

Iron-modified carbon paste electrodes and their application as sensors in As(V) detection.

Electrodos de pasta de carbón modificados con partículas de hierro y su aplicación como sensores en la detección de As(V).

E. Toral-Sánchez¹, J.R. Rangel-Méndez¹, L.F. Cházaro Ruiz^{1*}

1 División de Ciencias Ambientales, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. Sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, SLP, México.

*Corresponding author: luis.chazaro@ipicyt.edu.mx

Abstract

The electrochemical detection of arsenic (V) [As(V)] was evaluated on a carbon paste electrode modified with iron hydro(oxide) particles in the presence of NaNO₃ salt used as electrolytic media in the experiments. The modified graphite powder was easily prepared using the slurry method. The resulting material was examined by surface charge and pKa's distribution, point of zero charge, Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area and pore size distribution, potentiometric titration and X-ray diffraction. Adsorption experiments with the modified materials exhibited good As(V) removal capacity even in the presence of electrolytic media. For the As(V) detection, differential pulse voltammetry technique was used by the application of reduction potential of -1.10 V for 180 s at pH 2.5. The detailed physicochemical characterization of modified materials and electrochemical analysis allowed to propose a reduction mechanism of As(V) on the electrode surface. Detection limit of 10 µg/L can be achieved for As(V), therefore this electrode could potentially be applied as a sensor for the detection of this pollutant in water samples.

Resumen

La detección electroquímica de arsénico(V) fue evaluada en un electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hidro(óxidos) de hierro en medio electrolítico de NaNO₃. El polvo de grafito modificado se preparó fácilmente utilizando el método "slurry". El material resultante fue caracterizado mediante la determinación de su distribución de carga superficial y punto de carga cero, distribución de pKa's de los grupos funcionales superficiales, área superficial y distribución de tamaño del poro mediante la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la identificación de las formas cristalinas de los compuestos de hidro(óxidos) de hierro por difracción de rayos X. Adicionalmente, se encontró que el material modificado exhibió una buena capacidad de remoción de As(V), incluso en el medio electrolítico. Para la detección de As(V), se utilizó la técnica de voltamperometría de pulso diferencial, para la cual se aplicó un potencial de reducción/acumulación de -1.10 V(vs. Ag/AgCl/KCl (sat.)) por 180 segundos a pH 2.5. La caracterización fisicoquímica de los materiales modificados y el análisis electroquímico, permitió proponer un mecanismo de reducción de As(V) sobre la superficie del electrodo. El límite de detección (LOD)

de As(V) alcanzado fue de 19.40 µg/L, por lo cual este electrodo podría ser potencialmente aplicado como sensor en la detección de este contaminante en muestras de agua.

1. Introducción

El arsénico (As) es un elemento tóxico que afecta seriamente la salud humana, cuando este excede el límite máximo permisible de 10 µg/L en agua potable recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [1]. La exposición crónica de este contaminante está asociada con varios problemas de salud como arsenicosis, hiperqueratosis y diferentes tipos de cáncer [2]. En las aguas naturales, las formas inorgánicas de As se encuentran como especies disueltas, formando oxianiones que involucran las especies de As(V) y As(III). Las especies de As(V) se encuentra de manera más común en el ambiente como en agua subterránea y suelos, siendo menos tóxico y soluble que las especies de As(III) [3]. En consecuencia, diferentes métodos analíticos se han desarrollado con el fin de detectar As en agua a bajas concentraciones. En especial, las técnicas electroanalíticas sugieren una opción en la detección de este contaminante, ya que ofrecen una alta sensibilidad y fácil operación, además de desarrollar dispositivos portátiles los cuales permiten una detección rápida, selectiva y a bajas concentraciones [4].

Uno de los principales problemas de la detección electroquímica de As(V) es su reducción electroquímica irreversible en la superficie del electrodo [5]. En ese sentido, se han empleado diferentes estrategias con el objetivo de facilitar la reducción de As(V) a As(III), mediante el uso de agentes químicos reductores en medios fuertemente ácidos como KI, NaBr, Na₂SO₃, L-cisteína, entre otros. Así mismo, se ha recurrido a la modificación de electrodos de pasta de carbón con películas de oro y con diferentes formas cristalinas de hidro(óxidos) de hierro, debido a que es bien conocida la afinidad de estas últimas por las especies de As, y por lo cual se les ha visto como materiales útiles para la remoción de As(V) del agua [6,7]. El uso de estos compuestos de hierro ha mitigado la irreversibilidad del proceso de reducción de este elemento [8]. Sin embargo, también es importante considerar las formas cristalinas de los compuestos de hierro que pueden estabilizarse en el pH de trabajo. Por lo tanto, es fundamental una detallada caracterización del material del electrodo para un mejor entendimiento

del proceso de detección de As en agua. En consecuencia, este trabajo de investigación se enfocó en la elaboración, caracterización y estudio electroquímico de un electrodo de pasta de carbón modificado con partículas de hierro (EPCM-Fe) y su aplicación en la detección de As(V) en agua.

2. Metodología

2.1 Modificación del polvo de grafito y preparación de los electrodos

Las partículas de hierro fueron inmovilizadas en el polvo de grafito mediante el método slurry, el cual consistió en adicionar una solución de FeCl_3 1 mol/L a pH 2.0 y homogeneizar la mezcla utilizando un vórtex. Se probaron diferentes proporciones de hierro en el material de 4, 6, 10, 15 y 20 %, siendo el material modificado al 4 % (EPCM-Fe al 4 %) el que tuvo una mejor respuesta y reproducibilidad durante los experimentos electroquímicos. La pasta de carbón modificada (PCM-Fe) se preparó mezclando cuidadosamente el polvo de grafito modificado con aceite de parafina como agente aglomerante (55:45 % w/w), en un mortero de ágata. La pasta de carbón modificada (PCM) se empacó dentro de un tubo de polipropileno (2.4 mm d.i.) presionándose con un émbolo en una superficie plana para su compactación. Posteriormente, un alambre de cobre se insertó en el interior de la pasta empacada, sirviendo como conexión eléctrica con un potenciostato/galvanostato. La superficie del electrodo se renovó después de cada experimento voltamperométrico.

2.2 Caracterización del material

El área específica y la distribución del tamaño de poro del polvo de grafito antes y después de su modificación, se determinó mediante fisisorción de N_2 a 77 K utilizando el analizador ASAP 2020 Micrometrics. El punto de carga cero (PZC) y la cantidad de grupos oxigenados próticos superficiales del material se llevó a cabo mediante titulaciones potenciométricas utilizando una tituladora automática METTLER TOLEDO T70. La distribución de carga y pKa's de los grupos funcionales de los materiales se determinó mediante el software SAEIU-pK-Dist© (1994) program [9]. Las fases cristalinas de las partículas de hidro(óxidos) de hierro inmovilizadas en la PCM-Fe, se analizaron mediante un difractor de rayos X de polvos Bruker D8 ADVANCE.

2.3 Isotermas de adsorción

Los experimentos de adsorción se realizaron para determinar la afinidad existente entre la PCM y el As en solución. La detección electroquímica de As se llevó a cabo en medio electrolítico de NaNO_3 a

pH 2.5 y 25 °C. Por tal motivo, los experimentos de adsorción se realizaron a estas mismas condiciones con y sin medio electrolítico, con la finalidad de evaluar la competencia entre los oxianiones de As(V) y los iones NO_3^- por los sitios activos de adsorción. La concentración final de As en solución se determinó mediante ICP-OES (Varian 730-ES).

2.4 Análisis electroquímico

La evaluación electroquímica para la detección de As, se llevó a cabo empleando un equipo potenciostato/galvanostato de la marca Biologic SAS modelo VSP controlado por el software EC-Lab V 10.23. Los experimentos se realizaron en una celda con arreglo de tres electrodos conformada por un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (sat), una barra de grafito como electrodo auxiliar y un EPCM y sin modificar (EPC-SM) como electrodo de trabajo. La técnica empleada para detectar As a pH 2.5 y temperatura ambiente fue la voltamperometría de pulso diferencial (DPV, por sus siglas en inglés), la cual consistió en aplicar un potencial de reducción de -1.10 V por 180 s bajo agitación constante. El barrido de potencial en dirección anódica se realizó de -0.70 a 0.70 V (vs Ag/AgCl/KCl(sat)) a una velocidad de barrido de 50 mV s⁻¹. Antes de empezar los experimentos voltamperométricos, se aplicó un potencial de pre-tratamiento de -1.00 V por 5 s. Las soluciones fueron saturadas con argón antes y durante los experimentos electroquímicos.

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización del material

El área específica y distribución del tamaño del poro se determinó mediante la ecuación de BET y la teoría de funcionales de la densidad (DFT), respectivamente. En la Tabla 1 se puede observar que el polvo de grafito sin modificar (PG-SM) tiene un área superficial de 13.95 m²/g, debido a que es un material meso y macroporoso. En contraste, el polvo de grafito modificado (PGM-Fe) sufrió una ligera disminución en el área superficial (12.32 m²/g) de 11.7 %, sugiriendo que las partículas de hierro inmovilizadas en el material podrían estar bloqueando la entrada de los poros, en especial de los mesoporos (ver Tabla 1). La presencia de meso y macroporos en el PGM puede favorecer la difusión de las especies de As en la superficie del electrodo, facilitando su detección electroquímica.

El análisis de difracción de rayos X determinó que las formas cristalinas de los hidro(óxidos) de hierro presentes en la PCM-Fe son la ferrihidrita y goethita, sugiriendo que la pre-concentración de As en la superficie del electrodo se verá favorecida debido a

Tabla 1. Parámetros texturales de los materiales

Table 1. Textural parameters of materials

Material	Área específica BET (m ² /g)	Vol. Micro (cm ³ /g)	Vol. Meso (cm ³ /g)	Vol. Macro (cm ³ /g)	Vol. Total (cm ³ /g)
PG-SM	13.95	0.0	0.026	0.016	0.042
PGM-Fe al 4 %	12.32	0.0	0.011	0.015	0.026

la alta selectividad entre estas formas cristalinas y las especies de As(V) [10]. Asimismo, se realizó el difractograma de la PCM-Fe después de la aplicación del potencial de pretratamiento observándose una disminución en la intensidad de los picos de la ferrihidrita y goethita, lo cual se puede deber a una posible electrodisolución de estas formas cristalinas de hierro producto del potencial de reducción aplicado durante el pretratamiento [11].

También, se estimó que los grupos oxigenados mayormente presentes en el PG-SM son de tipo carbonilo (1.43 meq/g), los cuales son capaces de explicar satisfactoriamente el comportamiento redox de los materiales de carbono, al poder catalizar reacciones las cuales involucran la transferencia de electrones entre especies electroactivas [12]. Inclusive, estos grupos carbonilo pueden ser de tipo pirona considerando que estos presentan un valor de pKa de 10.9, el cual está asociado a un pico de mayor intensidad, en un diagrama de distribución de grupos funcionales en función de valores de pKa's [12]. En contraste, los grupos carboxílicos, láctónicos y fenólicos tuvieron menores concentraciones con valores de 0.031, 0.23 y 0.39 meq/g, respectivamente.

Las titulaciones potenciométricas mostraron que el PG-SM y la PCM-Fe poseen un PZC de 7.3 y 2.3, respectivamente. El cambio en este valor sugiere que el proceso de adsorción se verá influenciado por las interacciones electrostáticas entre la PCM-Fe y las especies de As(V), las cuales a su vez favorecen la detección electroquímica del contaminante, tal y como se discute más adelante.

3.2 Isotermas de adsorción

La Tabla 2 muestra las capacidades máximas de adsorción (q_{max}) de la PCM-Fe en una solución de As(V) sin medio electrolítico (PCM-Fe + As) y con medio electrolítico (PCM-Fe + As + NaNO₃). Se puede observar que la capacidad de adsorción disminuyó 25 %, de 612.7 a 459.6 $\mu\text{g/g}$ en presencia del medio electrolítico, debido a la competencia entre los aniones NO₃⁻ y H₂AsO₄⁻ por los sitios activos de adsorción [13]. Por otro lado, se confirmó que el material sin modificar tiene una capacidad de adsorción del anión H₂AsO₄⁻ de 1.91 $\mu\text{g/g}$, lo cual equivale a un 0.3 % de la q_{max} del material modificado. Estos resultados sugieren que las formas cristalinas de hierro, ferrihidrita y goethita, presentes en el material favorecen la adsorción de este contaminante debido su alta afinidad por las especies de As(V) [14], lo cual favorece la detección electroquímica de As en solución. Cabe mencionar que las isotermas de adsorción se ajustaron al modelo de Langmuir.

3.3 Análisis electroquímico

Como se mencionó anteriormente, el EPCM-Fe al 4 % mostró una respuesta voltamperométrica de As con menor contribución capacitiva, por lo cual se le eligió para realizar la detección electroquímica. En la Fig. 1 se puede observar la respuesta voltamperométrica del As a pH 2.5 (curva a) con un pico alrededor de un potencial de pico anódico Epa \approx -0.8 V, lo cual se asocia con el proceso de oxidación de As(0) a As(III).

Tabla 2. Parámetros de la isoterma de Langmuir y coeficientes de correlación estimados de los datos experimentales

Table 2. Langmuir isotherm parameters and correlation coefficients estimated from experimental data

Isoterma	b (L μg^{-1})	q_{max} ($\mu\text{g g}^{-1}$)	R ²
PCM-Fe + As(V)	7.25×10^{-3}	612.7	0.99
PCM-Fe + As(V) + NaNO ₃	3.39×10^{-3}	459.6	0.97

Asimismo, se puede visualizar un segundo pico menos intenso alrededor de un Epa \approx 0.1 V, lo cual puede corresponder al proceso de oxidación de complejos de As no definidos. Además, se puede observar en la misma figura (curva b) una respuesta voltamperométrica del As poco definida al emplear un electrodo sin modificar (EPC-SM), lo cual sugiere que las partículas de Fe inmovilizadas en la superficie del electrodo contribuyen y mejoran la detección de As(V) en el EPCM-Fe al 4 %. Por otro lado, se pudo determinar que la intensidad de corriente de ambos picos fue sensible a la concentración de arsénico en solución, como se podrá revisar en la siguiente sección.

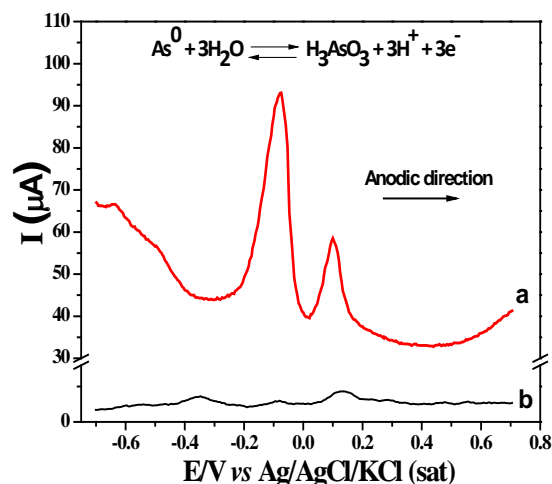


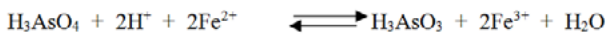
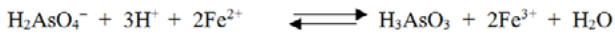
Figura 1. Respuesta voltamperométrica del EPCM-Fe al 4 % (curva a) y del EPC-SM (curva b) expuesto a 25 $\mu\text{g/L}$ de As(V) en una solución de NaNO₃ 0.1 mol/L a pH 2.5.

Figure 1. Voltammetry response of MCPE-Fe at 4% (curve a) and UM-CPE (curve b) exposed to 25 $\mu\text{g/L}$ of As(V) in 0.1 mol/L NaNO₃ solution at pH 2.5

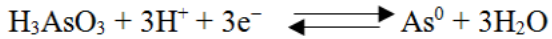
Este comportamiento sugiere una interacción entre las especies de As y las partículas de hierro, lo cual permitió proponer que el proceso de detección consiste de las siguientes etapas:

Primeramente, las especies H₂AsO₄⁻ son adsorbidas por la (ferrihidrita y goethita presentes en la superficie del electrodo mediante la formación de compuestos de coordinación de esfera interna [15]. Enseguida, las especies de As(V) en solución son químicamente reducidas a especies de As(III) del tipo H₃AsO₃, por el Fe(II) generado por electrodisolución durante el pretratamiento electroquímico en la interface del electrodo [16]. Posteriormente, estas reacciones pueden ser acopladas a un paso electroquímico en el cual las especies de As(III) son reducidas a As(0) en la superficie del electrodo durante su deposición electroquímica a -1.10 V. Finalmente, el As(0) es re-oxidado y re-disuelto durante el barrido anódico. A continuación, se describen las etapas del dicho mecanismo de reducción:

a. Reducción química de As(V) a As(III) en la superficie del electrodo.



b. Reducción electroquímica de As(III) a As(0) en la superficie del electrodo



3.4 Calibración del electrodo y límite de detección (LOD)

Con la finalidad de determinar la sensibilidad del EPCM-Fe, se realizó una curva de calibración para la detección de As(V). La pendiente y el coeficiente de correlación (R^2) fueron $0.035 \mu\text{A}/\mu\text{g L}$ y 0.995 , respectivamente. El buen ajuste lineal de los valores experimentales en un intervalo de concentración de As(V) de 25 hasta $1000 \mu\text{g/L}$, confirmó que la respuesta voltamperométrica corresponde al proceso de redisolución de As después de su electrodeposición en la superficie del electrodo. Se determinó un valor del LOD de $19.4 \mu\text{g/L}$. Sin embargo, fue posible detectar As(V) a una concentración de $10 \mu\text{g/L}$, el cual es el límite permisible establecido por la OMS de As en agua potable. En la Fig. 2 se puede observar, forma de barras el incremento de la intensidad de corriente conforme a medida que aumenta la concentración de As(V).

Del mismo modo, se realizaron curvas de calibración de detección de As(V) a más altas concentraciones empleando los electrodos modificados al 4 y 6 % (EPCM-Fe 6%). En la Fig. 4 se pueden visualizar los ajustes lineales correspondientes, y en donde también se aprecia que el electrodo EPCM-Fe al 6% presentó una mayor sensibilidad ($0.003 \mu\text{A}/\mu\text{g L}$). Sin embargo, dicho electrodo no es apropiado para la detección de As a bajas concentraciones (de 10 a $1000 \mu\text{g/L}$), ya que como se mencionó antes, una mayor cantidad de compuestos de hierro, aumenta la contribución capacitiva del electrodo, lo que provoca que no se aprecie la respuesta voltamperométrica de este contaminante.

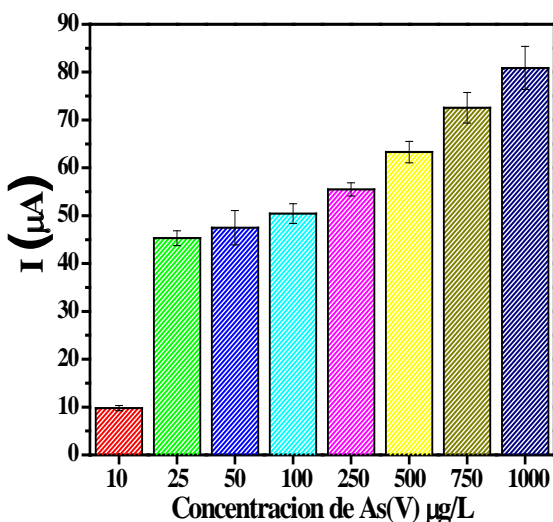


Figura 2. Incremento de la intensidad de corriente vs concentración de As(V)

Figure 2. Increase of current intensity vs As(V) concentration

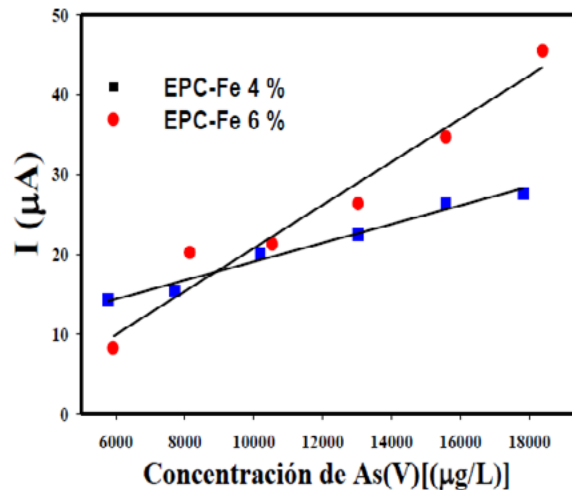


Figura 3. Calibración del EPCM-Fe al 4% y 6% en la detección del arsénico

Figure 3. Calibration of MCPE-Fe at 4% and 6% in the arsenic detection

Por otra parte, el electrodo EPCM-Fe al 4% también es capaz de detectar concentraciones más elevadas de As(V) con una sensibilidad de $0.001 \mu\text{A}/\mu\text{g L}$ (ver Fig. 3), lo cual sugiere que este electrodo puede ser utilizado en sitios contaminados con bajas y altas concentraciones de As(V).

4. Conclusiones

Los resultados demostraron que la capacidad de adsorción del As(V) en el material carbonoso incrementó cuando este es modificado con las partículas de hierro, debido al incremento de los grupos oxigenados los cuales interactúan con las especies de As(V) mediante intercambio de ligandos (complejo de esfera interna). Las formas cristalinas de dichos compuestos fueron la ferrihidrita y la goethita, las cuales fueron efectivas para pre-concentrar As en la superficie del electrodo, y por consiguiente para favorecer su detección electroquímica. El mecanismo de reducción de As(V) está conformado por reacciones químicas y electroquímicas, donde los iones arseniato interactúan con los complejos de Fe inmovilizados en la superficie del electrodo. El electrodo modificado exhibió una buena respuesta hacia la detección de As total, a una concentración mínima de $10 \mu\text{g/L}$ (133.33 nm), lo cual es el límite máximo permisible recomendado por la OMS. En consecuencia, este electrodo podría ser potencialmente aplicado como un sensor para la detección de este contaminante en muestras de agua natural. Sin embargo, es necesario el desarrollo de nuevos materiales para electrodos, los cuales incrementen la sensibilidad de detección de As a niveles de ng/L y en presencia de metales tóxicos endógenos, aniones de importancia ambiental y matrices orgánicas en agua.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CONACyT a través de los proyectos No. 169634 y 105920, a la División de Ciencias Ambientales del IPICYT, a los laboratorios nacionales LANBAMA y LINAN, así como el soporte técnico brindado por A. Aguilar-Aguilar, Ma. del C. Rocha-Medina, D. Partida

Gutiérrez, M. Martínez-Pérez, G. Vidriales-Escobar, B. Rivera-Escoto, J.P. Rodas-Ortiz y G. Vidal-García. Toral-Sánchez agradece al CONACyT por la beca de maestría otorgada No. 323473.

2002; 36(14):3188–3193

Bibliografía

[1] WHO | Guidelines for drinking-water quality - Volume 1: Recommendations, WHO. (n.d.). http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/ (accessed January 15, 2014).

[2] Hughes MF. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action. *Toxicol. Lett* 2002; 133(1):1–16

[3] Vaclavikova M, Gallios GP, Hredzak S, Jakabsky S. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. *Clean Technol. Environ. Policy* 2007; 10(1):89–95

[4] Sanlloriente-Méndez S, Domínguez-Renedo O, Arcos-Martínez MJ. Determination of arsenic(III) using platinum nanoparticle-modified screen-printed carbon-based electrodes. *Electroanalysis* 2009; 21(3-5):635–639.

[5] Brusciotti F, DUBY P. Cyclic voltammetry study of arsenic in acidic solutions. *Electrochimica Acta* 2007; 52(24):6644–6649.

[6] Arcibar-Orozco JA, Avalos-Borja M, Rangel-Mendez JR. Effect of phosphate on the particle size of ferric oxyhydroxides anchored onto activated carbon: As(V) removal from water. *Environ. Sci. Technol* 2012; 46(17):9577–9583

[7] Vitela-Rodríguez AV, Rangel-Mendez JR. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) nanoparticles. *J. Environ. Manage* 2013; 114(1):225–231

[8] Cepriá G, Hamida S, Laborda F, Castillo JR. Electroanalytical determination of arsenic(III) and total arsenic in 1 mol L⁻¹ HCl using a carbonaceous electrode without a reducing agent. *Anal. Lett* 2009; 42(13):1971–1985

[9] Jagiello J. Stable numerical solution of the adsorption integral equation using splines. *Langmuir* 1994; 10(8):2778–2785

[10] Pierce ML, Moore CB. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res* 1982; 16(7):1247–1253

[11] Grygar T. Electrochemical dissolution of iron(III) hydroxides: more information about the particles. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun* 1996; 61(1):93–106

[12] Montes-Morán MA, Suárez D, Menéndez JA, Fuente E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon* 2004; 42(7):1219–1225

[13] Negrea A, Muntean C, Lupa L, Lazau R, Ciopec M, Negrea P. Arsenite adsorption on some materials containing iron. Effect of anionic species. *Chemical Bulletin of "Politehnica" University of Timisoara* 2010; 55(69):46–49

[14] Lenoble V, Bouras O, Deluchat V, Serpaud B, Bollinger JC. Arsenic adsorption onto pillared clays and iron oxides. *J. Colloid Interface Sci* 2002; 255(1):52–58

[15] Sherman D. Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 2003; 67(22):4223–4230

[16] Melitas N, Conklin M, Farrell J. Electrochemical study of arsenate and water reduction on iron media used for arsenic removal from potable water. *Environ. Sci. Technol*