

Determinación de hidroquinona usando un electrodo de carbono vítreo modificado con quitosano, nanotubos de carbono de pared múltiple y líquido iónico. Posible uso como sensor

Laura Scarpetta¹, Adrián Mariño¹, Karen Bolaños¹, Yaritza Leiva¹, Paola Castiblanco¹,
Édgar Nagles^{2*}

¹ Universidad de la Amazonia, Facultad de Ciencias Básicas, Programa de Química, Florencia, Colombia. Campus Porvenir. Calle 17, diagonal 17 con carrera 3E.

² Universidad de Ibagué, Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Ibagué, Colombia. Carrera 22, calle 67 B/Ambalá.

*Correo electrónico: edgar.nagles@unibague.edu.co.

Recibido para evaluación: 25 de abril de 2015.

Aceptado para publicación: 22 de septiembre de 2015.

RESUMEN

La propiedad electroactiva de hidroquinona (HQ) se estudió sobre un electrodo de carbono vítreo modificado con quitosano, nanotubos de carbono de pared múltiple (Ch-MWCNT-GCE). La HQ se depositó a un potencial controlado sobre la superficie del electrodo y la oxidación de la HQ se midió por voltametría de onda cuadrada (SWV, por sus siglas en inglés). Se observó una corriente de oxidación a 0,39 V y una corriente de reducción a 0,21 V con un ΔV de 0,18 V; ello indicó un proceso reversible. Un aumento en las corrientes de oxidación y de reducción de casi 50% se observó cuando el Ch-MWCNT-GCE se recubrió con líquido iónico (LI). El electrodo se caracterizó por voltamperometría cíclica (CV, por sus siglas en inglés) en presencia y sin la presencia de diferentes líquidos iónicos con distinto anión, siendo el más óptimo el líquido iónico (LI) 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (BMIMPF₆). Se estudiaron las variables experimentales como pH, tiempo de adsorción (τ_{ads}) y potencial de adsorción (E_{ads}), así como también las potenciales interferencias. Bajo las óptimas condiciones (pH 3,0; τ_{acc} 60s; E_{acc} 0,10 V), el pico de la corriente es proporcional a la concentración de HQ entre $4,20 \times 10^{-6}$ y $30,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, con un límite de detección de $2,45 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. La desviación estándar relativa para una solución que contiene $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de HQ, fue de 1,5% para siete medidas iguales. El método se validó con una muestra de agua dopada con HQ.

Palabras clave: hidroquinona, voltamperometría de adsorción, electrodo modificado, líquido iónico.

SUMMARY

Determination of hydroquinone using a glassy carbon electrode modified with chitosan, multi-wall carbon nano-tubes and ionic liquid. Possible use as sensor

Property of the electroactive hydroquinone (HQ) was studied on a glassy carbon electrode modified chitosan, multi wall carbon nanotubes (Ch-MWCNT-GCE). HQ is deposited at a controlled potential to the electrode surface and oxidation of HQ is measured by square wave voltammetry (SWV). An oxidation current to 0.39 V and a reduction current to 0.21 V with a 0.18 ΔV indicating a reversible process were observed. An increase in the flow of oxidation and reduction of almost 50% was observed when the Ch-MWCNT-GCE was coated with ionic liquid (LI). The electrode was characterized by cyclic voltammetry (CV) in the presence and without the presence of different ionic liquids with different anion being the most optimal ionic liquid (LI) 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆). Experimental variables such as pH, adsorption time (TADs) and adsorption potential (E_{ads}), as well as potential interference, were studied. Under optimal conditions (pH 3.0; τ_{acc} 60s; E_{acc} 0.10 V) the peak current is proportional to the concentration of HQ between 4.20×10^{-6} and 30.0×10^{-5} mol L⁻¹ with a detection limit of 2.45×10^{-7} mol L⁻¹. The relative standard deviation for a solution containing 1.0×10^{-4} mol L⁻¹ HQ was 1.5% for seven equal measures. The method was validated with a water sample doped with HQ.

Key words: Hydroquinone, adsorption voltammetry, modified electrode, ionic liquid.

INTRODUCCIÓN

La hidroquinona (HQ) (figura 1), cuya denominación de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) es benceno-1,4-diol, es un compuesto fenólico usado ampliamente como antioxidante, agente inhibidor, colorante, y en muchos más procesos industriales gracias a sus propiedades biológicas y químicas. Sin embargo, debido a la toxicidad que presenta en los seres humanos y la dificultad en su degradación, se convierte en un contaminante ambiental peligroso [1]. De ahí la necesidad del desarrollo de nuevas metodologías que permitan su determinación.

Algunas de las técnicas más usadas en la determinación de HQ son la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, por sus siglas en inglés) [2] y la espectrofotometría [3]. Por otro lado, las técnicas electroanalíticas han empezado a llamar la atención gracias a su bajo costo, fácil operación y gran sensibilidad. La innovación de esta técnica radica en la optimización del electrodo modificado, el cual incrementa la sensibilidad y la selectividad. Por esta técnica se ha cuantificado la HQ, usando una gran variedad de electrodos modificados. Algunos son: grafeno-quitosano [4], nanotubos de carbono [5, 6], poli(3,4-etilendioxitiofeno) sobre electrodo de oro [7] y nanopartículas de oro [8]. Los cuales presentan límites de detección por debajo de $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Además, el uso de líquidos iónicos en la modificación de electrodos usados en la determinación de hidroquinona se ha incrementado debido al aumento de la señal, la cual mejora la sensibilidad. Algunos líquidos iónicos usados para determinar la HQ por técnicas electroquímicas son: 1-butil-3-metilimidazolio hexafluoroborato (BMIMBF₆) [8], 3-etil-1-vinilimidazolio tetrafluoroborato (EVIMBF₄) [6], 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato (BMIMPF₆) [9] y 1-butilpiridinio hexafluorofosfato (BPPF₆) [10]. El efecto positivo de los líquidos iónicos en la modificación de electrodos se puede explicar con base en sus propiedades conductoras y la amplia ventana electroquímica que presentan [11].

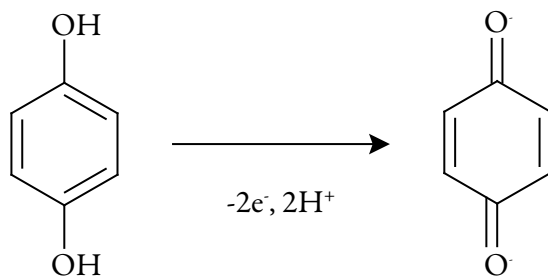


Figura 1. Estructura molecular y proceso de oxidación de hidroquinona (HQ).

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos

El agua empleada para la preparación de disoluciones se obtuvo del sistema MiliQ. 18 MΩ cm. Las disoluciones de patrones con $2,0 \times 10^{-3}$ y $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de HQ se prepararon a partir del reactivo puro de Sigma-Aldrich. Las disoluciones de tampones de fosfato se prepararon a partir del ácido fosfórico y ajustando el pH requerido con disolución de NaOH 2,0 mol L⁻¹ y diluyendo 10 veces con agua, LI: 1-etil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato ([EMIM]F₃MSO₃), 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato

([BMIM]BF₄) y 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato ([BMIM]PF₆). Se obtuvieron de Merck: pureza del 99%, nanotubos de carbono de pared múltiple Ø 5-10 nm, altura 0,5-20 µm; pureza ≥ 95% y quitosano se adquirieron de Sigma-Aldrich.

Instrumentos y equipos

Para el desarrollo de las medidas voltamperométricas se utilizó un analizador voltamétrico VA Computrace (Metrohm). La celda consta de un sistema de tres electrodos: un electrodo de trabajo de carbono vítreo (GC, por sus siglas en inglés), un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹, un alambre de platino como electrodo auxiliar y barra para agitación. En la preparación de los tampones se utilizó un pH-metro Orion 430 con electrodo de membrana de vidrio.

Procedimiento

En la celda electroquímica se agregó 9,0 mL de agua desionizada 18 MΩ cm y 1,0 mL de tampón; no es necesario desgasificar. Se trazó el blanco. Posteriormente, se agregó HQ entre $2,0 \times 10^{-7}$ y $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para voltamperometría de onda cuadrada (SWAdSV) y $2,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ para voltamperometría cíclica (CV) y se trazó el respectivo voltamperograma de HQ. En las curvas de calibrado se adicionó la misma cantidad de agua desionizada, y tampón.

Preparación del electrodo de trabajo (Ch-MWCNT-LI-GCE)

Antes de cada medición, el electrodo de carbono vítreo (GC) se pulió para limpiar completamente su superficie, utilizando sílice en suspensión (Al₂O₃) de 0,3 y 0,05 µm, se enjuagó con HNO₃ 0,3 mol L⁻¹, agua y metanol durante cinco minutos en un baño ultrasónico, y se secó con N₂. La preparación del electrodo modificado Ch-MWCNT-IL fue desarrollado como reporta Nagles et al. [12]. El electrodo de carbono vítreo Ch-MWCNT-IL recién preparado se sometió a 10 ciclos de potencial entre 0,00 a 1,20 V (0,10 mV s⁻¹) para obtener una superficie estable, reproducible y limpia. El mismo electrodo se usó en una serie de mediciones. La figura 2 muestra el proceso de modificación.

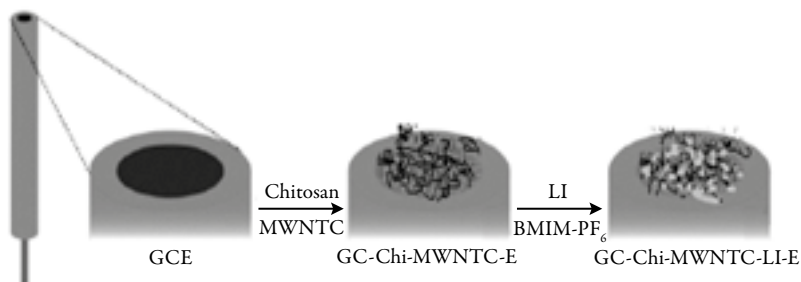


Figura 2. Preparación del electrodo modificado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del electrodo de trabajo (Ch-MWCNT-LI-GCE) con HQ

La respuesta de HQ sobre un electrodo de carbono vítreo modificado con Ch-MWCNT se muestra en la figura 3. Con $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ. En *buffer* acetato de pH 3,5 y velocidad de barrido (V) de 100 mV s^{-1} . Se observa claramente una señal de oxidación de HQ a 0,58 V y una señal de reducción a 0,02 V (curva A) con un ΔV de 0,56, indicando un proceso cuasi-reversible. Las señales de óxido-reducción de HQ $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ se incrementan más de 200% en la presencia del electrodo modificado con Ch-MWCNT (curva B). Por otro lado, la señal de oxidación cambia a 0,40 V y la de reducción a 0,23 V, con un ΔV de 0,17 V, indicando un proceso más reversible comparado con el electrodo sin modificar. Posiblemente, estos cambios de potencial a menos positivos y menos negativos pueden ser una evidencia de un proceso catalítico entre la HQ y la superficie del electrodo Ch-MWCNT-GCE.

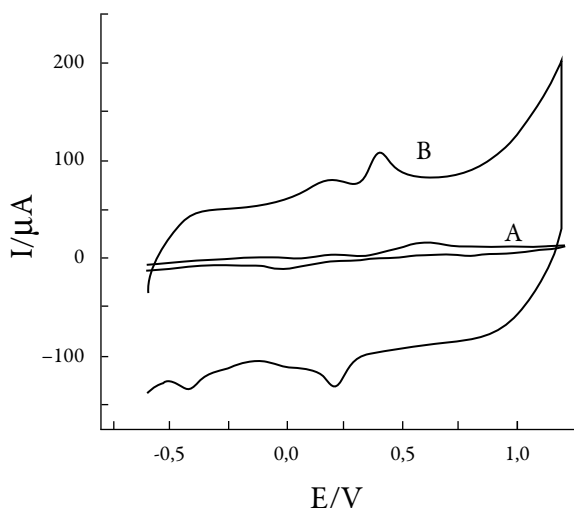


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos de HQ: $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; sobre GCE (curva A) y Ch-MWCNT-GCE (curva B). Condiciones: pH 3,5; V: 100 mV s^{-1} .

Cuando el Ch-MWCNT-GCE se modifica con LI ($[\text{BMIM}]\text{PF}_6$), las señales presentan cambios en los potenciales y corrientes de óxido-reducción (figura 4). El ΔE cambia a 0,15 V, facilitando aún más el proceso de óxido-reducción de la hidroquinona. Por otro lado, los valores de corriente de oxidación y de reducción aumentaron casi 50%

(figura 4, A y B), facilitando el depósito de hidroquinona sobre la superficie del electrodo o facilitando el transporte de carga. El electrodo de carbono vítreo modificado con Ch-MWCNT-LI se selecciona como el óptimo y se usó para todas las medidas. Estudios con otros líquidos iónicos con anión diferente como BF_4^- , PF_6^- y F_3MSO_3^- , en orden creciente de tamaño de anión respectivamente, mostraron que el PF_6^- con tamaño mediano era el más favorable, ya que mejoraba la corriente y disminuía el ΔE . Se seleccionó como óptimo para todas las medidas.

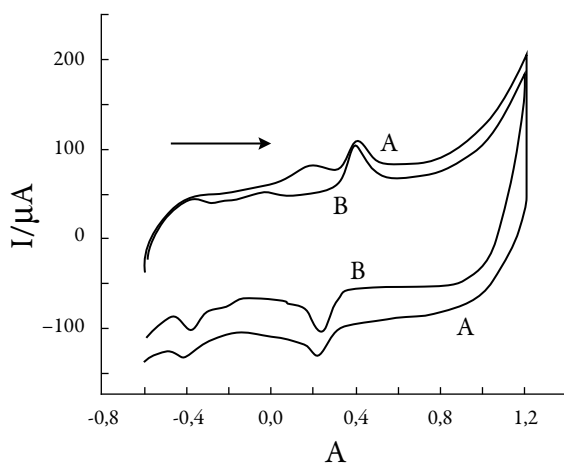


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos de HQ: $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; sobre Ch-MWCNT-GCE (curva A) y Ch-MWCNT-LI-GCE (curva B). Condiciones: pH 3,5; V: 100 mV s^{-1} . LI; [BMIM] PF_6 .

Estudio en función del pH

El pH es un parámetro importante que influye en la corriente y el potencial redox. La desprotonación de los dos grupos OH- de HQ produce la señal de oxidación y de reducción. A valores de pH mayores de 3,5 sucede la desprotonación química de dichos grupos disminuyendo la corriente. A valores de pH menores, la HQ está protonada y la corriente de oxidación se incrementa. Este estudio se realizó por (CV) con HQ: $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, y se varió el pH de la disolución entre 2,0 y 9,0 utilizando 1 mL de sistema tampón ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$), ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) y ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) de concentración $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Se aplicó una velocidad de barrido (V) de 100 mV s^{-1} . Los resultados se presentan en la figura 5. Como se muestra, la mayor corriente de pico se obtuvo a pH 3,2 y luego a pH mayores decrece rápidamente. Este valor de pH fue usado en los estudios posteriores.

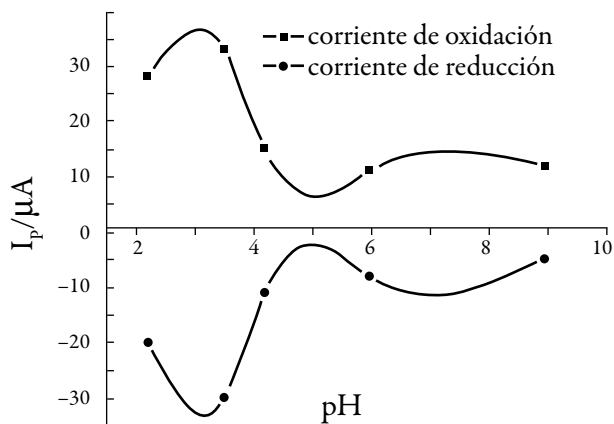


Figura 5. Efecto del pH en la corriente de oxidación y reducción de HQ: $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; sobre Ch-MWCNT-LI-GCE, velocidad de barrido (V) de 100 mV s^{-1} .

Efecto de la velocidad de barrido (V)

La figura 6 muestra el efecto de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (V)^{1/2} sobre la corriente de pico de HQ: $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Los resultados muestran un incremento proporcional de la corriente de pico entre 3,0 y 7,0 (V)^{1/2}. Esto indica que el proceso electroquímico es controlado por difusión. A valores mayores de (V)^{1/2} la corriente de pico decrece, indicando que la transferencia de carga no es rápida. Resultados similar a los reportados por Liu *et al.* [9].

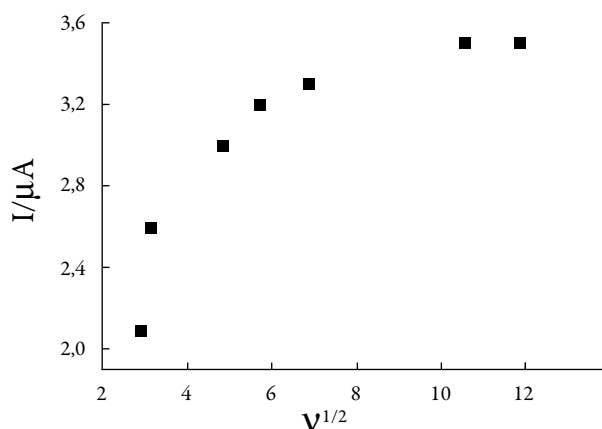


Figura 6. Efecto de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($V^{1/2}$) en la corriente de oxidación; pH 3,2.

Estudio en función del potencial de adsorción (E_{ads})

Este estudio se realizó utilizando HQ: $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, y se varió el potencial de adsorción entre 0,0 y 0,9 V por voltamperometría de onda cuadrada (SWAdV), mientras las otras condiciones permanecieron constantes: pH 3,2; τ_{ads} 60 s. La corriente de pico aumenta hasta un potencial de adsorción de 0,10 V para luego decrecer proporcionalmente. El valor de 0,10 V fue elegido para las posteriores mediciones.

Estudio en función del tiempo de acumulación (τ_{ads})

En este estudio se utilizó HQ: $1,65 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, y se varió el tiempo de adsorción entre 0,0 y 100 s por voltamperometría de onda cuadrada (SWAdV), mientras las otras condiciones permanecieron constantes: pH 3,2; E_{ads} : 0,10 V. La corriente de pico aumenta con el τ_{ads} hasta 60 s y luego decrece ligeramente, tal vez por la saturación de la superficie del electrodo. Se escogió el τ_{ads} de 60 s.

Parámetros de la técnica en la etapa de barrido

La onda cuadrada se optimizó con una frecuencia de 15 Hz, un potencial del escalón de 4 mV y una amplitud del pulso de 40 mV. A otros valores diferentes se pierde la forma del pico de oxidación.

Construcción de curva de calibración

La figura 7 muestra los voltamperogramas de adsorción en función de la concentración de HQ sobre Ch-MWCNT-LI-GCE. Condiciones experimentales: pH 3,2 (100 μL de tampón fosfato $0,4 \text{ mol L}^{-1}$); τ_{ads} : 60 s y E_{ads} : 0,10 V.

La curva de calibrado de HQ tiene un rango de concentración entre $4,20 \times 10^{-6}$ y $30,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. La precisión expresada como la desviación estándar relativa (RSD, por sus siglas en inglés) fue de 1,5% para siete medidas consecutivas de la misma muestra, con un contenido de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ. El límite de detección (LD), según el método de Miller y Miller [13], fue de $2,45 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Validación y estudio de interferencias

Se validó la metodología usando muestras dopadas de agua MilliQ con $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de HQ. Cuantificando por el método de adición de estándar se obtuvieron valores entre $4,2$ y $3,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ con un error relativo de -13% . Colorantes como amaranto y tartracina no interfieren. Por otro lado, la presencia de catecol interfiere con el análisis de HQ por el método propuesto. La optimización del electrodo puede ser usada en otro tipo de matrices y su estudio quedaría abierto a futuras investigaciones.

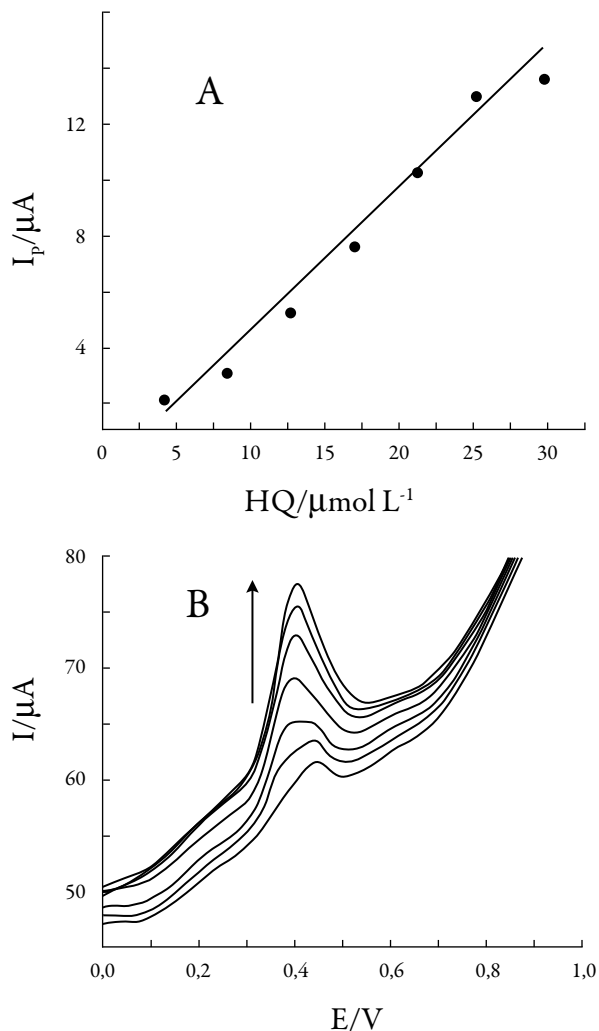


Figura 7. Curva de calibración. A) voltamperogramas de adsorción, B) de HQ; pH 3,2; τ_{ads} : 60 s; E_{ads} 0,10 V.

CONCLUSIONES

El electrodo modificado con Ch-MWCNT-LI-GCE es muy conveniente para la cuantificación de HQ. El método propuesto es sencillo, de bajo costo y es conveniente para determinar la HQ en matrices que contienen colorantes o en fármacos usados en dermatología.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Ibagué, por su apoyo a la investigación con el proyecto 15-343-INT, y a la Universidad de la Amazonia, por el proyecto de semillero de electroquímica.

REFERENCIAS

1. H. Kunyun, W. Xingsheng, M. Xianghai, Z. Haitao, S. Shin-ichiro, Amperometric determination of hydroquinone and catechol on gold electrode modified by direct electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Sensors and Actuators B*, **193**, 212 (2014).
2. G. Marrubini, E. Calleri, T. Coccini, A. Castoldi, L. Manzo, Direct analysis of phenol, catechol and hydroquinone in human urine by coupled-column HPLC with fluorimetric detection, *Chromatographia*, **62**, 25 (2005).
3. A. Afkhami, H. Khatami, Indirect kinetic-spectrophotometric determination of resorcinol, catechol, and hydroquinone, *J. Anal. Chem.*, **56**, 429 (2001).
4. H. Yina, Q. Zhang, Y. Zhou, Q. Ma, T. Liu, L. Zhu, S. Ai, Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples, *Electrochim. Acta*, **56**, 2748 (2011).
5. C. Bu, X. Liu, Y. Zhang, L. Li, X. Zhou, X. Lu, A sensor based on the carbon nanotubes-ionic liquid composite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **88**, 292 (2011).
6. X. Feng, W. Gao, S. Zhou, H. Shi, H. Huang, W. Song, Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces, *Anal. Chim. Acta*, **805**, 36 (2013).
7. K. He, X. Wang, X. Meng, H. Zheng, S. Suye, Amperometric determination of hydroquinone and catechol on gold electrode modified by direct electrodeposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Sensors and Actuators B*, **193**, 212 (2014).

8. S. Hu, Y. Wang, X. Wang, L. Xu, J. Xiang, W. Sun, Electrochemical detection of hydroquinone with a gold nanoparticle and graphene modified carbon ionic liquid electrode, *Sensors and Actuators B*, **168**, 27 (2012).
9. X. Liu, Z. Ding, Y. He, Z. Xue, X. Zhao, X. Lu, Electrochemical behavior of hydroquinone at multi-walled carbon nanotubes and ionic liquid composite film modified electrode, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **79**, 27 (2010).
10. W. Sun, Y. Wang, Y. Lu, A. Hu, F. Shi, Z. Sun, High sensitive simultaneously electrochemical detection of hydroquinone and catechol with a poly(crystal violet) functionalized graphene modified carbon ionic liquid electrode, *Sensors and Actuators B*, **188**, 564 (2013).
11. N. Guzmán, J. Fernández, M. Parada, C. Orbegozo, M. Rodríguez, A. Padrón, Cation, anion and co-ion effect on the aggregation of ionic liquids in aqueous solution, *Quim. Nova*, **33**, 1703 (2010).
12. É. Nagles, P. Álvarez, V. Arancibia, M. Báez, V. Garretón, N. Ehrenfeld, Amperometric and voltammetric determination of oxytetracycline in trout salmonid muscle using multi-wall carbon nanotube, ionic liquid and gold nanoparticle film electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 11745 (2012).
13. J.C. Miller, J.N. Miller, "Estadística y quimiometría para química analítica", 4^a ed., Addison-Wesley, Madrid, 2002, pp. 124-125.