

Caracterización de materiales de carbono sol-gel funcionalizados para la detección electroquímica de glucosa

M. Sánchez-Suárez¹, M. González-Barriuso¹, M. C. Blanco-López², A. Sánchez Calvo², A. B. García¹, A. Arenillas¹, I. Cameán¹, N. Rey-Raap¹

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono (INCAR-CSIC). Grupo de Investigación de Materiales para Energía, Medio Ambiente y Catálisis (MATENERCAT). C/ Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, España.

² Universidad de Oviedo. Facultad de Química. Grupo de Nanopartículas, Membranas y Bioanálisis (NanoBioMem). Av. Julián Clavería, 8, 33006, Oviedo, España.

mario.sanchez@incar.csic.es

Palabras clave: sol-gel, química superficial, electroquímica, sensores.

Introducción

Los sensores de glucosa son dispositivos analíticos rápidos y sensibles que permiten monitorizar la cantidad de glucosa en sangre, facilitando así el diagnóstico y control de enfermedades como la diabetes. Los sensores más utilizados hasta ahora son de tipo enzimático, si bien las enzimas poseen un coste elevado y baja estabilidad. Es por ello que, en los últimos años, el empleo de nanomateriales en sustitución de las enzimas ha suscitado gran interés. Estos sensores no enzimáticos, combinados con una detección electroquímica, permiten obtener dispositivos que realizan análisis sencillos, rápidos, económicos y con mayor estabilidad [1]. Sin embargo, los materiales utilizados han de tener unas determinadas propiedades, por lo general antagónicas, que potencien la detección, como son una elevada porosidad y alta conductividad eléctrica. En base a esto, en este trabajo se han desarrollado diferentes materiales de carbono funcionalizados para su uso como electrodo de sensores para la detección electroquímica de glucosa. Dichos materiales se prepararon a partir de un soporte carbonoso y una fase activa. Como soportes se utilizaron materiales de carbono con diferentes propiedades químicas y porosas. Como fase activa se emplearon metales de transición obtenidos a partir de diferentes precursores. La incorporación de los metales en el soporte de carbono se llevó a cabo desde el inicio de la síntesis (*in-situ*) y mediante un postratamiento de impregnación húmeda (*ex-situ*).

Experimental

Se sintetizaron un xerogel de carbono (CX) y un aerogel de grafeno (GA) mediante el método sol-gel utilizando la tecnología microondas como método de calentamiento. El CX se sintetizó utilizando resorcinol y formaldehído como reactivos principales y agua como disolvente [2], mientras que para GA se empleó como disolvente una dispersión de óxido de grafeno. La reacción sol-gel se llevó a cabo a 85 °C durante 3 horas. Tras la síntesis, los materiales se secaron en estufa a 85 °C hasta peso constante (CX) o en un liofilizador previa congelación (GA). Posteriormente, los materiales orgánicos se carbonizaron en un horno a 1000 °C durante 2 h en flujo de N₂ (250 mL/min). Finalmente, se funcionalizaron *ex-situ* con precursores de níquel (cloruro, acetato y nitrato), hasta alcanzar un 5% p/p del metal en el material final, y se sometieron a un proceso de reducción a 600 °C durante 6 h. Los materiales funcionalizados *in-situ* se prepararon a partir de un GA obtenido a partir del mismo proceso descrito anteriormente, pero disolviendo el precursor metálico en la mezcla precursora. Estos materiales se carbonizaron, pero no se sometieron a un proceso de reducción. Todos los materiales preparados se caracterizaron en cuanto a su química, porosidad, conductividad eléctrica, así como electroquímicamente mediante voltamperometrías cíclicas empleando electrodos serigrafados de carbono Dropsens (SPCE DRP-11L). Para la caracterización electroquímica, se prepararon dispersiones de los materiales en Nafion y agua, y se modificó la superficie del electrodo de trabajo con 6 µL de dicha dispersión dejando secar a 40°C. Como electrolito se empleó una disolución de glucosa 1mM en medio ácido o básico.

Resultado y discusión

Los materiales preparados son mayoritariamente macroporosos, alcanzando un porcentaje de porosidad del 95 % en el caso de los GAs. No se observan grandes diferencias en el área superficial, siendo de aproximadamente 550 m²/g en todos los materiales, pero sí en la conductividad eléctrica. Los GAs poseen una conductividad 4 y 7 veces superior respecto al CX cuando se incorpora el níquel *ex-situ* o *in-situ* (con menor % de carga del metal), respectivamente (Tabla 1).

En cuanto a la caracterización electroquímica, la presencia de grafeno en los aerogeles así como la incorporación del agente metálico provoca un aumento en las intensidades de pico de oxidación. Los voltamperogramas cíclicos en presencia de glucosa muestran que en los GA funcionalizados la oxidación del níquel y la contribución de la electrooxidación de la glucosa se producen simultáneamente en el mismo pico a un potencial de oxidación de 0.47 V, a diferencia de las medidas en ausencia de glucosa, donde únicamente se detecta la oxidación del níquel a un potencial menor.

Tabla 1. Caracterización de los materiales dopados con Ni (precursor acetato de Ni)

	CX	5%Ni-CX (<i>ex situ</i>)	GA	5%Ni-GA (<i>ex situ</i>)	2%Ni-GA (<i>in situ</i>)
Conductividad (S m ⁻¹)	22	50	180	195	343
Porosidad (%)	77	-	95	-	95
Densidad helio (g cm ⁻³)	2,05	2,13	2,14	2,19	2,28

Conclusiones

La incorporación del Ni en los materiales cataliza la oxidación de la glucosa de forma efectiva. Una mayor conductividad y porosidad del material permiten obtener una mejor respuesta electroquímica, resultando ser dos propiedades clave. Los resultados obtenidos muestran que los aerogeles funcionalizados (*in-situ* y *ex-situ*) poseen un gran potencial para su uso en sensores electroquímicos no enzimáticos de detección de glucosa.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación del MICINN de España y de la Unión Europea NextGeneration EU/ PRTR (PID2020-113001RB-I00 I00 MCIN/AEI-10.13039/501100011033), así como las subvenciones del Principado de Asturias (AYUD/2021/50921 y AYUD/2021/52132). MSS agradece al MICINN por su contrato predoctoral PRE2021-098471 y NRR agradece al proyecto Metgel 101059852.

Referencias

- [1] G. A. Naikoo et al. Recent Advances in Non-Enzymatic Glucose Sensors Based on Metal and Metal Oxide Nanostructures for Diabetes Management - A Review. *Frontiers in chemistry* (2021), 9, 748957.
- [2] N. Rey-Raap, J.A. Menendez, A. Arenillas, Simultaneous adjustment of the main chemical variables to fine-tune the porosity of carbon xerogels, *Carbon*, 78; 490-499; 2014.
- [3] L. dos Santos-Gómez, J. R. García, M. A. Montes-Morán, J. A. Menéndez, S. García-Granda, and A. Arenillas, "Ultralight-Weight Graphene Aerogels with Extremely High Electrical Conductivity," *Small*, vol. 17; no. 41; 2021.