

## Nano(selectividad)compósita de nanotubos de carbono-poli(4-vinilpiridina) para complejación de iones cobre. Preparación y caracterización

*Franco A. Bertolino<sup>a</sup>, Cecilia de Carvalho Castro e Silva<sup>b,c</sup>, Murilo Santhiago<sup>b,c</sup>, Noelia A. Martínez<sup>a</sup>, Pedro Aranda<sup>a</sup>, Lauro T. Kubota<sup>b,c</sup>, Julio Raba<sup>a</sup>*

<sup>a</sup>INQUISAL. Departamento de Química, Universidad Nacional de San Luis.  
CONICET. Chacabuco 917. D5700BWS. San Luis, Argentina

<sup>b</sup>Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemistry – UNICAMP, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

<sup>c</sup>National Institute of Science and Technology of Bioanalytics, UNICAMP, P.O. Box 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil  
[bertolin@unsl.edu.ar](mailto:bertolin@unsl.edu.ar)

### **Introducción**

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTCs) en el año 1991 por Sumio Iijima, han despertado un considerable interés debido a sus propiedades estructurales únicas, gran área superficial, alta conductividad eléctrica y elevada estabilidad química y mecánica [1]. Estas características hacen que sean interesantes candidatos para muchas aplicaciones en electroanálisis, en particular en el desarrollo de sensores electroquímicos [2]. Sin embargo, uno de los problemas para preparar sensores electroquímicos basados en NTCs es su baja solubilidad en los medios acuosos usuales empleados para realizar determinaciones [3].

Existen diferentes estrategias que se han propuesto para superar este problema y un método para aumentar la dispersión de los NTCs es su modificación superficial a través de la funcionalización química, la cual, también facilita su interacción con las moléculas orgánicas y biológicas [4]. Los métodos tradicionales de funcionalización utilizan agentes oxidantes fuertes (ácido sulfúrico y nítrico) que pueden destruir la estructura sp<sup>2</sup> de los NTCs y, por tanto, cambiar sus propiedades electrónicas [5].

Una estrategia para una funcionalización "suave" es el método de modificación covalente con polímeros, la misma consiste en el crecimiento del polímero a partir de las superficies de NTCs a través de la polimerización *in situ* de monómeros, iniciada por especies químicas inmovilizadas sobre las paredes laterales y los bordes de los NTCs [6]. El tipo de monómero usado, permite que el nanocompósito sea empleado en la construcción de plataformas para complejar selectivamente iones metálicos, formando un complejo polímero-metal [7]. El anclaje de diferentes iones en estas plataformas es muy interesante, ya que algunos muestran propiedades electrocatalíticas a bajo potencial redox, estas propiedades hacen que estos iones sean excelentes candidatos para estudios electroquímicos y modificación de electrodos [8].

### **Objetivo**

El presente trabajo tiene como objetivo la construcción y caracterización de una plataforma funcional de nanocompósitos de MWCNTs que contienen poli(4-vinilpiridina) (P4VP) para la complejación selectiva de iones cobre.

### **Materiales y métodos**

#### **Equipamiento**

Las experiencias voltamperometrías fueron realizadas en un potenciostato PGSTAT-30 marca AUTOLAB, los softwares utilizados para el control de las medidas fueron: GPES 4.9 y FRA 4.8, ambos de ECO CHEMIE BV, Holanda. Una celda electroquímica convencional de vidrio de 5,0 mL compuesta de tres electrodos fue utilizada, siendo el

electrodo de trabajo de carbono vítreo (ECV, área geométrica 0,071 cm<sup>2</sup>) modificado, el de referencia de calomelano saturado (ECS) y el auxiliar un alambre de platino.

Las micrografías fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL JSM-5610LV, a través del software Noran System Six, de THERMO. Las micrografías fueron obtenidas utilizando las condiciones óptimas de preparación del ECV modificado.

### **Polimerización de los NTCs con P4VP**

Para la obtención del nanocompuesto NTCs-P4VP, se utilizó un procedimiento descrito por Qin et. al. [9]. En un balón de vidrio conteniendo 70 mL de DMF, se le adicionaron 50 mg de NTCs, la mezcla se agito durante 20 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se agregaron 80 mg de AIBN y 10 mL de 4-vinilpiridina. La solución fue agitada en un baño termostatzado a 70 °C durante 48 horas. Después de este paso, la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y diluida hasta 300 mL con DMF. El sobrenadante fue centrifugado durante 6 horas y filtrado al vacío, a través de una membrana PTFE de diámetro de poro 0,20 µm.

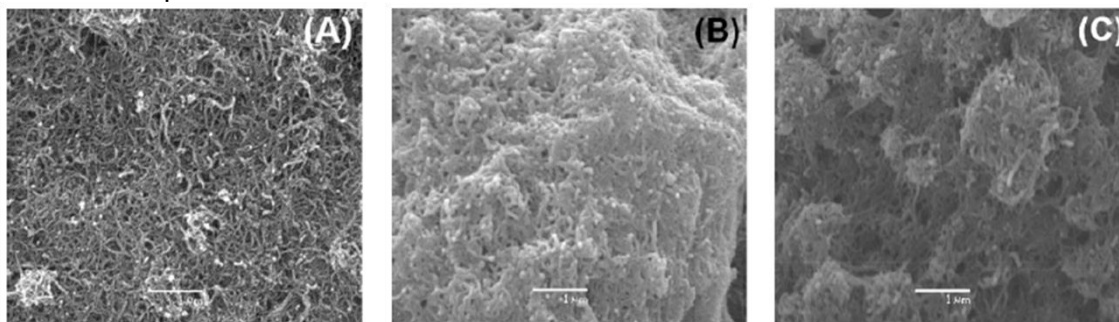
### **Preparación del ECV modificado con NTCs-P4VP/Cu<sup>2+</sup>**

Antes de las modificaciones, el electrodo de trabajo fue acondicionado según protocolo de limpieza y testeado con voltamperometría cíclica en solución de hexacianoferrato (II/III) de potasio 5,0 mmol L<sup>-1</sup> en KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, entre los potenciales 0 y 450 mV, a 10 mV s<sup>-1</sup>. Posteriormente, se preparó la dispersión, de NTCs polimerizados con P4VP (NTCs-P4VP), de la siguiente manera: 6 mg del nanocomposito fue dispersado en 1,0 mL de DMF y ultrasonizando durante 2 horas. Una alícuota de 2,5 µL de esta dispersión se añadió sobre el ECV limpio y a continuación el electrodo se dejó secar a temperatura ambiente, observándose una formación de una película homogénea sobre su superficie. El electrodo se sumergió por 83 min en una solución acuosa de 50,00 mmol L<sup>-1</sup> de CuCl<sub>2</sub>, con el fin de complejar iones cobre sobre la superficie del ECV modificado. Los parámetros tales como, concentración de NTCs-P4VP, concentración de la solución de CuCl<sub>2</sub> y tiempo de complejación, fueron previamente optimizados a través de un diseño central compuesto centrado en las caras.

## **Resultado y discusión**

### **Caracterización por MEB del CV/MWCNTs-PVP/Cu<sup>2+</sup>**

Las imágenes fueron obtenidas por MEB de las superficies de carbono vítreo modificadas en las condiciones optimizadas con NTCs, NTCs-P4VP y NTCs-P4VP/Cu<sup>2+</sup>. Con el análisis de la Figura 1(A) se puede observar que los NCTs se distribuyen uniformemente sobre la superficie. Con referencia a la Figura 1(B) es evidente que hay un cambio en la morfología de los NTCs, debido a la presencia de P4VP, indicando que P4VP se polimerizó satisfactoriamente sobre el nanomaterial de carbono. Al realizar el análisis de la Figura 1(C), se puede concluir que la formación del complejo, entre P4VP y Cu<sup>2+</sup>, no da lugar a un cambio importante en la morfología del nanocomposito.



**Figura 1.** Micrografía de la superficie de carbono vítreo modificada con NTCs (A), NTCs-P4VP (B) y NTCs-P4VP/Cu<sup>2+</sup> (C). Ampliación de 20000 veces.

### **Caracterización electroquímica del ECV/MWCNTs-PVP/Cu<sup>2+</sup>**

Inicialmente fueron realizados algunos experimentos con el fin de estudiar las propiedades electroquímicas del nanocompósito. Así se obtuvieron voltamogramas cíclicos con el electrodo modificado en el intervalo de potencial de -450 a 450 mV, a diferentes velocidades de barrido (10-850 mV s<sup>-1</sup>). La respuesta electroquímica del ECV/NTCs-PVP/Cu<sup>2+</sup> exhibió una cupla redox bien definida en la región de sobrepotenciales bajos, con un potencial formal de 0 mV vs ECS, a una velocidad de barrido de 10 mV s<sup>-1</sup>. Los gráficos de corrientes de pico anódico y catódico ( $I_p$ ) en función de la velocidad de barrido de potencial, exhibieron un comportamiento lineal, lo que indica que los iones cobre poseen un comportamiento electroquímico típico de las especies redox confinadas sobre en la superficie del electrodo [10]. Fueron utilizadas las expresiones formuladas por Laviron, para el caso de especies electroactivas confinadas en la superficie del electrodo. Con estas expresiones se calculó el valor del coeficiente de transferencia electrónica ( $\alpha$ ), el número de electrones involucrados en el proceso redox ( $n$ ) y la constante de velocidad heterogénea de transferencia electrónica ( $k_s$ ). Obteniéndose resultados satisfactorios. Además, se ensayó la selectividad del nanocompósito con diferentes iones metálicos, evidenciándose la complejación selectiva por los iones cobre (II).

### **Conclusión**

No fue necesario realizar ningún pre-tratamiento previo de los NTCs y su funcionalización se produjo en una única etapa. Se logró modificar NTCs a través de la polimerización *in situ* con 4-vinilpiridina. Fue posible obtener dispersiones estables del nanocompósito en medio de DMF, además al poseer grupos piridínicos en su composición, se pudo utilizar en la construcción de una plataforma funcional para complejación de iones cobre (II). Las micrografías posibilitaron una caracterización morfológica de cada etapa en la construcción del nanocompósito. La técnica de voltametría cíclica posibilitó determinar importantes parámetros cinéticos como  $n$ ,  $\alpha$  y  $k_s$ , referentes al proceso redox de Cu I/II y a los ensayos de selectividad.

### **Referencias**

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [2] A. Huczko, Appl. Phys. A 74 (2002) 617.
- [3] M.D. Rubianes, G.A. Rivas, Electrochem. Commun. 9 (2007) 480.
- [4] S. Banerjee, T.H. Benny, S.S. Wong, Adv. Mater. 17 (2005) 17.
- [5] F. Pompeo, D.E. Resasco, Nano Lett. 4 (2002) 369.
- [6] N.G. Sahoo, S. Ranab, J.W. Chob, L. Li, S.H. Chana, Prog. Polym. Sci. 35 (2010) 837.
- [7] T. Kaliyappan, P. Kannan, Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 343.
- [8] L. Que Jr., W.B. Tolman, Nature 455 (2008) 333.
- [9] S. Qin, D. Qin, W.T. Ford, D.E. Resasco, J.E. Herrera, Macromolecules 37 (2004) 9963.
- [10] A.J. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods – Fundamental and Applications, 2nd ed., Wiley, NY, 2001.