

DETECCIÓN DE GLIADINA A TRAVÉS DE ELECTRODOS DE GRAFITO MODIFICADOS SUPERFICIALMENTE CON ÓXIDO DE GRAFENO Y DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO.

Luis Acevedo (1), José Martínez (2)

- (1) Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica “Mitsuo Ogura”. Caracas-Venezuela.
- (2) Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Equilibrios en Solución. Caracas-Venezuela.

Email: gliacevedi@gmail.com

La necesidad de conocer el contenido de gliadina (proteína del gluten responsable de causar los efectos de la enfermedad celíaca) en los alimentos ha motivado al desarrollo de diversos métodos para su detección. Por lo tanto, este proyecto pretende el desarrollo de un sensor para la detección y cuantificación de gliadina, que no amerite el uso de biomoléculas, debido al elevado costo de adquisición que conllevan. En este sentido, se llevó a cabo la modificación superficial de electrodos de grafito usando óxido de grafeno (GO) y nanopartículas de Fe_xO_y (npsFe), para evaluar la posible detección de gliadina mediante la técnica de Voltamperometría de Onda Cuadra (VOC). La síntesis del GO se realizó mediante electroexfoliación del grafito según el procedimiento reportado por Hamra [1]. La síntesis de las npsFe se realizó a partir de reacciones de hidrólisis de sales de cloruros de Fe^{2+} y Fe^{3+} , bajo condiciones de pH y potencial tales que la formación de óxidos del metal estuvo favorecida termodinámicamente. Estas condiciones se establecieron con base en la información suministrada por el Diagrama de Pourbaix del Hierro (en agua) a una temperatura de 25°C [2]. La Figura 1 obtenida por microscopía electrónica de barrido (MEB) revela la presencia de un agregado de nanopartículas esféricas, de tamaño promedio igual a 76 nm, cuyo análisis composicional (mediante espectroscopía EDX) nos confirma la presencia de los elementos Fe y O, en una relación atómica de 7:2. Ahora bien, los electrodos consistieron en barras cilíndricas de grafitos de longitud media igual a 1,5 cm, con caras circulares de 3 mm de diámetro. La cara de trabajo se lijó y pulió hasta lograr un acabado tipo espejo. Con cada uno de los dos agentes modificantes (GO y npsFe) se prepararon dispersiones de 2 mg en 2 mL de etanol. Las mezclas se llevaron al ultrasonido durante 10 min, para lograr una buena dispersión de las partículas y luego, se depositó una gota de $5\ \mu\text{l}$ de la dispersión de interés sobre la superficie de la cara pulida del electrodo, la cual se dejaba secar a temperatura ambiente durante al menos 2 horas [3]. Mediante MEB, se caracterizó la superficie del electrodo (ver Figura 2) revelando poca homogeneidad en la distribución del agente modificante, siendo esta la causa probable de que posteriormente, la reproducibilidad del método de detección usando distintos electrodos, fuese del 13,92%. Ahora bien, por la inactividad electroquímica característica de los aminoácidos que conforman a la gliadina, el enfoque del proceso de detección estuvo dirigido hacia la inhibición de la señal de oxidación del par electroactivo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ [4]. Así, la adición de gliadina generaba una disminución proporcional de la corriente de pico anódico del Voltamperograma de OC conforme era adsorbida en la superficie del electrodo. Con las mediciones, se construyeron diversas curvas de calibrado; a partir de las cuales se procedió al cálculo de las cifras de méritos, ver Tabla 1. En el experimento también fue posible observar una fuerte dependencia entre las características superficiales del electrodo de trabajo y la detección de gliadina, pues la data anterior fue comparada con las mediciones obtenidas a partir de electrodos modificados solo con GO. Para este caso, si bien existía una inhibición de señal, ésta no era cuantificable, pues los resultados presentaban variaciones aleatorias para distintas concentraciones de gliadina en el sistema.

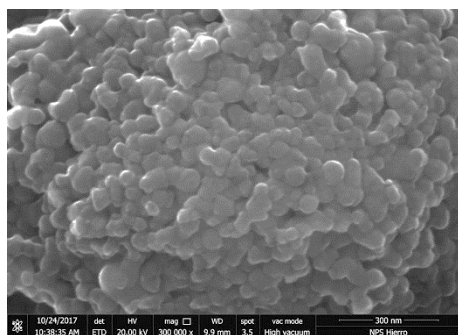
REFERENCIAS

[1] Hamra, A.A.B; Lima, H.N; Chee, W.K.; Huang, H.M. (2016) “Electro-exfoliating graphene from graphite for direct fabrication of supercapacitor”. Applied Surface Science. 360: 213–223.

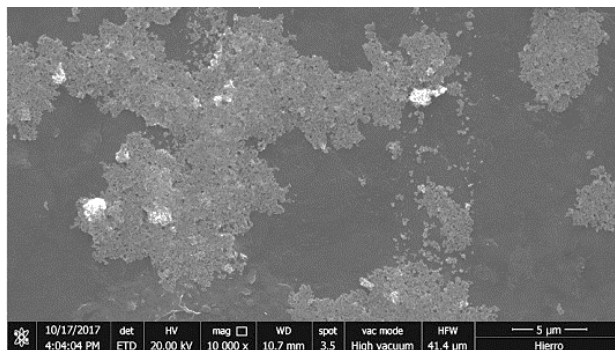
- [2] Pourbaix, M. (1966). "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions". 1° Edición. Oxford. Editorial Pergamon Press Ltd.
- [3] Acevedo, L. (2018) "Estudio electroquímico de electrodos de grafeno modificados y su posible aplicación como sensor electroquímico de Gliadina". Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela.
- [4] Chekin, F. Singh, S., Vasilescu, A. Dhavale, V., Kurungot, S., Boukherroub, R., Szunerits, S. (2016) "Reduced Graphene oxide modified electrodes for sensitive sensing of Gliadin in food samples". ACS Sens, 1(12): 1462-1470.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Microscopía Electrónica "Dr. Mitsuo Ogura", Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.



300 nm



5 μm

Figura 1. Agregado de nanopartículas de óxido de hierro Fe_xO_y .

Figura 2. Superficie de un electrodo de grafito modificado con óxido de grafeno y nanopartículas de óxido de hierro

Tabla 1. Cifras de mérito determinadas para el sensor electroquímico de gliadina, usando un electrodo de grafito modificado con GO y NpsFe

Cifras de mérito	Resultado
Sensibilidad	$8,11 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$
Límite de detección	5,5 ppm
Límite de cuantificación	22,2 ppm
Rango Lineal	0,0 – 48,4 ppm