

SENSADO DE PEROXIDO DE HIDROGENO: DESARROLLO DE ELECTRODOS HIBRIDOS A PARTIR DE UNA TINTA ACUOSA DE NANOTUBOS DE CARBONO

Garate, Octavio ⁽¹⁾; Veiga, Lionel ⁽¹⁾; Tancredi, Pablo ^(1,2), Medrano; Anahi ⁽¹⁾; Monsalve, Leandro^(1,2); Ybarra, Gabriel⁽¹⁾
ogarate@inti.gob.ar

(1) Dto. Nanomateriales Funcionales-DT Micro y Nano Tecnologías-SOAC-GODTel-INTI

(2) CONICET-INTI.

Palabras Clave: Sensor de peróxido de hidrógeno; Nanotubos de carbono; Óxido cuproso; Magnetita.

INTRODUCCIÓN

La determinación precisa, simple y confiable de la concentración de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) involucra esfuerzos considerables de la comunidad de biosensores con el objetivo de establecer procedimientos de control sobre sus usos en la industria alimentaria, protección ambiental y áreas clínicas ^[1,2].

Se han propuesto varios métodos analíticos como la quimioluminiscencia, fluorescencia, colorimetría y cromatografía para la detección de peróxido de hidrógeno. La detección electroquímica es una excelente alternativa para medir los niveles de peróxido de hidrógeno debido a su bajo costo, alta sensibilidad, alta selectividad, capacidades de miniaturización y rápido tiempo de respuesta.

Una estrategia actual para desarrollar este tipo de plataformas de sensado propone el uso esquemas híbridos basados en enzimas (E) u óxidos metálicos (MO) junto con nanomateriales a base de carbono como los nanotubos de carbono (CNT). La presencia de nanotubos en la superficie del electrodo favorece la transferencia de electrones mientras que la incorporación de E/MO actúa como agente catalítico de H₂O₂.

La posibilidad de utilizar dichos preparados para desarrollar sensores electroquímicos impresos sobre sustratos flexibles es especialmente atractiva, ya que permite su uso como sensores portátiles. Sin embargo, el estado avanzado del desarrollo de sensores electroquímicos exige que las plataformas de detección presenten cifras analíticas de mérito notables (p.e., alta sensibilidad y bajos límites de detección) y características fisicoquímicas adecuadas para facilitar la transición entre la prueba de concepto de laboratorio y la obtención de un sensor impreso comercial. Con

respecto al último requisito aún no ha habido informes relevantes que aborden esta demanda utilizando formulaciones híbridas a base de nanotubos de carbono.

OBJETIVOS

Desarrollar sensores electroquímicos en sustratos flexibles a partir de una tinta de CNT. Evaluar la potencialidad y limitaciones de incorporar tanto enzimas u óxidos metálicos como materiales complementarios electrocatalíticos sensibles a H₂O₂.

DESARROLLO

Los electrodos híbridos fueron preparados sobre sustratos de plástico Valox™ mezclando dispersiones de una tinta de CNT, partículas de Cu₂O con morfología variable o Fe₃O₄ según corresponda ^[3-5]. Los electrodos enzimáticos se prepararon inmovilizando HRP tras tratar a los electrodos con plasma de oxígeno y 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y N-hidroxisuccinimida (NHS).

Para las determinaciones electroquímicas se utilizó una lámina de Pt con un área de 5 cm² como contraelectrodo y un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag|AgCl|1 M KCl) como electrodo de referencia. Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciómetro Teq4 (NanoTeq, Argentina).

RESULTADOS

En primera instancia, la formulación de acuosa de CNT fue caracterizada sobre Valox™ presentando un comportamiento eléctrico capacitivo, con una resistencia de 600 Ω □⁻¹. Mecánicamente la película presentó estabilidad frente al frote y remoción superficial ante el contacto con agua.

Tras inmovilizar la HRP, los electrodos fueron probados para la detección de H₂O₂, utilizando hidroquinona como mediador redox, mostrando una tendencia creciente de valores de con el agregado del analito de interés (Fig. 1).

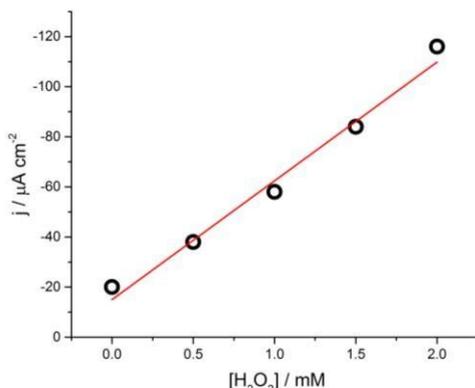


Figura 1. Dependencia lineal corriente medida a los 45 s con un potencial aplicado de -0,23 V frente a la concentración de H₂O₂. La pendiente obtenida representa la sensibilidad del sensor (57 μA cm⁻² mM⁻¹).

A raíz de la performance analítica presentada por este composite enzimático, se evaluó la posibilidad de reemplazar a la HRP mediante la incorporación de diversos materiales inorgánicos con propiedades redox catalíticas, tales como Cu₂O y Fe₃O₄. En el caso de Cu₂O, aprovechando las condiciones flexibles de síntesis, se determinó la capacidad catalítica de 5 morfologías distintas, en tanto que el estudio electroquímico de Fe₃O₄ se realizó en base a las micropartículas de 300 nm, centrándose en la optimización de la formulación CNT-Fe₃O₄(Fig. 2).

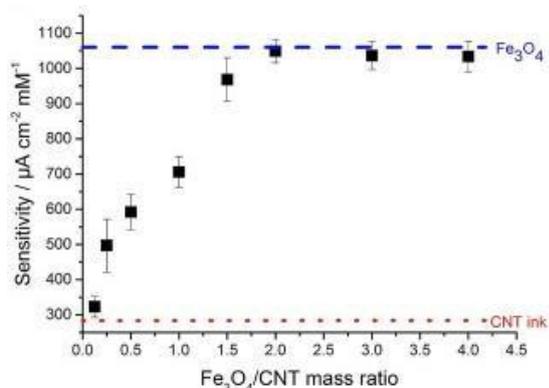
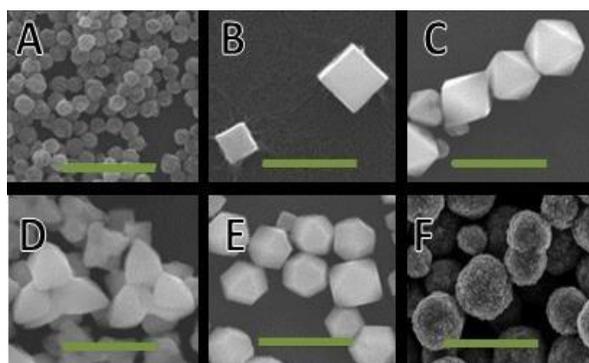


Figura 2. (Arriba) Imágenes SEM correspondientes a las partículas de Cu₂O (A-D) y Fe₃O₄ (E, F). Escala: 600 nm.

(Abajo) Curva de sensibilidad óptima para la formulación de composites de CNT-Fe₃O₄.

Los resultados obtenidos permitieron establecer una comparativa entre las figuras de mérito de los sensores propuestos tal como indica la tabla 1. Se encontró que, si bien ambos materiales son potenciales candidatos como catalizadores electroquímicos de la reducción de H₂O₂, la facultad de sintonizar la morfología del Cu₂O (y por ende optimizar su sensibilidad) se ve contrastada por su falta de estabilidad, lo que limita su usabilidad a largo plazo. Como resultado un sensor híbrido de CNT-Fe₃O₄ presenta todas las figuras de mérito electroquímicas (sensibilidad, límite de detección, estabilidad, especificidad) requeridas para el desarrollo de un potencial sensor comercial.

	Electrodo	Sensibilidad (μA cm ⁻² mM ⁻¹)	LOD (mM)	% Estabilidad (15 días)
Cu ₂ O	Hexapodo	247	0.13	50
	Esfera	162	0.05	79
	Octaedro	121	0.14	62
	Cuboctaedro	84	0.25	53
	Cubo	79	0.45	8
	Fe ₃ O ₄	1040	5.10 ⁻⁴	95

Tabla 1. Comparación de performance catalítica ante H₂O₂ para electrodos de CNT conteniendo partículas de Cu₂O y Fe₃O₄.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Se han desarrollado exitosamente electrodos híbridos de CNT sobre sustratos flexibles (Valox™) sensibles a H₂O₂. Dadas sus destacadas figuras de mérito y estabilidad mecánica tras la incorporación de HRP o diversos óxidos metálicos (Cu₂O, Fe₃O₄) resulta factible considerarlos un nanomaterial compuesto adecuado para el desarrollo futuro de electrodos impresos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chou et al. Journal of Food and Drug Analysis, 26 (2017), pp. 662-669.
- [2] Lee et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (2017), pp. 16890-16899.
- [3] Garate et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 915 (2022), 1116372.
- [4] Veiga et al. Journal of Alloys and Compound., 847 (2020), p. 156449
- [5] Garate et al. Mater. Res. Bull., 106 (2018), pp. 137-143.