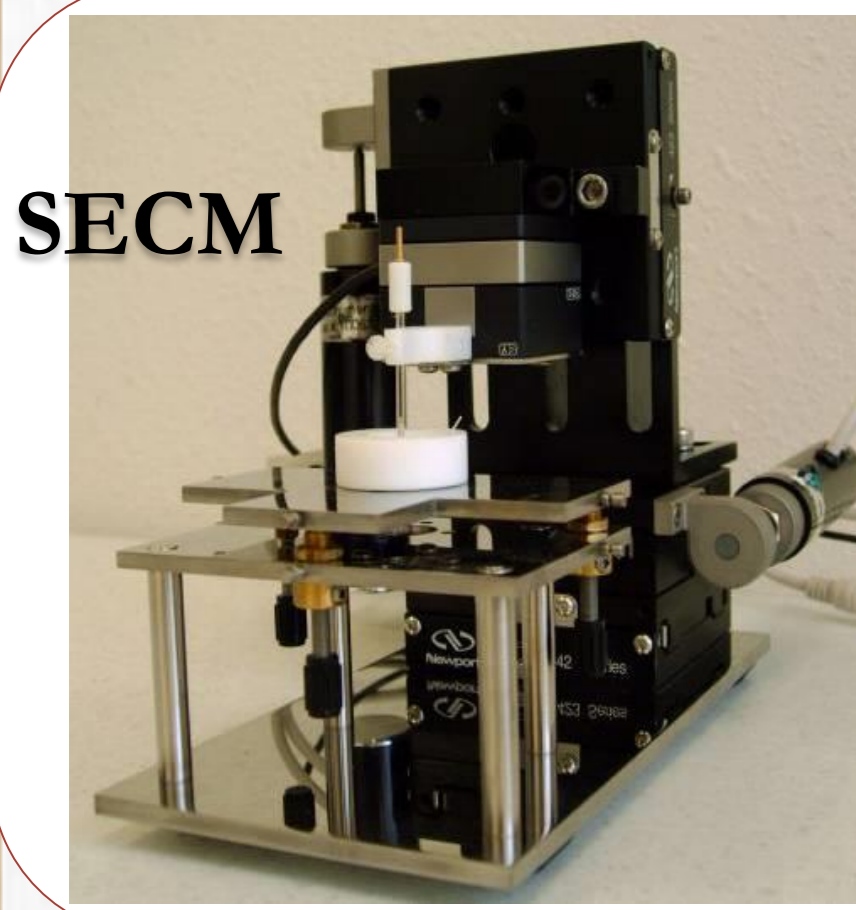
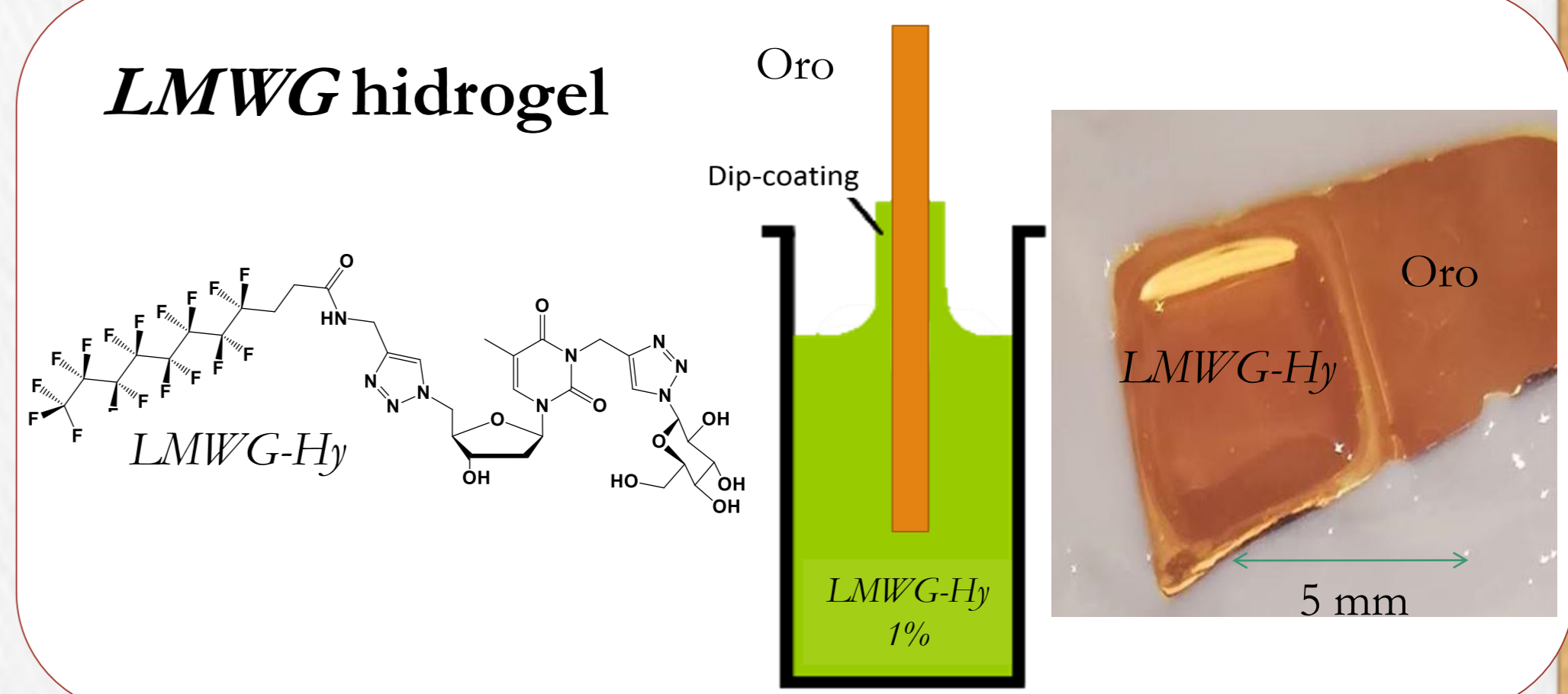
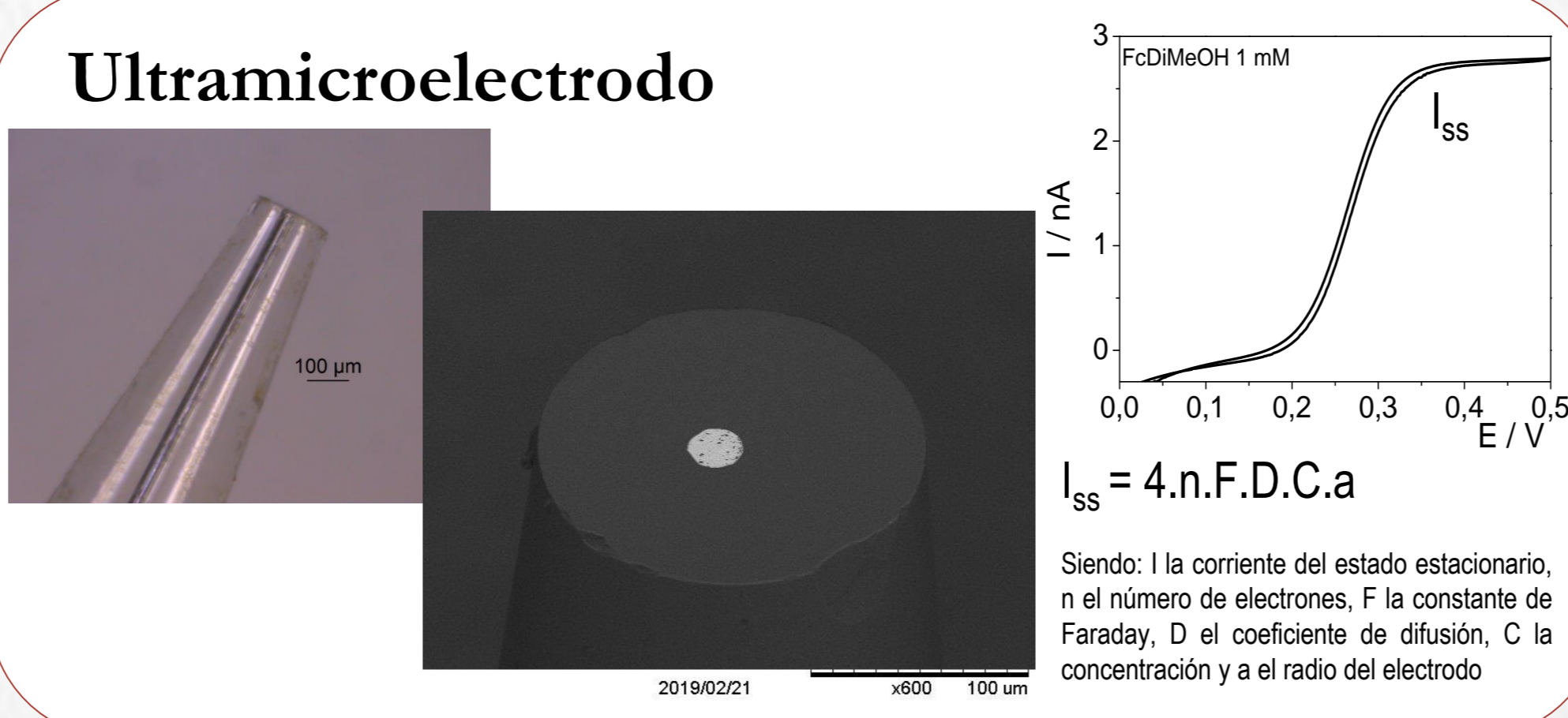


El control de la interfaz entre los tejidos biológicos y los electrodos sigue siendo un gran desafío para el desarrollo de dispositivos implantables. Los hidrogeles se han estudiado ampliamente en el contexto biomédico. Los gelificantes de bajo peso molecular (*LMWG* por sus siglas en inglés) son una clase particular de compuestos formadores de gel que están emergiendo como nuevos materiales compatibles con entornos biológicos. El objetivo de este trabajo es la caracterización de superficies de oro (Au) recubiertas con un hidrogel a base de *LMWG* (*LMWG-Hy*) mediante Microscopía Electroquímica de barrido (SECM por sus siglas en inglés). SECM es una técnica electroquímica *in situ* capaz de adaptarse bien para la obtención de imágenes y el estudio de materiales blandos. Con respecto a materiales permeables, SECM puede revelar el transporte de iones a través de una membrana nanoporosa y cuantificar los sitios activos en una interfaz. Las superficies de los electrodos recubiertas con el hidrogel *LMWG-Hy* presentan nuevas propiedades interesantes, especialmente con respecto al transporte de masa y la cinética de transferencia de carga. Estas propiedades dependerán del método utilizado para depositar el gel, su espesor, su densidad, etc ... Para estudiar estos fenómenos el SECM es una herramienta complementaria perfecta.



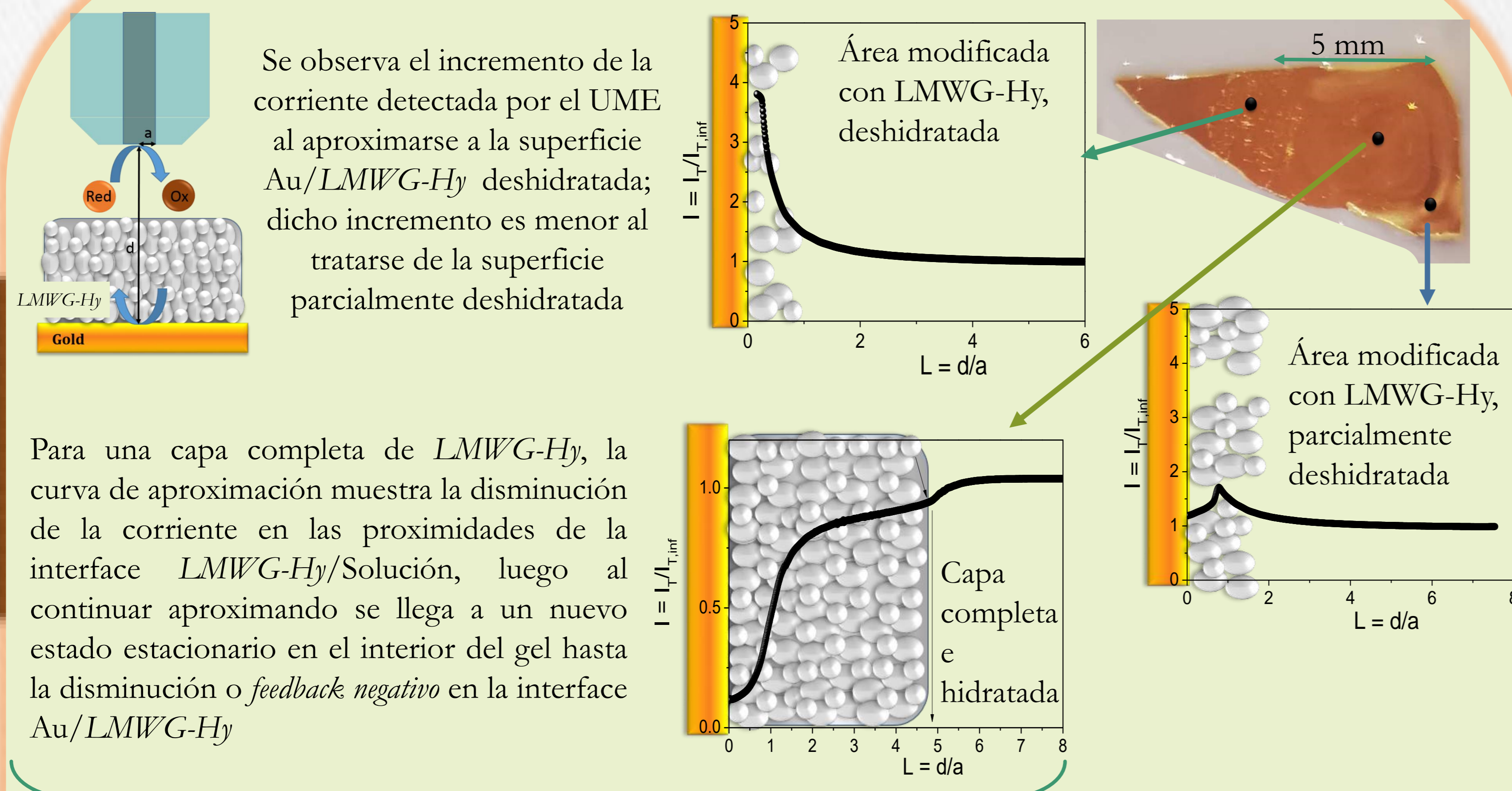
SECM

Celda de 3 electrodos:  
WE: Pt UME; CE: alambre de Pt;  
RE: Ag/AgCl/KCl 0.3 M  
  
Solución electrolítica: KNO<sub>3</sub> 0.1 M  
Mediador redox:  
FcDiMeOH 1 mM



## RESULTADOS

### SECM operando en modo retroalimentación o *Feedback mode*



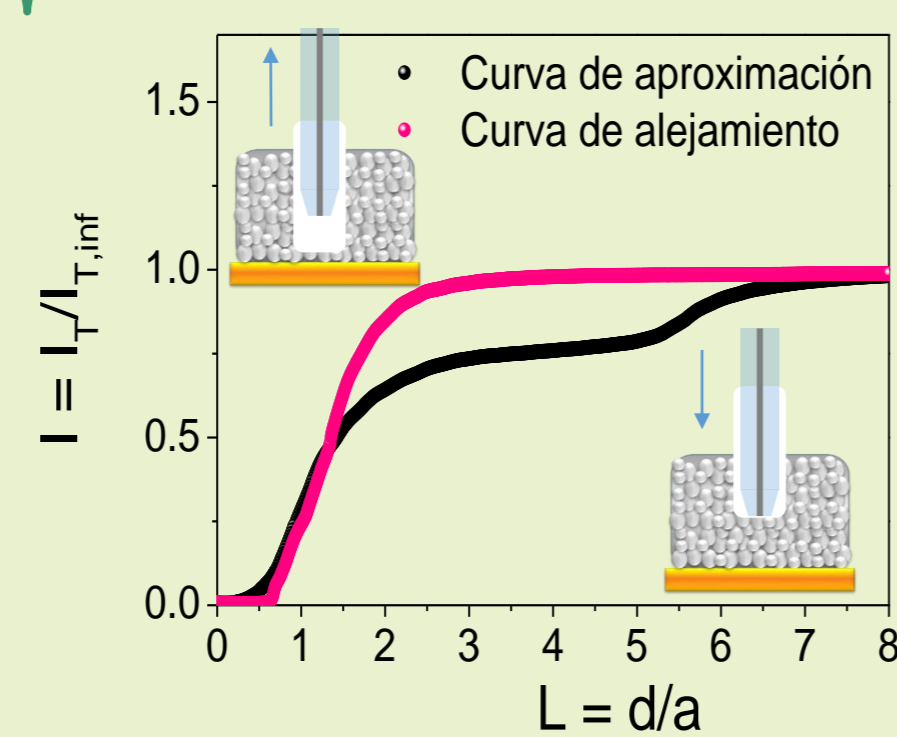
Se observa el incremento de la corriente detectada por el UME al aproximarse a la superficie Au/*LMWG-Hy* deshidratada; dicho incremento es menor al tratarse de la superficie parcialmente deshidratada

Área modificada con *LMWG-Hy*, deshidratada

Área modificada con *LMWG-Hy*, parcialmente deshidratada

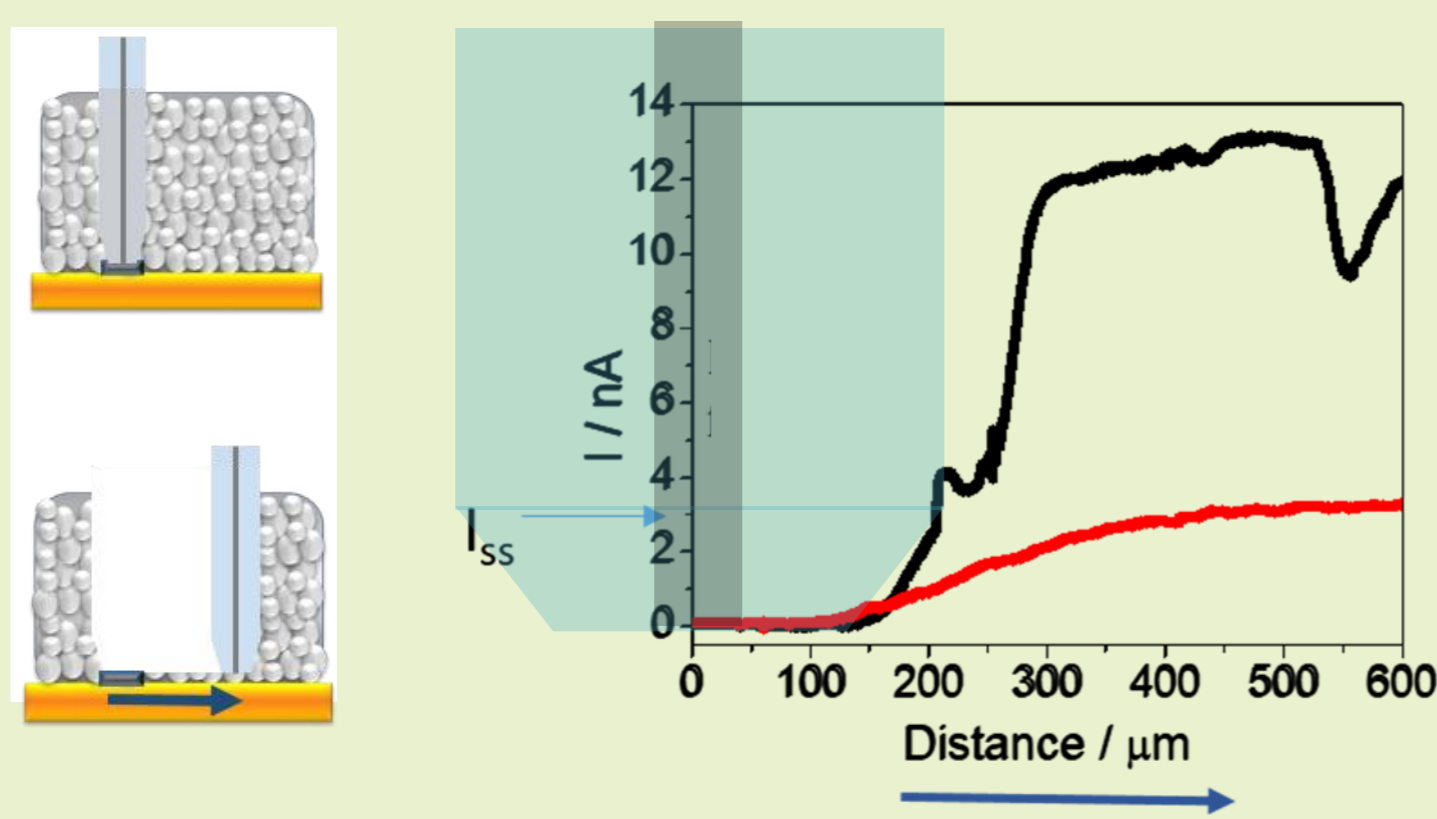
Para una capa completa de *LMWG-Hy*, la curva de aproximación muestra la disminución de la corriente en las proximidades de la interface *LMWG-Hy*/Solución, luego al continuar aproximando se llega a un nuevo estado estacionario en el interior del gel hasta la disminución o *feedback negativo* en la interface Au/*LMWG-Hy*

Curvas de aproximación y alejamiento



Se observó la modificación de la capa de gel luego de la primera aproximación, presentando diferencias con la curva obtenida al alejar el UME de la superficie

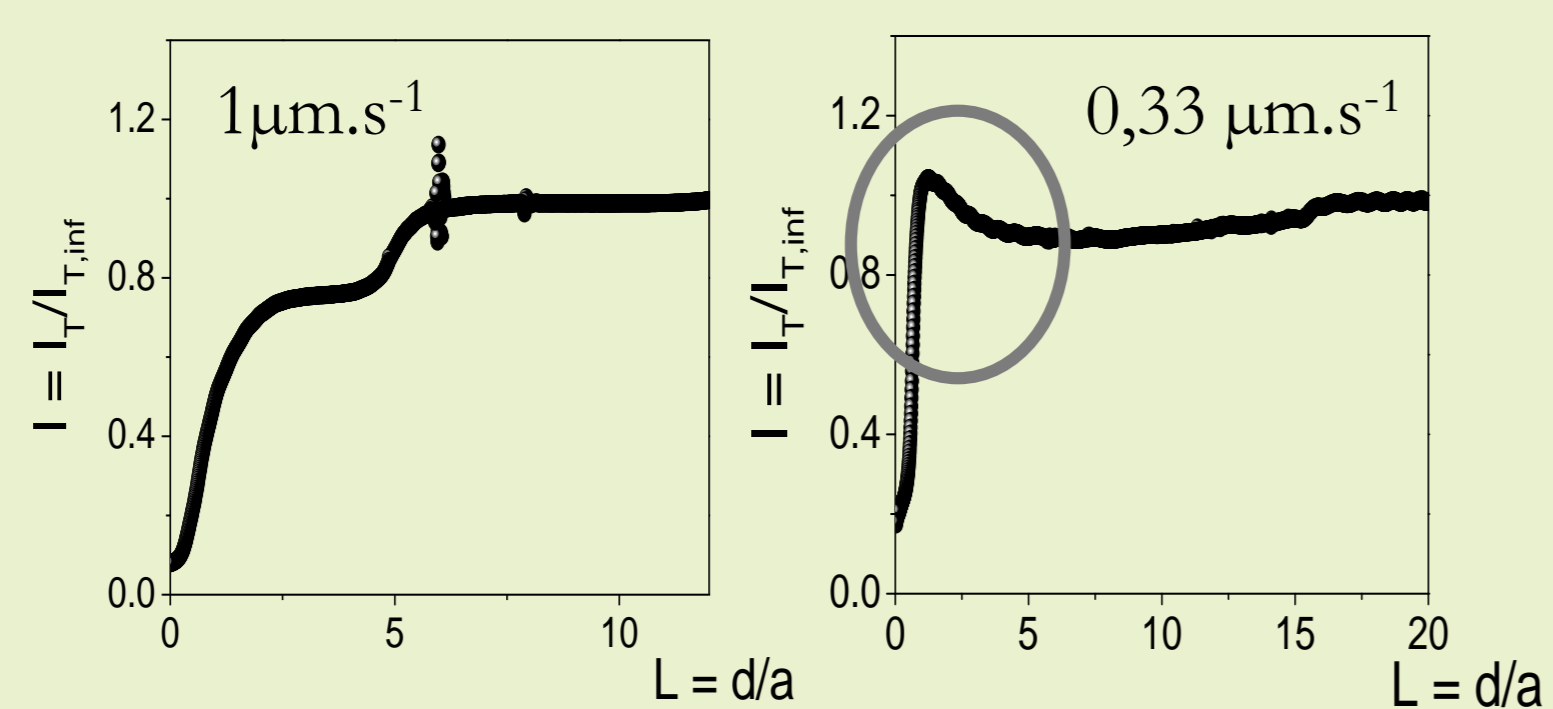
Curvas de aproximación y movimiento en X



El movimiento en la dirección X reveló la presencia de una capa compacta de *LMWG-Hy* con el mismo diámetro que el UME. Lejos de esta capa, se favorece la difusión desde el sustrato hacia la superficie del UME de la especie reducida de FcDiMeOH, presentando un incremento de la corriente o *feedback positivo*

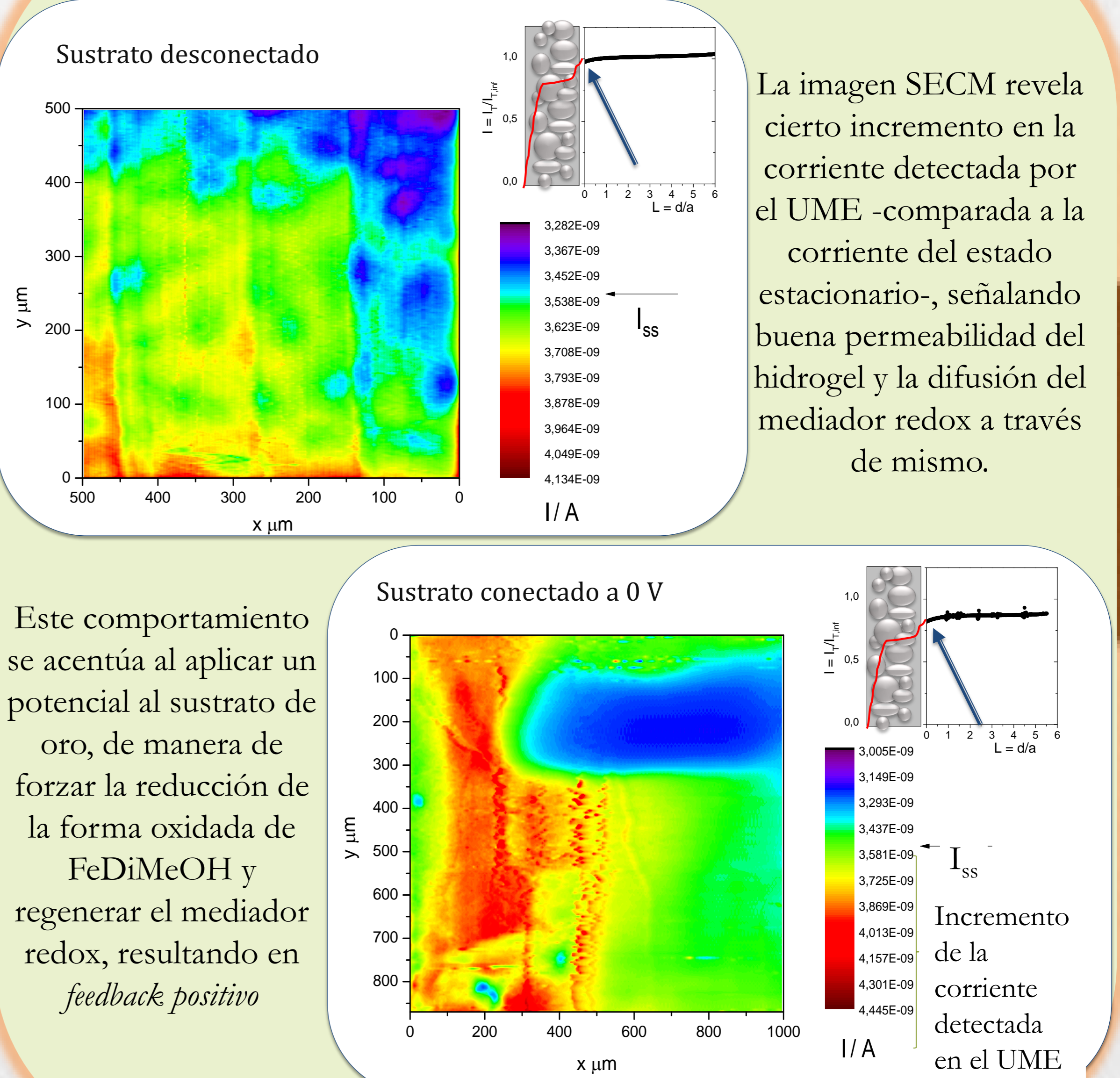
La aproximación del UME a la interface Au/*LMWG-Hy* induce la formación de una capa compacta de gel que bloquea la difusión de FcDiMeOH hacia la superficie del UME

Cambios en la velocidad de aproximación



Estos resultados preliminares muestran que la disminución en la velocidad de aproximación de 1 µm.s<sup>-1</sup> a 0,33 µm.s<sup>-1</sup> lleva a un pequeño incremento en la corriente cerca de la interface Au/*LMWG-Hy* pero se mantiene la formación de la capa compacta de hidrogel que induce *feedback negativo* y bloquea la superficie del electrodo

### Imágenes SECM



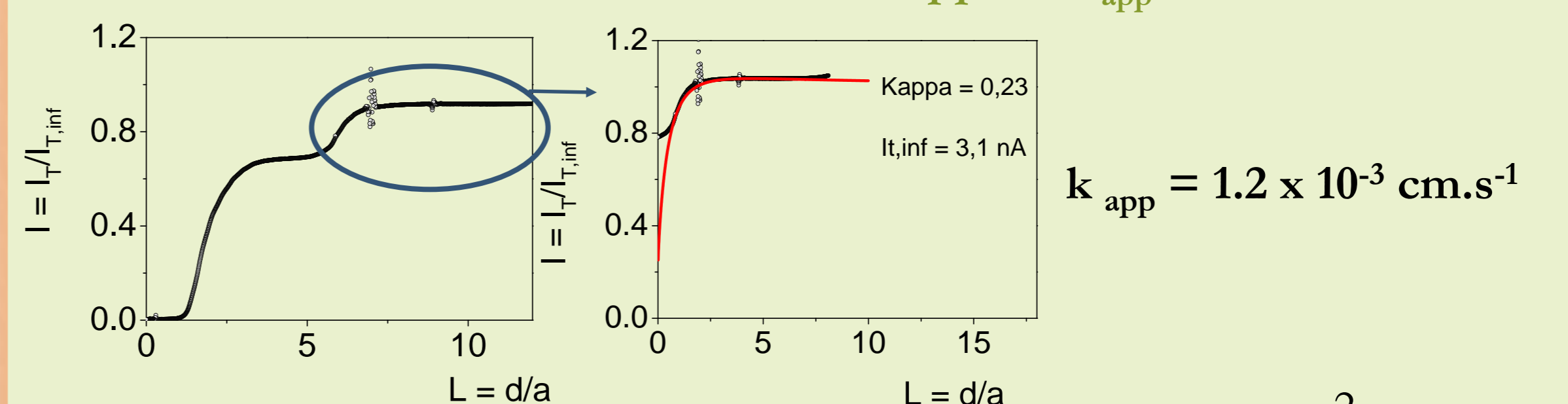
La imagen SECM revela cierto incremento en la corriente detectada por el UME -comparada a la corriente del estado estacionario-, señalando buena permeabilidad del hidrogel y la difusión del mediador redox a través de mismo.

Este comportamiento se acentúa al aplicar un potencial al sustrato de oro, de manera de forzar la reducción de la forma oxidada de FcDiMeOH y regenerar el mediador redox, resultando en *feedback positivo*

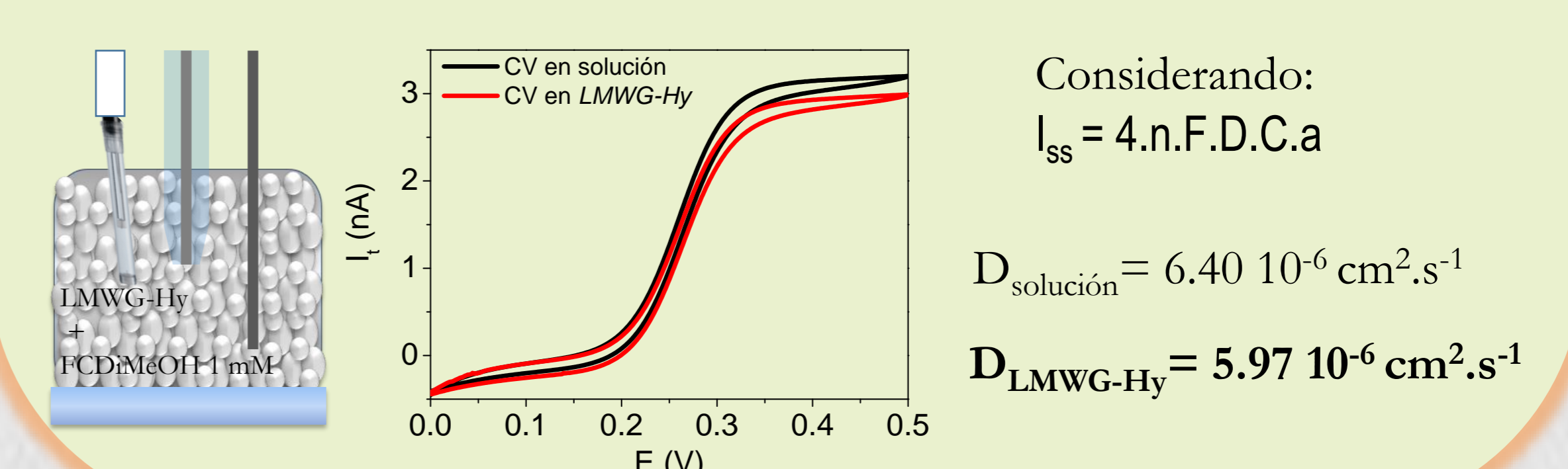
### Determinación de la constante de velocidad de transferencia electrónica (*k<sub>app</sub>*) de FcDiMeOH en *LMWG-Hy*/Au

La forma de la curva de aproximación depende de la constante de transferencia electrónica *k<sub>app</sub>*. Mediante el ajuste de las curvas utilizando expresiones analíticas aproximadas que consideran la geometría del UME, es posible obtener el parámetro adimensional Kappa

$$Kappa = k_{app} \cdot a/D$$



### Determinación del coeficiente de difusión de FcDiMeOH en *LMWG-Hy*



Considerando:  
 $I_{ss} = 4 \text{ n.F.D.C.a}$

$$D_{\text{solución}} = 6.40 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{LMWG-Hy}} = 5.97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

## CONCLUSIONES

Las curvas de aproximación obtenidas, usando la sonda redox FcDiMeOH reflejaron las condiciones del hidrogel, diferenciándose entre regiones parcialmente cubiertas y películas completas, presentando estas últimas un comportamiento ligeramente bloqueante. El ajuste de las mismas permitió obtener la constante de velocidad de transferencia electrónica de FcDiMeOH en *LMWG-Hy*/Au, siendo  $k_{app} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Se determinó el coeficiente de difusión del mismo dentro de *LMWG-Hy* siendo:  $5.97 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Las imágenes SECM reflejaron buena difusión de FcDiMeOH a través de *LMWG-Hy*/Au. SECM resulto una técnica apropiada para caracterizar este tipo de recubrimiento.

## Agradecimientos

Este proyecto es financiado por LabEx AMADEus (ANR-10-LABX-42) junto con IdEx Bordeaux (ARN-10-IDEX-03-02), gestionado por la Agence Nationale de la Recherche.