

20. Química

Nuevo sensor amperométrico de H₂O₂ basado en la espinela ternaria FeCo₂O₄ decorado con Óxido de Grafeno Reducido

T.P. Brito^{1,2,3}, S. Bollo¹, D. Ruiz-León²

tania.brito@usach.cl, sbollo@ciq.uchile.cl, domingo.ruiz@usach.cl

¹CiPRex, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.

²Facultad de Química y Biología.

³Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería.

Universidad de Santiago de Chile

Resumen

En este trabajo se propone un nuevo sensor de H₂O₂ basado en electrodos de carbón vítreo (ECV) modificados con partículas de cobaltitas de hierro (FeCo₂O₄) decoradas con óxido de grafeno reducido (OGr). La síntesis se llevó a cabo a partir del método hidrotermal *in situ*, obteniendo así el composito FCO/OGr de proporción 7:3 respectivamente. Se caracterizó el composito por medio de difracción de rayos X, comprobando así la pureza del compuesto, y a partir de la ecuación de Debye-Scherrer se determinó el tamaño de cristal de 80.7nm. Por primera vez se demuestra la actividad catalítica frente a la electrodetección de H₂O₂ de esta espinela ternaria decorada con OGr, a partir del análisis amperométrico a potencial 0.2V, se alcanzó un límite de detección y de cuantificación de 0.03733 μM y 0.1131 μM respectivamente, y una sensibilidad de 0.1369 ± 0.0064 μAμM⁻¹, los cuales en comparación con los resultados obtenidos en literatura, se obtuvo una mayor sensibilidad, además de menores límites de detección y cuantificación con este nuevo sensor.

Palabras clave: Sensor no enzimático, Cobaltita de hierro, Óxido de Grafeno reducido, peróxido de hidrógeno.

Introducción

En la actualidad, los grandes avances en el desarrollo de tecnologías en ciencia de los materiales han permitido la obtención de nuevos sensores para una amplia gama de analitos. En la búsqueda de nuevos sensores, cada vez existe más interés en las nanopartículas de óxido de hierro, donde la ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) con estructura espinela, es de especial interés debido a su gran estabilidad, alta resistencia eléctrica intrínseca, fácil método de síntesis, además de presentar efecto sinérgico que surgen de la interacción electrónica de los componentes [1].

Se ha reportado que el rendimiento electroquímico de estos óxidos metálicos mejora significativamente mediante el anclaje con materiales basados en carbono como grafeno, por lo que últimamente estos materiales han atraído un creciente interés en la construcción de sensores y biosensores presentando, buena biocompatibilidad, baja toxicidad, y alta capacidad de adsorción, además en escala nanométrica presentan una gran área superficial y baja resistencia a la transferencia de masa, presentando buenas respuestas hacia la detección de H_2O_2 [2][3][4], reducción de oxígeno[5] y fármacos[6].

La detección analítica del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es de suma importancia en diferentes áreas de estudio, tales como la alimenticia, clínica, industrial y ambiental, debido a sus propiedades antioxidantes, control microbiano y agente blanqueador [7]. Además es un subproducto en las reacciones catalizadas por glucosa oxidasa y colesterol oxidasa [8]. Por otro lado, diferentes estudios han demostrado que altos niveles de peróxido de hidrógeno en biofluidos pueden estimular el cáncer, el estrés oxidativo, la aterosclerosis, la enfermedad de Parkinson y el daño al ADN [9].

La Cobaltita de hierro (FeCo_2O_4) es isoestructural a la ferrita de cobalto, sin embargo su uso en la fabricación de sensores y biosensores no existe, siendo interesante el estudio de este óxido en este campo.

Objetivos

- 1) Sintetizar y caracterizar el compuesto $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{OGr}$
- 2) Determinar sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación del sensor amperométrico para la electrodetección de peróxido de hidrógeno.

Materiales y Métodos

1. Materiales

Todos los reactivos son de grado analítico. Nitrato de hierro (Merk), nitrato de cobalto

(Merk), peróxido de hidrógeno (Merck, 30%).

Se obtuvo óxido de grafeno reducido (OGr) de Graphenea®. El Nafion® se adquirió de Sigma Aldrich. Se usó una solución de NaOH 0,01 M como electrolito de soporte. Todas las soluciones electroquímicas se prepararon con agua ultrapura ($\rho = 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) de un sistema Millipore-Milli-Q.

2. Modificación del electrodo

Se dispersó 1 mg de material compuesto en una solución de 1 ml de Nafion (al 2% en etanol) y se sonicó con isopropanol durante 1 hora. Antes de la modificación de la superficie, cada electrodo de carbón vítreo (EGV) se pulió con suspensiones de alúmina de 0,3 y 0,05 μm durante 1 minuto. La inmovilización del material compuesto se realizó por moldeo con gota de 7 μL de la dispersión sobre el ECV, seguido de secado de la dispersión en la ECV durante 15 min a 50 ° C. El electrodo modificado resultante fue referenciado como FCO / OGR

3. Medidas electroquímicas

Las medidas electroquímicas se realizaron en un instrumento CHI. Se usó una celda de tres electrodos con un Ag / AgCl, 3 M KCl (Instrumento CH) y un cable de platino como electrodos de referencia y auxiliares, respectivamente. El electrodo de trabajo era un electrodo de carbono vítreo (ECV,

CH Instrument) modificado con los compuestos.

4. Síntesis del compuesto cobaltita de hierro/ óxido de Grafeno reducido

Se utilizaron nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como precursores de hierro y cobalto, respectivamente, se mantuvo una relación molar Co: Fe de 2: 1 para la síntesis hidrotermal de CoFe_2O_4 . Ambas sales se disolvieron en agua destilada para formar dos soluciones homogéneas. La solución $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se añadió lentamente a la solución de nitrato de hierro. Por otro lado, se dispersó óxido de grafeno reducido (rGO) en etanol anhidro. Se añadió la solución acuosa a la suspensión de etanol rGO anterior, seguido de la adición de NH_4OH a temperatura ambiente hasta obtener pH 12. La mezcla se agitó durante 12 horas y luego se transfirió a autoclave de acero inoxidable con teflón revestido de 23 ml y se calentó a 180 ° C durante 5 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el precipitado se recoge por centrifugación a 3000 rpm y se lava con etanol y agua desionizada para eliminar cualquier impureza, y se seca a 80 ° C en un horno durante 24 h. Finalmente,

el compuesto se sinteriza a 900°C en una atmósfera de nitrógeno. FeCo₂O₄ también se preparó con el mismo procedimiento de comparación.

Resultados y Discusión

1. Caracterización del material

1.1. Difracción de rayos X

La figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X del compuesto FeCo₂O₄/OGr, la cual coincide con el patrón de difracción de cobaltita de hierro con estructura espinela y descrita por el grupo espacial Fd3m. No hay picos correspondientes a contaminantes o fases secundarias sin reaccionar. A partir de la medida de difracción de rayos X, se determinó un tamaño de cristal de 80.7nm del material a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

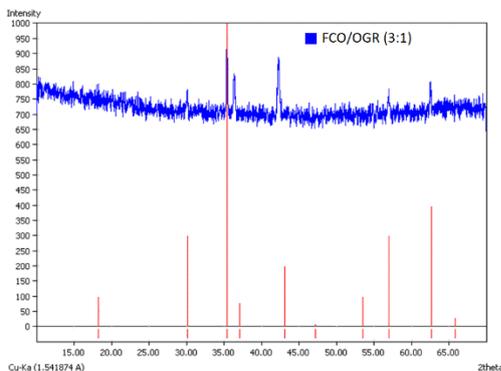


Fig.1 Patrón de difracción de rayos X.

1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología del compuesto FCO/ OGr, se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (del inglés SEM). La Figura 2 muestra la imagen SEM del compuesto en donde se observa una morfología amorfa y rugosa. El tamaño de grano promedio fue de alrededor 200-300 nm para CFO / rGO.

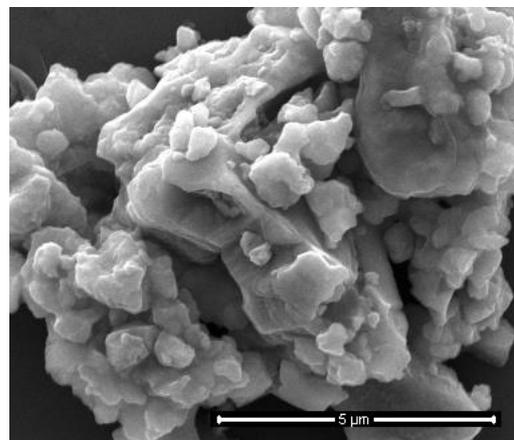


Fig.2 Imagen microscopía de barrido electrónico (SEM) del compuesto FCO/OGr.

1.3 Espectroscopía Raman

Para demostrar la presencia de grafeno en el compuesto, se realizó un análisis de espectroscopía Raman. La figura 3 muestra el espectro Raman del FeCo₂O₄, OGr, y el compuesto FCO / OGr.

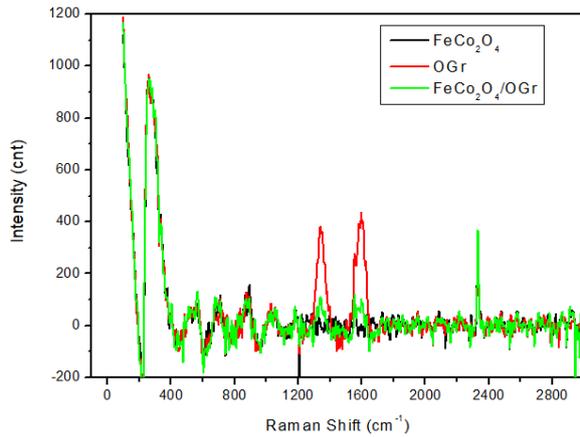


Fig.3 Espectroscopía Raman de FeCo_2O_4 , OGr y $\text{FeCo}_2\text{O}_4/\text{OGr}$.

Se puede ver claramente que en el material compuesto (línea verde) contienen los picos característicos del grafeno G y D en 1340 cm^{-1} y 1590 cm^{-1} , respectivamente (línea roja), que no se observan en el CoFe_2O_4 sin grafeno (línea negra), comprobando de esta manera la presencia de grafeno en el material.

2. Respuesta electroquímica de peróxido de hidrógeno en ECV modificado

Se analizó la respuesta electroquímica del sensor modificado en presencia de peróxido de hidrógeno, a partir de la técnica amperometría. Además la proporción cerámica/ grafeno en el compuesto, las concentraciones de dispersión en Nafion se optimizaron para la detección de peróxido de hidrógeno

mediante registros amperométricos igualmente.

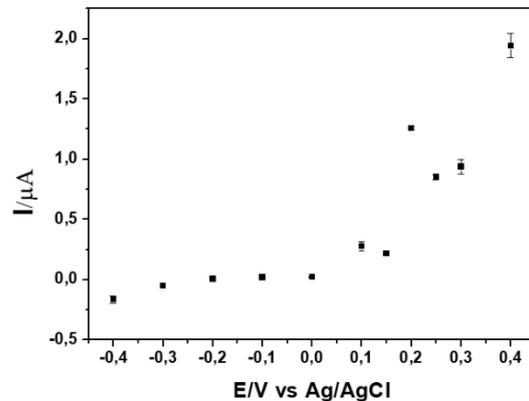


Fig. 4 Hidrodinámica, corriente I (μA) en función del potencial (V).

Se estudió la dependencia de la cantidad de óxido de grafeno reducido en el compuesto, obtenido que la proporción 7:3 cerámico y OGr respectivamente es la que demostró mayor respuesta electrocatalítica frente a la oxidación de peróxido de hidrógeno.

La figura 4 muestra el análisis hidrodinámico en donde se observa que la mayor respuesta en corriente, relacionada con la presencia de peróxido de hidrógeno en la muestra se obtiene a potencial 0.200V, fijando este como potencial de trabajo para las próximas pruebas amperométricas.

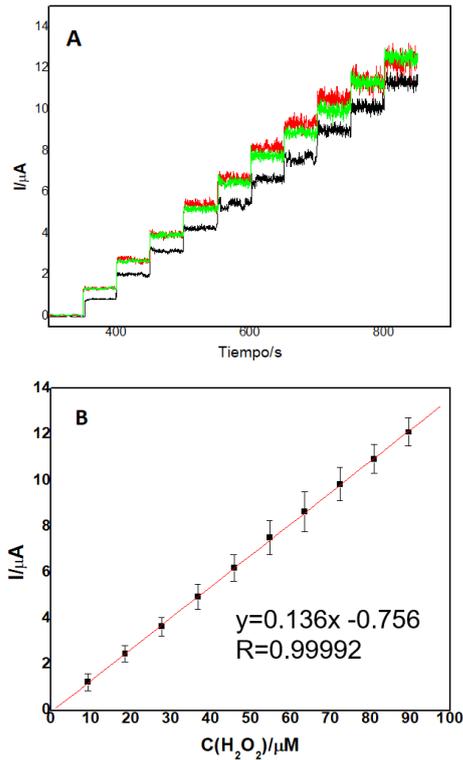


Fig.5 (A) Análisis amperométrico en la detección de H_2O_2 , potencial fijo de 0.200V, pH 12 (NaOH 0.01M), adiciones de 30 μ L utilizando solución 1.88mM de H_2O_2 cada 50 segundos. (B) Curva de calibración realizada a partir de amperogramas por triplicado.

De la figura 5A se observan las medidas amperométricas obtenidas a 0,200 V para adiciones sucesivas de peróxido de hidrógeno de 30 μ L usando tres electrodos diferentes. El diagrama de calibración Fig. 5B) muestra un rango lineal entre 10 y 90 μ M de peróxido de hidrógeno, con una sensibilidad de $0.1369 \pm 0.0064 \mu A \mu M^{-1}$ ($R^2 = 0.99992$) y un límite de detección y de

cuantificación de 0.03733 μ M y 0.1131 μ M respectivamente.

El electrodo modificado FCO/OG_r (7:3) reveló una alta reproducibilidad, con una desviación estándar relativa del 3,1% calculada a partir de las sensibilidades para el peróxido de hidrógeno obtenido con cuatro sensores diferentes.

Conclusiones

Este trabajo informa por primera vez de un sensor amperométrico no enzimático basado en cobaltita de hierro / OGr, demostrando una excelente actividad catalítica hacia la oxidación del peróxido de hidrógeno. La actividad catalítica de los composites depende de la proporción cerámico/ OGr siendo la proporción 7:3 la que dio mejor respuesta en corriente frente a la presencia de peróxido de hidrógeno. En comparación con otros electrodos modificados con hierro y cobalto [1, 2, 3, 5, 8], nuestro sensor presenta varias ventajas, incluido una excelente sensibilidad y bajos límites de detección sin necesidad de mediadores redox, y representa una alternativa altamente prometedora para futuros desarrollos de (bio) sensores.

Bibliografía

- [1] Dong Qian. One-pot in situ synthesis of a CoFe₂O₄ nanoparticle reduced graphene oxide nanocomposite with high performance for levodopa sensing .RSC Adv., 2015, 5, 99669–99677.
- [2] Ali A. Ensafi. Cobalt ferrite nanoparticles decorated on exfoliated graphene oxide, application for amperometric determination of NADH and H₂O₂. Materials Science and Engineering C 60 (2016) 276–284.
- [3] Karuppaiah Vasuki. Amperometric hydrogen peroxide sensor based on the use of CoFe₂O₄ hollow nanostructures. Microchim Acta (2017).
- [4] Feyza S. Yardımcı. Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on cobalt ferrite–chitosan nanocomposite. Materials Science and Engineering C 32 (2012) 269–275.
- [5] Wenning Yan. An Efficient Bi-functional Electrocatalyst Based on Strongly Coupled CoFe₂O₄/Carbon Nanotubes Hybrid for Oxygen Reduction and Oxygen Evolution. Electrochimica Acta 177 (2015) 65–72.
- [6] Ali A. Ensafi. CoFe₂O₄ /reduced graphene oxide/ionic liquid modified glassy carbon electrode, a selective and sensitive electrochemical sensor for determination of methotrexate. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000 (2017) 1–6.
- [7] Daixin Ye, A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on

LaNi_{0.5}Ti_{0.5}O₃/CoFe₂O₄ modified electrode. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 89 (2012) 10-14

[8] Karuppaiah Vasuki, Amperometric hydrogen peroxide sensor based on the use of CoFe₂O₄ hollow nanostructures. Microchim Acta (2017) 8: 2579-2586

[9] Reth M, Hydrogen peroxide as second messenger in lymphocyte activation. Nat Immunol (2002) 3:1129-1134.

Agradecimientos

Agradecimientos al Proyecto Fondecyt 1161225 y a la beca de postgrado USACH 2018.

Financiamiento

Proyecto Fondecyt 1161225