

Determinación electroquímica de glucose en medio básico utilizando el nanocomposito de Pd/PTH/NTC

Carolina-Silva Carrillo,^a Edgar Alonso-Reynoso Soto,^b Rosa María-Félix Navarro,^b Carla Marlene-Toledo Bonola,^b Samantha Jaqueline-Méndez Ibáñez,^b Juan Manuel-Quintana Melgoza.^a

^a Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California. C.P.22390. Tijuana, B. C., México.

^b Centro de Graduados e Investigación. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana. C. P. 22430. Tijuana, B. C., México.

Resumen

Se preparó un nanocomposito paladio/politiofeno/nanotubos de carbono (Pd/PTH/NTC) utilizando un método de síntesis de óxido-reducción directa. El composito fue caracterizado mediante diversas técnicas fisicoquímicas, como microscopia electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), además de análisis termogravimétrico (TGA). La caracterización fisicoquímica demostró que se generaron pequeñas nanopartículas esféricas con diámetros de 4.45 ± 0.65 nm encapsuladas en la matriz de PTH con un espesor del polímero alrededor de 10 nm. El composito demostró una buena sensibilidad para la detección de glucosa en medio alcalino de $20.272 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ en un intervalo lineal de entre 2 a $10 \mu\text{M}$.

Palabras clave— Nanomaterial, Pd/PTH/NTC, sensor, glucosa, electroquímico.

Abstract

A palladium/polythiophene/carbon nanotube (Pd/PTH/NTC) nanocomposite was prepared using a direct oxidation-reduction synthesis method. The composite was characterized by various physicochemical techniques, such as scanning electron microscopy (SEM) and transmission (TEM), as well as thermogravimetric analysis (TGA). The physicochemical characterization showed that small spherical nanoparticles with diameters of 4.45 ± 0.65 nm encapsulated in the PTH matrix with a polymer thickness of around 10 nm were generated. The composite demonstrated a good sensitivity for the detection of glucose in an alkaline medium of $20.272 \mu\text{A}/\mu\text{M}$ in a linear range between 2 and $10 \mu\text{M}$.

Keywords— Composite, glucose, electrochemistry, Pd/PTH/NTC, sensor.

1. INTRODUCCIÓN

La diabetes en México ha sido un problema de salud pública por años. La Encuesta Nacional de Salud y Nutrición (Ensanut) 2021, señala que 12 millones 400 mil personas padecen diabetes en nuestro país.¹⁻² La diabetes es una enfermedad crónica que puede ocasionar daños irreversibles en la vista, el riñón o la piel.¹ Por lo que el monitoreo de glucosa en sangres es el principal criterio de diagnóstico para la diabetes con nivel de hemoglobina glucosilada (HbA1c), es

la prueba más exitosa para darle seguimiento a un paciente diabético.³ Los sensores electroquímicos enzimáticos son los líderes en el mercado para la detección de glucosa en sangre, ya que son altamente sensibles y precisos; sin embargo, la inestabilidad debido a la alta sensibilidad a los factores externos como, temperatura, humedad y pH aumentan los costos y tiempo de uso.⁴

Es por ello que se han intentado generar un sin número de materiales con propiedades electroquímicas sensibles a la glucosa. La producción de materiales no solo radica en la alta sensibilidad en la detección de glucosa, sino también en la fácil preparación de los mismos. Es por ello que rutas fáciles de preparación de materiales es de suma importancia. Actualmente el uso de polímeros conductores ha causado un gran interés, debido a que los diversos grupos funcionales pueden ser utilizados como sitios catalíticos.

2. CONTENIDO

2.1 Experimental

2.1.1 Síntesis de composito de Pd/PTH/NTC

Se dispersó el NTC en una solución de metanol/agua (3:1 % v/v). Finalizada la dispersión se adicionó 0.21 moles del precursor de paladio y 0.83 moles de tiofeno, se dejó agitacon continua por 24 horas. Una vez finalizado el tiempo de reacción se filtró y lavo con metanol, agua y acetona. Se dejó en un horno a 60°C por 12 h.

2.1.2 Caracterización fisicoquímica del nanocomposito Pd/PTH/NTC

La caracterización del nanocomposito Pd/PTH/NTC se realizó mediante diversas técnicas fisicoquímicas como análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

2.1.3 Detección y cuantificación electroquímica de glucosa con el nanocomposito de Pd/PTH/NTC

La cuantificación de glucosa con el nanocomposito Pd/PTH/NTC se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos. Un electrodo de carbón vítreo modificado con el nanocomposito Pd/PTH/NTC como electrodo de trabajo, un espiral de Pt como contraelectrodo y un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se empleó la voltamperometría cíclica para la determinación de glucosa aplicando un potencial de entre -0.50 a 1.00 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en un electrolito 0.1 M de KOH.

2.2 Resultados

2.2.1 Caracterización fisicoquímica del nanocomposito Pd/PTH/NTC

Los nanomateriales NTC y Pd/PTH/NTC obtenidos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (Figura 1) para evaluar la descomposición del politiofeno y del soporte de carbono, así como la cuantificación de Pd metálico obtenido. El termograma del NTC muestra dos zonas de descomposición, la primera entre 400 °C y 582 °C, que se atribuye a la descomposición de carbón grafitico, seguida de una pendiente pronunciada de 590 °C hasta alcanzar 684 °C, atribuida a la descomposición del resto de la estructura de carbono. Finaliza con un residuo metálico, ya que se utilizó un precursor metálico de hierro para su producción. En el caso del termograma del nanocomposito Pd/PTH/NTC se observan las dos descomposiciones atribuidas al NTC desplazados a temperaturas menores. Además, otra de descomposición se observa entre 180 °C y 279 °C, atribuida a la descomposición del politiofeno. Cabe destacar que es evidente un incremento en el residuo metálico, debido a la presencia de paladio metálico. El porcentaje en peso del Pd obtenido en este nanomaterial fue de 14.6%.

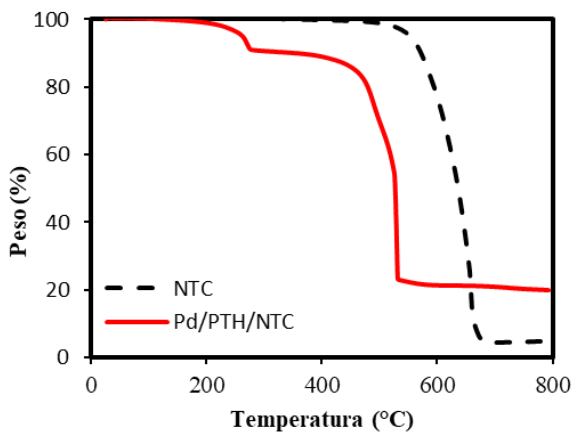


Figura 1. Termograma de NTC y Pd/PTH/NTC en atmósfera de oxígeno. Rampa 20 °C/min.

Las micrografías SEM que se muestran en las Figuras 2a y 2b muestran al nanocomposito Pd/PTH/NTC con una estructura tubular, por lo que conserva la estructura del soporte de carbono usado (NTC) como se observa en las Figuras 2c y 2d. Es evidente un engrosamiento del NTC debido a la polimerización del PTH alrededor de NTC, además de un contraste en la micrografía debido a la presencia del Pd, por ello se observa una imagen más brillante en las Figuras 2a y 2b.

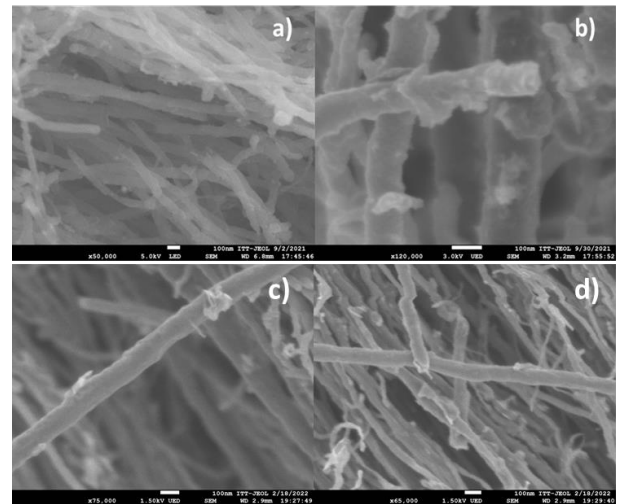


Figura 2. Micrografía SEM del nanocomposito Pd/PTH/NTC (a-b) y NTC (c-d).

La micrografía TEM del material híbrido Pd/PTH/NTC se muestra en la Figura 3. La micrografía a baja resolución (3a) muestra la estructura tubular típica del NTC, además se observan partículas esféricas decorada de manera homogénea que se encuentran embebidas por el PTH. Las pequeñas partículas metálicas de Pd con tamaños alrededor de 4.45 ± 0.65 nm, y un espesor de la capa polimérica alrededor de ~10 nm.

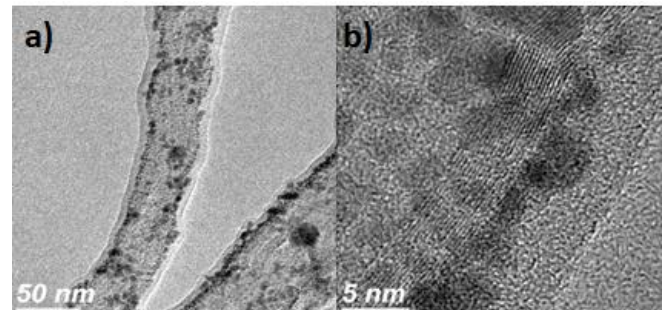


Figura 3. Micrografía TEM a alta resolución del compuesto Pd/PTH/NTC.

2.2.3 Detección y cuantificación electroquímica de glucosa con el nanocomposito Pd/PTH/NTC

La cuantificación electroquímica se realizó mediante la técnica de voltamperometría cíclica en 0.1 M de KOH (Figura 4a). En el voltamperograma en ausencia de glucosa, a altos potenciales se observa un cambio de corriente en el barrido anódico, atribuido a la absorción de OH^- sobre Pd y su respectiva desorción en el barrido catódico. En presencia de 5 μM de glucosa se observa un pico catódico pronunciado alrededor de -0.19 V vs Ag/AgCl. El mecanismo de detección de glucosa es indirecto (Figura 4b), las moléculas de glucosa oxidan los grupos azufrados del politiofeno en la superficie, generando un polarón positivo. En el barrido de reducción,

este polarón positivo es reducido generando el pico catódico a -0.19 V.

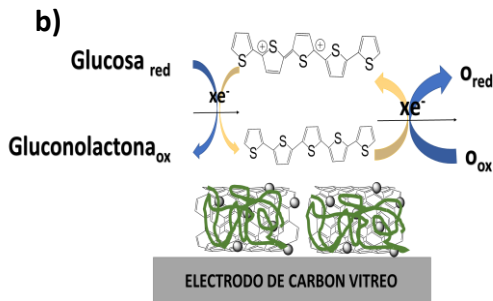
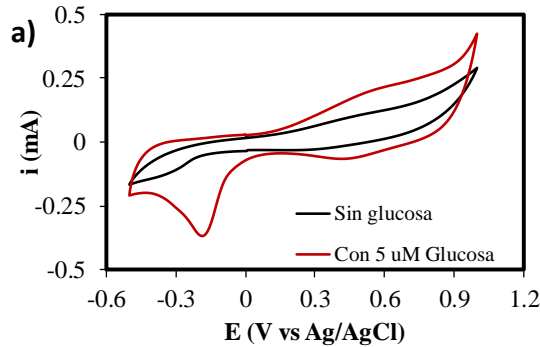


Figura 4. Voltamperograma cíclico del nanomaterial Pd/PTH/NTC en ausencia y presencia de 5 μM de glucosa en KOH 0.1 M a 50 mV/s (a). Mecanismo de detección e glucosa (b).

En la Figura 5a se muestra el voltamperograma cíclico en presencia de diversas concentraciones de glucosa de 0 a 10 μM , y se observa un incremento de corriente del pico de reducción de polión de politiofeno conforme aumenta la concentración de glucosa. En el inserto se muestra la curva de calibración, donde se evidencia que la sensibilidad es de 20.27 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ de glucosa en un intervalo lineal de 2 a 10 μM de glucosa.

En análisis de selectividad de glucosa se realizó en 5 μM de glucosa y en presencia de diferentes especies de interferencia a la misma concentración, como ácido ascórbico (AA), ácido cítrico (AC), ácido úrico (AU), dopamina (D) y fructosa (F). Los resultados mostraron que la presencia de interferencia no afecta significativamente los valores de voltamperometría; esto indica la excelente eficacia de Pd/PTH/NTC hacia la determinación electroquímica de glucosa en presencia de algunas posibles especies de interferencia. Los cambios en los valores de voltamperometría se evalúan en porcentajes, como se ilustra en la Figura 6, donde se observan cambios en torno al $\pm 16\%$.

La Tabla 1 muestra algunos nanocompositos utilizados como sensores en KOH reportados, y aunque muestran un intervalo más amplio que el señor reportado en este trabajo, la sensibilidad de nuestro sensor es mucho mas grande.

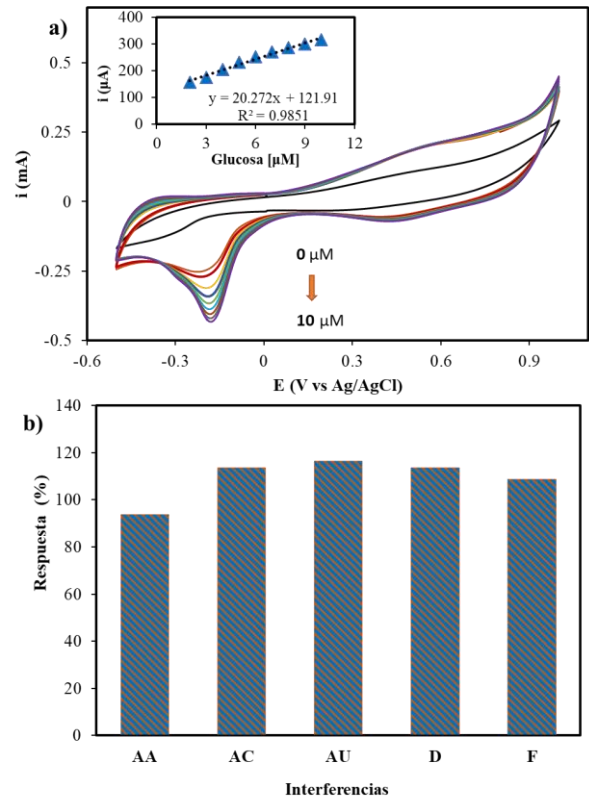


Figura 3. Voltamperograma cíclico del nanomaterial Pd/PTH/NTC en presencia de diferentes concentraciones de glucosa en KOH 0.1 M a 50 mV/s. Inserto: curva de calibración (a). Interferencias en presencia de glucosa 5 μM de glucosa.

Nanocomposito	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\mu\text{M}$)	Intervalo (μM)	Ref.
Ni/PEDOT/RGO	-	1-5100	6
Ni(II)-CP/C60	0.6149	10-300	7
CuNPs/PoPD/GCE	-	5-1600	8
Pd/PTH/NTC	20.27	2-10	Este trabajo

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se preparó el material híbrido Pd/PTH/NTC por un método aplicando química verde, sencillo y libre de subproductos tóxicos. Se obtuvieron decorados homogéneos con pequeñas nanopartículas que se encapsularon dentro del PTH, y estas recubrieron al NTC. El nanomaterial híbrido Pd/PTH/NTC se empleó como sensor electroquímico de glucosa con una alta sensibilidad y alta selectividad a concentraciones bajas.

4. REFERENCIAS

[1] Organización Mundial de la Salud. <https://www.who.int/es/news-room/fact-heets/detail/diabetes>, 2020

- [2] Instituto Nacional de Salud Pública. *Diabetes en México* <https://www.insp.mx/avisos/3652-diabetes-en-mexico.html>, 2020
- [3] Y. Zou, Z. Chu, J. Guo, S. Liu, X. Ma, J. Guo “Minimally invasive electrochemical continuous glucose monitoring sensors: Recent progress and perspective”. *Biosen. Bioelec.* 225, p 115103, 2023.
- [4] L. Kong, Z. Ren S. Du, J. Wu, H Fu. “Co₂N_x/Nitrogen-doped reduced graphene oxide for enzymeless glucose detection”. *Chemical. Commun.* 50, pp 4921-4923, 2014.
- [5] Namsheer K.; Chandra S. R. “Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications”. *RSC Adv.* 11, pp 5659–5697 2021.
- [6] Hui N.; Wang S.; Xie H.; Xu S.; Niu S.; Luo X. “Nickel nanoparticles modified conducting polymer composite of reduced graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for enhanced nonenzymatic glucose sensing” *Sens.Actuators B: Chem.* 221, pp 606-613, 2015.
- [7] Shahhoseini L.; Mohammadi R.; Ghanbari B.; Shahrokhian S. “Ni(II) 1D-coordination polymer/C60-modified glassy carbon electrode as a highly sensitive non-enzymatic glucose electrochemical sensor”. *Appl. Surf. Scien.* 478, pp 361-3721, 2019.
- [8] Liu L.; Chen Y.; Lv H.; Wang G.; Hu X.; Wang C. “Construction of a non-enzymatic glucose sensor based on copper nanoparticles/poly(o-phenylenediamine) nanocomposites” *J. Solid State Electrochem.* 19, pp 731–738 2015.