ISSN 1870-4069

Síntesis de catalizadores de oro-carbón con jugo de granada, y su evaluación en celda de combustible microfluídica de glucosa

Uriel Mariscal-Pedraza[1], Juan Carlos Martínez-Espinosa[1], Andrés Dector-Espinoza[2], Juan Manuel Olivares-Ramírez[2], Raúl Carrera-Cerritos[1]

[1] Instituto Politécnico Nacional, México

[2] Universidad Tecnológica de San Juan del Río (UTSJR), División de Química Industrial yEnergías Renovables, México

umariscalp1400@alumno.ipn.mx

Resumen. En el presente estudio se reporta la síntesis verde (con jugo de granada) de catalizadores a base de nanopartículas de oro (Au) y carbón vulcan (XC72R). Los catalizadores sometieron a un tratamiento térmico con la finalidad de estudiar su efecto en las propiedades estructurales y catalíticas del material. La caracterización se realizó por TEM y DRX, y se evaluó el desempeño como ánodo en una celda de combustible microfluídica alimentada con glucosa y sangre humana fresca. Tal desempeño se determinó a través de la densidad de corriente máxima,el voltaje a circuito abierto y la densidad de potencia máxima, calculadas de unacurva de polarización.

Palabras clave: Catalizador de oro, síntesis verde, granada, celda microfluídica.

Synthesis of Gold-Carbon Catalysts with Pomegranate Juice, and Its Evaluation in a Glucose Microfluidic Fuel Cell

Abstract. In the present study, the green synthesis (with pomegranate juice) of catalysts based on gold nanoparticles (Au) and vulcan carbon (XC72R) is reported. The catalysts underwent a thermal treatment in order to study its effect on the structural and catalytic properties of the material. The characterization was carried out by TEM and XRD, and the performance as an anode in a microfluidic fuel cell fed with glucose and fresh human blood was evaluated. Such performance was determined through the maximum current density, open circuit voltage and maximum power density, calculated from a polarization curve.

Keywords: Gold catalyst, green synthesis, grenade, microfluidic cell.

1. Introducción

Las crecientes aplicaciones y desarrollo de los catalizadores de oro en áreas de la electrocatálisis, catálisis y biomédica, ha impulsado a explorar síntesis más amigables conel medio ambiente y con sus métodos de purificación, ya que los contaminantes remanentes no solo generan una preocupación por el medio ambiente sino también limitan sus aplicaciones biológicas y catalíticas. Las síntesis verdes emplean extractos de frutas, plantas, microorganismos y/o virus para reducir el oro del $HAuCl_4$ y convertirlo ennanopartículas, en un solo paso, a comparación de las síntesis químicas que emplean agentes para reducir, estabilizar el tamaño de las partículas y aditivos para el control de forma [1].

Las celdas de combustible microfluídicas son dispositivos electroquímicos capaces deconvertir la energía química del combustible alimentado, donde emplean electrodos (cátodo y ánodo) a base de catalizadores, típicamente nanopartículas soportadas en un material conductor como el carbón vulcan (XC72R) [2]. La glucosa es un combustible muy atractivo para estos microdispositivos, por tener un amplio contenido energético, abundancia, fácil producción y extracción, pero, sobre todo, se encuentra presente en algunos de los fluidos del cuerpo, haciendo posible su aplicación en aparatos biomédicos implantables o no (marcapasos, sensores médicos, glucómetros, baterías, biochips)que necesiten de una fuente de energía estable y continua.

Esta tecnología requiere de ánodos altamente activos para electro oxidar la glucosa, por lo que se han explorado materiales a base de oro-carbón por metodologías químicas [3]. Particularmente, se ha reportado que los compuestos fitoquímicos de la planta de granada poseen la capacidad de producir nanopartículas de oro con geometrías anisotrópicas, que son particularmente interesantes porque exponen planos cristalográficos de altaenergía que son importantes en reacciones químicas sensibles a la estructura, tal y comola electro oxidación de glucosa [4, 5].

Por esta razón, en el presente estudio se retoman las síntesis reportadas de nanopartículas de oro con glucosa, y se amplía, para producircatalizadores de oro y carbón vulcan (Au/XC72R). Adicionalmente, en el presente trabajo se muestra el efecto de un tratamiento térmico post síntesis, en el desempeño comoánodo en una celda de combustible microfluídica para llevar a cabo la electro oxidaciónde glucosa.

2. Metodología

Síntesis de los catalizadores. El equivalente al 90% en peso de carbón (Grado reactivo, Fuel Cell Store) y el 10% de Au (solución de $AuHCl_4$, Sigma Aldrich, grado reactivo) se dispersaron en un matraz con agua desionizada aforado a un volumen total de 50 ml, una vez alcanzada la temperatura de 60°C se adicionaron 600 ppm de jugo de granada previamente filtrada. Al finalizar el tiempo de síntesis de 6 horas se filtraron las muestras a vacío con papel No. 9 (Whatman).

El catalizador obtenido se dividió endos lotes para cada una de las síntesis, con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura de calcinado. Para este análisis ambos lotes se dejaron secar a 70°C. Posteriormente, uno de los lotes secos se calcinó en una mufla eléctrica (FELISA AR-340) a 200°C por 2 horas.

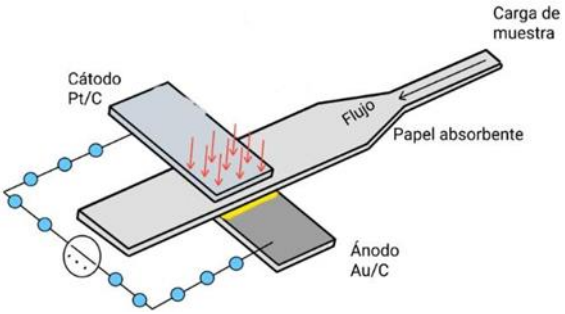

Fig. 1. Diseño estructural de la micro celda utilizada para la experimentación, mostrando cada una de las partes de la celda.

Caracterización. Un miligramo de catalizador se dispersó con 1 ml de alcohol isopropílico en un tubo Eppendorf, se mezcló en ultrasonido por 5 minutos y se extrajo un 1 µL de mezcla para colocarlo en una rejilla de cobre (Ted Pella). La rejilla se dejó secary se observó en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) (JEOL JEM-1010,Tokyo, Japón) operado a 80 kV, caracterizando y midiendo el tamaño de partículas pormedio del programa Digital Micrograph.

La medición XRD se registró en un difractómetro de Rigaku usando una fuente X de CuKα, operada con un tamaño de paso $2\theta = 0.01^{\circ}$ y un tiempo de paso de 1 s. El equipo de difracción de rayos X que se obtuvo se encuentra en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotectonologías del Instituto Politécnico Nacional (CNMN).

Evaluación en celda de combustible. Para la construcción de la celda microfluídica se emplearon dos electrodos, el platino (Pt) como cátodo y el Au/XC72R como ánodo, preparando las tintas de acuerdo con la metodología [3], donde por cada miligramo de muestra se adicionan 73 µL de alcohol isopropílico y 7 µL de nafión, y sonicando por 10 min cada tinta. Depositando las tintas en papel Toray® (Technoquip Co. Inc. TGPH-120) en un área de 0.5x 0.5 cm por medio de un aerógrafo.

Para colocar la muestra se construyó una tira de papel absorbente (GE Healthcare Life Sciencias, Whatman No.5)con dimensiones de 1.0 × 0.5 cm. Al montar la celda se colocó el ánodo en la parte inferior, el papel absorbente en medio y el cátodo en la parte superior, conectando cadauno de los electrodos con los cables del Potenciostato (Zahner Zennium), ver Figura 1.Se midió el OCP (Open Circuit Potencial), la curva de densidad de polarización registradas a 20 mV/s con las muestras de glucosa (5mM, 10mM) en KOH (0.3M) y sangrehumana fresca.

3. Resultados y discusión

En la Fig. 2 se muestran los catalizadores sin y con tratamiento térmico (izquierda y derecha, respectivamente). Se observaron nanopartículas de forma esférica y una distribución de tamaño de 80 a 260 nm (promedio de 160 nm) en los catalizadores sin tratamiento térmico, mientras que en el catalizador calcinado se obtuvieron nanopartículas de forma esférica con un promedio de 175 nm.

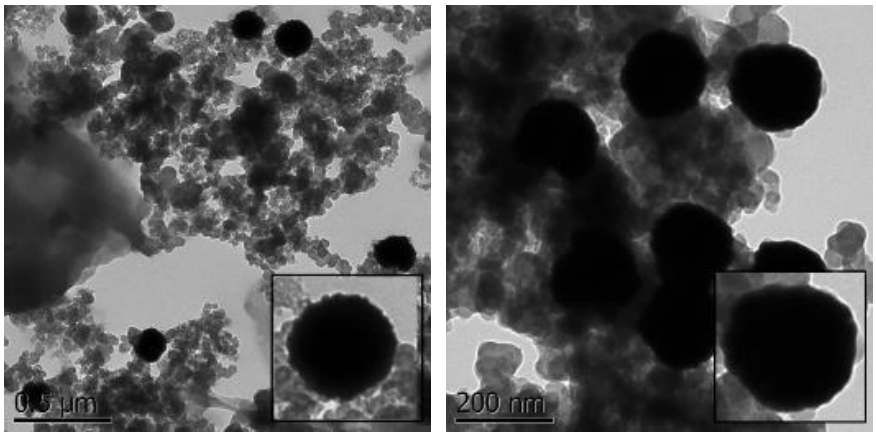

Fig. 2. Micrografía del catalizador Au/XC72R sin tratamiento (Izquierda) y con tratamiento térmico (Derecha). Donde las figuras de color negro son respectivas a las AuNPs de oro y las áreas de grises son el carbón vulcan.

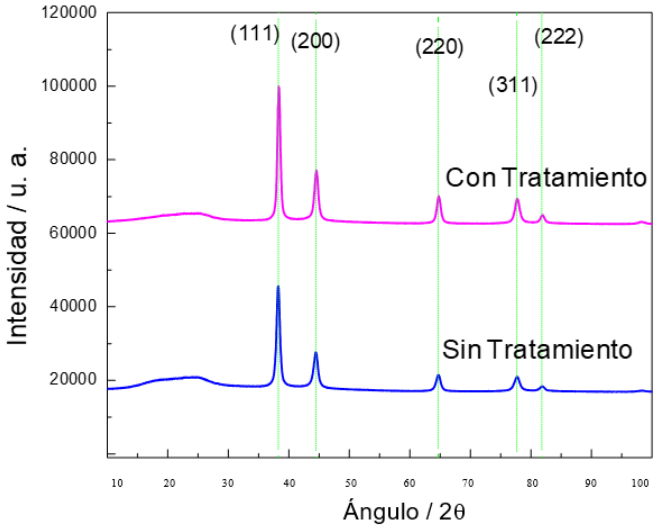

Fig. 3. Patrones de difracción de rayos X del catalizador Au/XC72R sin tratamiento y con tratamiento térmico.

Los componentes fitoquímicos presentes en el jugo de la granada al ser sometidos a estas condiciones de síntesis generaron picos en la superficie de las nanopartículas que le dan una apariencia similar aun virus o erizo de mar. Estos picos superficiales se desvanecieron después de aplicar el tratamiento térmico al catalizador.

En la Fig. 3 se muestran los patrones de difracción de ambos catalizadores. Se identificaron refracciones ubicadas en ángulos correspondientes a los planos (111), (200), (220), (311) y (222), de la estructura *CCC* (cúbica centrada en las caras) del oro

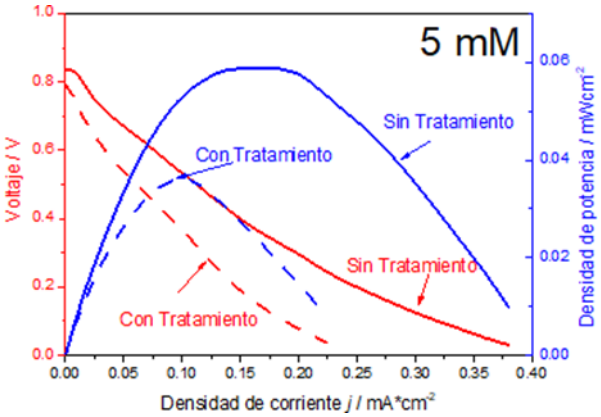

Fig. 4. Curvas de descarga de celda de combustible microfluídica con electrodos de Au/XC72R sintetizado con extracto de granada y alimentada con glucosa 5 mM (no se muestran curvas para 10 mM y sangre por cuestiones de espacio).

(JCPDS 04-0784). Es interesante hacer notar que no se observó alguna estructura cristalina en el catalizador, distinta al oro puro *CCC*. Esto indica que la metodología verde con jugode granada genera catalizadores altamente puros, desde el punto de vista de la cristalografía.

El tamaño promedio de los cristales calculado con la ecuación de Debye Scherrer fue de 90.5 y 107.6 nm, para los catalizadores sin y con tratamiento térmico, respectivamente. Estos valores fueron inferiores a los tamaños obtenidos por TEM (160 y 175mn, respectivamente), lo que indica que las nanopartículas sobre el carbón vulcan tienen una naturaleza policristalina. El tamaño de cristal mayor en el catalizador calcinadoconfirma la modificación de tamaño y forma que se observó por TEM.

Al comparar los resultados obtenidos en celda de combustible para los catalizadores se observó que el catalizador calcinado mostró un valor menor de OCP para muestras de glucosa a bajas concentraciones; mientras que el OCP fue superior para el catalizador calcinado cuando la alimentación se cambió a sangre humana. La densidad de corriente máxima y la densidad de potencia máxima de los catalizadores fueron mayorespara los catalizadores sin tratamiento térmico, independientemente del combustible y la concentración alimentados a la celda.

Este resultado muestra que los catalizadores sin tratamiento térmico poseen mayor electro actividad que los catalizadores con tratamiento térmico. El mejor desempeño en celda de los catalizadores sintetizados con jugode granada se observó a 10 mM de glucosa, con un OCV de 0.96 V, una densidad de corriente máxima de 0.466 mA/cm^2 y una densidad de potencia máxima de 0.25 mW/cm^2.

4. Conclusión

Los compuestos fitoquímicos de la granada han demostrado tener la capacidad de generar AuNPs con tamaño y forma uniformes. Al evaluar las AuNPs como ánodo en lasceldas microfluídicas mostraron entran en rango de los desempeños de celda ya

reportados en la literatura con catalizadores sintetizados por métodos químicos o comerciales; lo cual muestra que esta metodología verde con jugo de granada es igualmente efectiva, y que incluso podría eventualmente ser mejorada, por ejemplo, funcionalizando el carbón para aumentar la interacción con las nanopartículas de oro.

Agradecimientos: Los Autores agradecen a Lourdes Palma Tirado y al CNMN por su contribución con la caracterización de los materiales por TEM y XRD, respectivamente. RCC Agradece a la SIP-IPN por el apoyo con el proyecto SIP20211828 y 20221805.

Referencias

1. Rao, A.: Facile synthesis of size tunable gold nanoparticles by pomegranate (Punica granatum) leaf extract: Applications in arsenate sensing. Materials Research Bulletin, vol. 48, pp. 1166–1173 (2013) doi: 10.1016/j.materresbull.2012.12.025
2. Espinoza, A. D.: Diseño, construcción y evaluación de celdas de combustible microfluídicaspara oxidación de glucosa. Doctoral, Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica (2016)
3. Dillon, R., Srinivasan, S., Aricò, A. S., Antonucci, V.: International activities in DMFC R&D: status of technologies and potential applications. Journal of Power Sources, vol. 127, pp. 112–126 (2004) doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.032
4. Ahmed, S., Anuu, Ikram, S., Yudha, S. S.: Biosynthesis of gold nanoparticles: A green approach. Journal of Photochemistry & Photobiology B: Biology, vol. 161, pp. 141–153 (2016) doi: 10.1016/j.jphotobiol.2016.04.034
5. Morales-Acosta, D., Rodríguez-G., H., Godinez, L. A., Arriaga, L. G.: Performance increaseof microfluidic formic acid fuel cell using Pd/MWCNTs as catalyst. Journal of Power Sources, vol. 195, no. 7, pp. 1862–1865 (2010) doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.007