

HÍBRIDO DE NANOTUBOS DE CARBONO/MATERIALES SIMILARES AL GRAFENO PARA LA DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE BIOMOLÉCULAS

Fernando Francisco Muñoz ^{a,b} María Celina Bonetto ^{b,c*}

^a UNIDEF, CONICET, MINDEF, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, Buenos Aires, Argentina
^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Buenos Aires, Argentina
^c Instituto de Química y Físicoquímica Biológica (IQUIFIB-CONICET), Buenos Aires, Argentina
cellnatt@yahoo.com.ar

Introducción

Grafeno: lámina 2D de un átomo de espesor, compuesta por átomos de C empaquetados en una red cristalina hexagonal. Su estructura de bandas (por lo tanto sus propiedades eléctricas) se ve afectada por cualquier modificación que altere su red cristalina (cambio en la hibridación de los átomos de carbono, incorporación de otros elementos en la red, y/o defectos en dicha red) [1]

Potencial excelente para biosensado por presentar todos sus átomos en la superficie y excelente conductividad eléctrica (semiconductor con bandgap cero).

Los métodos actuales para obtener láminas perfectas de grafeno son costosos y/o requieren de mucho tiempo.

Materiales similares al grafeno: estructuras alotrópicas de C sometidos a diversos pasos sucesivos de oxidación y reducción con mayor número de imperfecciones en la red que el grafeno.

En este trabajo

Desenrollamiento electroquímico de nanotubos de carbono (oxidación)

Exposición de nanocintas de grafeno oxidado (OGNR)

Reducción electroquímica de oGNR a nanocintas de grafeno reducido (rGNR)

Resultados

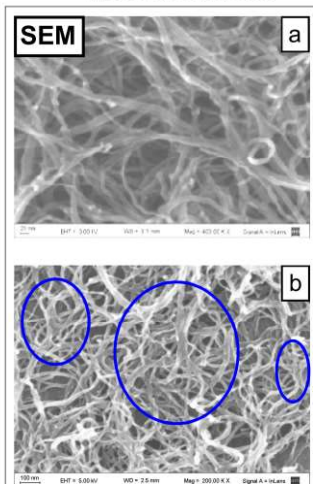
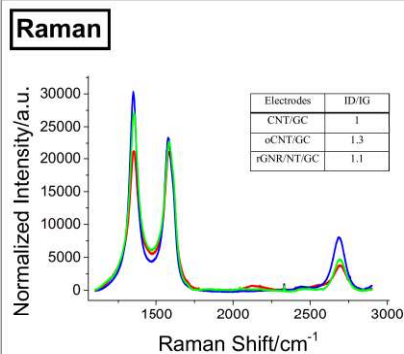


Figura a CNT/GC (sin tratamiento electroquímico)

Figura b rGNR/CNT/GC con apreciables estructuras desarrolladas luego de la oxidación electroquímica (resaltadas con círculos en la imagen).



El espectro exhibe que las bandas características de materiales basados en el grafeno (G y 2D, a 1560 y 2700 cm⁻¹ respectivamente) [3], están presentes en todos los materiales ensayados luego de su activación electroquímica; con líneas coloreadas correspondientes a los CNT/GC (rojo) oCNT/GC (azul), y rGNR/CNT/GC (verde).

El inset muestra la relación entre picos G y D (1560 y 1350 cm⁻¹), siendo el pico G el de características gráficas (carácter sp²), y el D correspondiente al desorden en la estructura (carácter sp³), de ahí que una relación más baja implique mayor naturaleza de grafeno.

Conclusiones

- En este trabajo, se aplicó un tratamiento electroquímico (oxidación y reducción) a electrodos de GC modificados en su superficie con MWCNT, determinando simultáneamente DA y 5HT en presencia de AA y UA de manera selectiva.
- Estos electrodos fueron modificados mediante la reducción de nanotubos de carbono oxidados (oCNTs), obteniéndose un material similar al grafeno, caracterizado mediante SEM, Raman, EDS y voltametría cíclica, usando la cupla redox reversible Fe(CN)₆^{3-/4-}.
- La superficie de este electrodo rGNR/CNT/GC exhibiría diferentes morfologías y grupos funcionales con oxígeno (carboxilos, carbonilos e hidroxilos) a la muestra (grupos persistentes luego del paso de reducción), mejorando su desempeño (en comparación con los otros electrodos modificados e incluso con el GC), aumentando la selectividad frente a DA y 5HT.
- Como trabajo futuro, nos enfocaremos en mejorar la caracterización de los electrodos, entender mejor los procesos que intervienen entre los electrodos y los analitos y mejorar la sensibilidad frente a DA y 5HT y, eventualmente, el sensado de otras biomoléculas.

Objetivos

Obtención y caracterización de electrodos de glassy carbon (GC) modificados con nanotubos de C de pared múltiple (MWCNTs), tratados electroquímicamente, basados en el esquema de Shinde et al. para producir nanocintas de grafeno reducidas (rGNR) [2], un material considerado como similar al grafeno.

Análisis de propiedades fisicoquímicas de los electrodos:

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Espectroscopía Raman.

Análisis de propiedades electroquímicas de los electrodos:

Voltametría cíclica (CV) utilizando cupla redox Fe(CN)₆^{3-/4-}

Espectroscopía de impedancia (EIS) utilizando cupla redox Fe(CN)₆^{3-/4-}

Estudio de aplicación de los electrodos en el sensado de biomoléculas:

Determinación simultánea de dopamina (DA) y serotonina (5HT) en presencia de ácido ascórbico (AA) y ácido úrico (UA)

AA y UA: interferentes comunes en en muestras de fluidos fisiológicos (orina y sangre).

Activación electroquímica de los electrodos

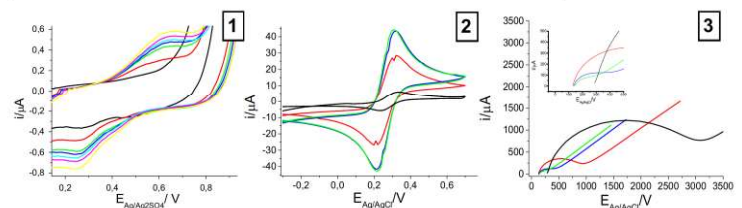
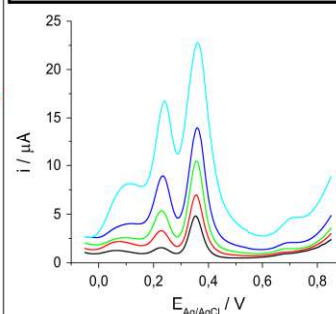


Figura 1 Durante la oxidación a distintos tiempos (0 a 6 hs), se observa la aparición de un pico a 0.63V que crece, presumiblemente grupos funcionales oxidados; a su vez se advierte el carácter reversible de las modificaciones inducidas, propiedades redox de la modificación.

Para analizar el comportamiento electroquímico de los distintos electrodos modificados, se usó la cupla redox Fe(CN)₆^{3-/4-}, ya que su reversibilidad asegura que toda variación en los procesos de electrodo será debido exclusivamente a las características del electrodo y/o su superficie, y no a la cupla redox en estudio en sí.

Figura 2 se ve el enorme efecto de un electrodo activado. El GC desnudo (negro) presenta picos de menor corriente que y los que tienen CNT reducidos u oxidados (color) en su superficie, estos últimos presentan una actividad aumentada. **Figura 3** exhibe la EIS de los electrodos modificados vs. el desnudo, donde se manifiesta claramente una mejor conductividad al activarlos (menor R_{CT} menor diámetro de semicírculo). El GC desnudo tiene mayor diámetro del semicírculo correspondiente a un proceso resistivo mayor que el de los electrodos modificados.

Determinación electroquímica (biosensado) de los analitos



En la figura se presenta una DPV usando un electrodo rGNR/CNT/GC en muestras de concentraciones crecientes de cuatro analitos: DA y 5HT (los objetivos de interés) y AA y UA (sus interferentes). Se observan cuatro picos muy bien resueltos de los analitos (selectividad). El rGNR/CNT/GC fue el electrodo que mostró mejor desempeño en la determinación simultánea (sensado) de los 4 analitos y mejor desempeño electroquímico frente a Fe(CN)₆^{3-/4-}. Estas mejoras pueden ser atribuidas a las características de material similar al grafeno que se encontraron en estos electrodos (SEM, Raman y EDS)

Referencias

- [1] S. Pei, and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide", Carbon 50, 2012, pp. 3210-3228.
- [2] D.B. Shinde, J. Debgupta, A. Kushwaha, M. Aslam, and V.K. Pillai, "Electrochemical unzipping of multi-walled carbon nanotubes for facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons", J. Am. Chem. Soc. 133, 2011, pp. 4168-4171.
- [3] D. Yoon, and H. Cheong, "Raman spectroscopy for characterization of graphene", in: Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Ch. 9, C.S.S.R. Kumar (ed.), Springer, 2012, p. 191