante este tiempo me enamoré de la investigación científica de tal manera que decidí que iba a poner todo mi esfuerzo en conseguir dedicarme a esta profesión. Por fin, después de muchos años de vida, había decidido qué quería ser de mayor. Fue un período de gran crecimiento profesional y personal.

Después del doctorado, llegaba el momento de tomar una decisión: seguir en el mundo de la investigación académica y llevar a cabo una estancia posdoctoral, o probar suerte en la industria. Tuve la suerte de poder elegir y comencé a trabajar como Especialista de Aplicaciones en la empresa Dropsens, dónde pude continuar ligado a tareas de investigación, entre otras cosas. Fue un cambio natural, no solamente por la cercanía, sino porque durante todo el doctorado había trabajado con diferentes productos de la empresa, que conocía a la perfección. En esta etapa, tuve la oportunidad de aprender nuevas técnicas como la espectroquímica, que combina de manera simultánea la espectroscopía y la electroquímica. Me di cuenta enseguida de las posibilidades que esta técnica abría en aplicaciones analíticas. Uno de los puntos débiles de la electroquímica, es que no es muy selectiva *per se*, es decir, la identificación directa de las especies involucradas en una reacción electroquímica es difícil. Con la espectroelectroquímica se pueden estudiar estas reacciones electroquímicas de la misma forma, pero además la detección espectroscópica permite obtener cierta información estructural, facilitando la identificación de las especies involucradas. Muy

interesante es la espectroscopia Raman, que proporciona una huella dactilar de la molécula analizada. Sin embargo, es una técnica poco sensible, propiedad que puede mejorarse si se explota el efecto SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*). Este efecto se produce por una interacción múltiple entre la radiación láser utilizada, la molécula analizada y los plasmones superficiales que se generan en nanoestructuras metálicas cuando están siendo radiadas. El resultado es la amplificación de la señal Raman en varios órdenes de magnitud, que permite disminuir los límites de detección de manera substancial. Desarrollamos una metodología para generar, *in situ*, nanoestructuras plasmónicas utilizando electrodos serigrafados metálicos de diferentes materiales como plata [13] o cobre por una simple activación electroquímica. Esto abría la posibilidad de detectar especies electroactivas y no electroactivas con límites de detección inalcanzables mediante una medida electroquímica individual. Además, descubrimos que el tipo de electrolito utilizado durante la nanoactivación, permitía generar diferentes tipos de nanoestructuras plasmónicas y con diferente carga superficial, lo que controlaba, en cierto modo, la interacción con moléculas de diferente carga, amplificando esa interacción con la superficie y su detección [14,15]. Trabajamos también con espectroelectroquímica de luminiscencia, con gran potencial en la caracterización de especies electroluminiscentes y en análisis químico. Por ejemplo, la detección electroquímica de iones cloruro es bastante difícil utilizando solamente electrodos de carbono, ya que su oxidación ocurre muy cerca de la oxidación del carbono o, incluso, del agua. Por otro lado, no presenta propiedades ópticas muy destacadas que pudieran ser utilizadas para su detección. Sin embargo, descubrimos que si monitorizamos el *quenching* de la fluorescencia de la rodamina 6G mediante el  $\text{Cl}_2$  que se genera tras la electrooxidación del  $\text{Cl}^-$ , podemos llegar a detectar indirectamente la concentración inicial de  $\text{Cl}^-$  en disolución (Figura 5) [16]. Este ejemplo demuestra la capacidad de la espectroelectroquímica en resolver problemas analíticos complejos de forma muy elegante.

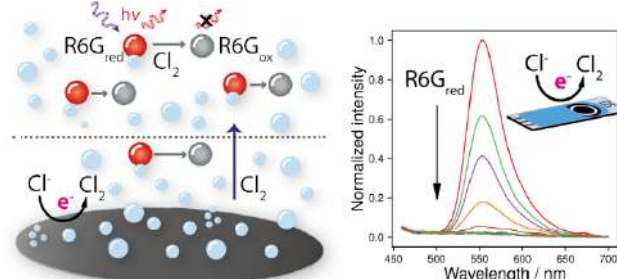


Figura 5. Esquema del fundamento de detección de cloruro mediante espectroelectroquímica de luminiscencia monitorizando el cambio de la fluorescencia de la rodamina 6G. Imagen representada con permiso de la American Chemical Society.

Después de un período muy enriquecedor en investigación industrial, decidí volver a la investigación académica e intentar hacer carrera en este ámbito. Me trasladé a Estocolmo para trabajar como investigador posdoctoral en el KTH (*Royal Institute of Technology*, en inglés), dónde

además de poder disfrutar de la nieve, podía comenzar a trabajar en un campo por el que tenía mucho interés, la generación de energía limpia y sostenible. Intentaría aportar mi pequeño grano de arena a la transición energética y la lucha contra el cambio climático. La electroquímica está jugando y jugará un papel muy importante en este aspecto, por lo que toda la experiencia que había adquirido anteriormente sería de gran ayuda en este nuevo desafío. Además, Suecia es un lugar muy atractivo para trabajar en el campo de la sostenibilidad y energía limpia. El objetivo de mi trabajo actual es la generación de  $H_2$  limpio mediante electrolisis (Figura 6), llevando a cabo la oxidación de productos derivados de la biomasa de bajo valor añadido, provenientes de la industria papelera o bio-refinerías.

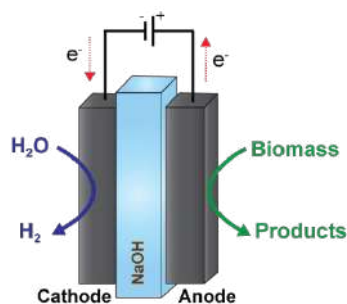


Figura 6. Esquema de una celda de electrolisis para generación de  $H_2$ . En el ánodo se produce la oxidación de biomasa, mientras que en el cátodo se genera  $H_2$  mediante reducción de agua.

Aunque este trabajo no conlleva desarrollos novedosos en métodos analíticos, sigo utilizando o aprendiendo nuevas técnicas analíticas para la caracterización de los materiales utilizados como catalizadores o los productos generados en las reacciones, por lo que la Química Analítica todavía juega un papel muy importante en mi investigación en este campo. En este sentido, la ayuda de las diferentes ramas de la Química ha sido fundamental en toda la investigación que he realizado hasta el momento, de gran carácter multidisciplinar. Las Químicas Analítica, Física, Bioquímica, Inorgánica, Orgánica y Computacional se han entrecruzado constantemente para conseguir resolver los problemas a los que nos hemos enfrentado. Estoy seguro que sin alguna de estas disciplinas, el resultado de mi trabajo no hubiera sido el mismo. Por eso, este premio en Química Analítica es también un homenaje a la colaboración multidisciplinar, que seguro será esencial para resolver diferentes problemas sociales de forma más eficiente e innovadora.

#### Agradecimientos

Me gustaría agradecer a la SEQA por la concesión de este premio, y por su gran labor en la defensa de la Química Analítica. Es, también, un honor llevar el nombre del Profesor Miguel Valcárcel en mi currículum. Le agradezco todo el conocimiento que nos ha regalado durante una carrera tan fructífera, y por su indudable trascendencia en el desarrollo de la Química Analítica en nuestro país.

Por otro lado, si se dan cuenta he intentado escribir gran parte de este artículo en segunda persona del plural,

aunque este premio haya sido a título individual. Está claro que no podría haber llegado hasta aquí sin toda la ayuda que he tenido durante mi carrera investigadora. Como imaginan, en nueve años de carrera investigadora, son muchas las personas que han jugado un papel importante en mi trabajo. Debo agradecer a todos ellos, pero especialmente a mi director de Tesis, el Profesor Agustín Costa. Hace exactamente nueve años cuando me abrió las puertas de su laboratorio por primera vez. Desde ese momento, nunca las cerró. Me dio todas las herramientas y facilidades para que fuera desarrollando mis habilidades y me ayudó a crecer científicamente. Gracias Agustín.

Por último, me gustaría dedicar este premio a Marta, por ser un pilar fundamental en mi vida.

#### Referencias

- [1] D. Martín-Yerga, M.B. González-García, A. Costa-García, *Sensors Actuators B Chem.* 165 (2012) 143–150.
- [2] D. Martín-Yerga, D. Bouzas-Ramos, M. Menéndez-Miranda, A.R.M. Bustos, J.R. Encinar, J.M. Costa-Fernández, A. Sanz-Medel, A. Costa-García, *Electrochim. Acta* 166 (2015) 100–106.
- [3] D. Martín-Yerga, M.B. González-García, A. Costa-García, *Sensors Actuators, B Chem.* 182 (2013) 184–189.
- [4] D. Martín-Yerga, M.B. González-García, A. Costa-García, *Talanta* 130 (2014) 598–602.
- [5] D. Martín-Yerga, E.C. Rama, A. Costa-García, *Anal. Chem.* 88 (2016) 3739–3746.
- [6] D. Martín-Yerga, A. Costa-García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 5018–5027.
- [7] D. Martín-Yerga, A. Costa-García, *Electrochem. Commun.* 74 (2017) 53–56.
- [8] J. Carrasco-Rodríguez, D. Martín-Yerga, L. Garrido, A. Costa-García, F.J. García Alonso, *Dalt. Trans.* 46 (2017) 7061–7073.
- [9] D. Martín-Yerga, J. Carrasco-Rodríguez, J.L.G. Fierro, F.J. García Alonso, A. Costa-García, *Electrochim. Acta* 229 (2017) 102–111.
- [10] D. Martín-Yerga, J. Carrasco-Rodríguez, F.J. García Alonso, A. Costa-García, *Anal. Methods* 9 (2017) 3983–3991.
- [11] J. Carrasco-Rodríguez, F.J. García Alonso, A. Costa-García, D. Martín-Yerga, *Electrochem. Commun.* 83 (2017) 1–5.
- [12] D. Martín-Yerga, A. Costa-García, P.R. Unwin, *ACS Sensors* 4 (2019) 2173–2180.
- [13] D. Martín-Yerga, A. Pérez-Junquera, M.B. González-García, J. V. Perales-Rondon, A. Heras, A. Colina, D. Hernández-Santos, P. Fanjul-Bolado, *Electrochim. Acta* 264 (2018) 183–190.
- [14] D. Martín-Yerga, A. Pérez-Junquera, M.B. González-García, D. Hernández-Santos, P. Fanjul-Bolado, *Chem. Commun.* 54 (2018) 5748–5751.
- [15] J. V. Perales-Rondon, S. Hernandez, D. Martin-Yerga, P. Fanjul-Bolado, A. Heras, A. Colina, *Electrochim. Acta* 282 (2018).
- [16] D. Martín-Yerga, A. Pérez-Junquera, M.B. González-García, D. Hernández-Santos, P. Fanjul-Bolado, *Anal. Chem.* 90 (2018) 7442–7449.