

MODIFICACION DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO CON NANOPARTICULAS DE ORO PARA SU UTILIZACION EN LA CUANTIFICACION DE ADENINA

Brandan, Ezequiel.; Mishima, Horacio T.; Paz Zanini, Verónica I.

Instituto de Bionanotecnología (INBIONATEC-CONICET), Universidad Nacional de Santiago del Estero (UNSE), RN 9, Km 1125, Villa El Zanjón. (CP 4206) - Santiago del Estero, Argentina.

ezequielbrandan82@gmail.com

Introducción y Objetivos

La adenina es un compuesto orgánico nitrogenado de fórmula $C_5H_5N_5$, es un derivado de la purina en la que un hidrógeno ha sido sustituido por un grupo amino (NH_2). Tiene un efecto generalizado sobre la circulación coronaria y cerebral, el control del flujo de sangre, la prevención de las arritmias cardíacas. Los cambios anormales de este compuesto en el organismo sugieren deficiencia y mutación del sistema inmunológico y pueden indicar la presencia de diversas enfermedades. Su nivel de concentración es considerado como parámetro importante para el diagnóstico de cáncer, el SIDA, el estado de energía celular y las respuestas a diversas terapias. Por lo tanto, su determinación es de gran importancia a la biociencia y el diagnóstico clínico¹. En este sentido, los sensores electroquímicos se destacan como dispositivos óptimos debido a su rapidez, sensibilidad, bajo requerimiento instrumental y de procesamiento de muestra, y la posibilidad de medir in situ².

El presente trabajo propone el estudio y la caracterización electroquímica de electrodos de pasta de carbono modificados con nanopartículas de oro (AuNPs) y su influencia en la detección electroquímica de adenina. Asimismo se evalúa el efecto de la aplicación del pre-tratamiento electroquímico que involucra una oxidación a elevados potenciales en una solución saturada de Na_2CO_3 y a continuación un ciclado en $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 0.1M pH7 sobre los electrodos modificados. El desarrollo del trabajo está orientado a la optimización de las condiciones experimentales de preparación y operacionabilidad de los electrodos (efecto del tratamiento, composición de la pasta (% de AuNPs), pH, fuerza iónica), y a la determinación de los parámetros analíticos de los mismos (sensibilidad, rango de linealidad)

Metodología

Las nanopartículas de oro (AuNPs) se sintetizaron de acuerdo al método descrito por Turkevich³. Por su parte, las pastas de carbono modificadas con las AuNPs se obtuvieron mezclando el polvo de grafito con volúmenes determinados de los coloides de oro y dejando evaporar el solvente durante 12 hs. Las pastas se prepararon en una proporción 70:30 de polvo de grafito/AuNP y aceite vegetal mediante molienda en un mortero de ágata durante 30 minutos. La actividad electrocatalítica de los electrodos se evaluó mediante voltametría cíclica (VC) y voltametría diferencial de pulso (VDP). Una vez optimizadas las variables experimentales, los parámetros relacionados al mecanismo de la reacción fueron evaluados mediante VC, mientras que a través de VDP se obtuvieron las características analíticas: sensibilidad, rango de linealidad.

Resultados

Las condiciones experimentales óptimas se obtuvieron con el pre-tratamiento que involucró aplicación de un potencial anódico de 1,2V durante 5 minutos, al electrodo sumergido en una solución sin agitar de Na_2CO_3 saturado⁴. Posteriormente se realizó tres barridos sucesivos de potencial en el intervalo comprendido entre 0 y 1.5V a una velocidad de barrido de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, seguidamente se utilizó en la detección del analito.

El uso de los parámetros obtenidos mediante VC⁵ nos permitió comprobar que el número de protones y electrones transferidos durante la oxidación electroquímica de la Adenina es 2 y $k_s = 1.56 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, lo cual está de acuerdo con datos previamente informados en bibliografía⁶⁻⁸. Empleando la técnica de VDP se calcularon los parámetros analíticos del sensor, tabla 1.

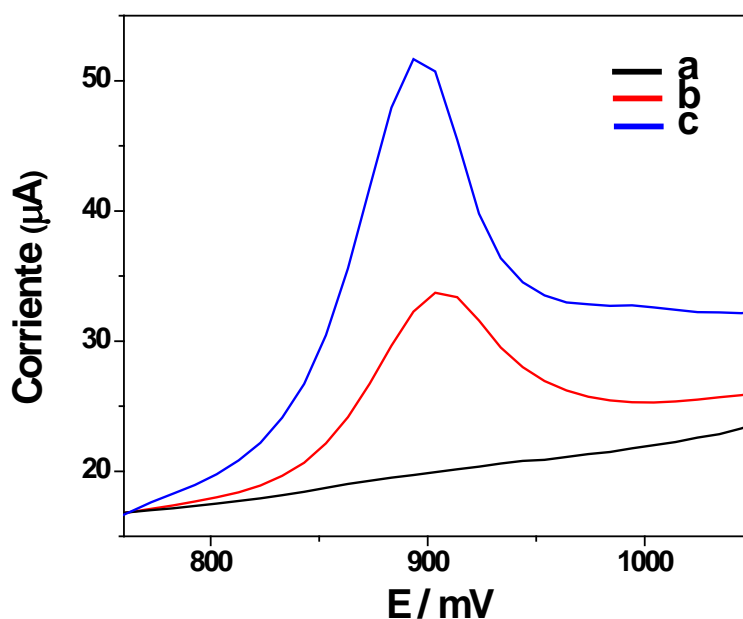


Figura 1. Voltagramas obtenidos mediante VDP, en una solución de Adenina $10 \mu\text{M}$. Electrolito soporte: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 0.1M pH7 en la superficie de CPE (curva b) y en el CPE-AuNPs (curva c). La curva a, muestra la respuesta del CPE pero en ausencia de adenina.

Tabla 1: Parámetros analíticos

Sensibilidad $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	Rango de linealidad μM
1.5 ± 0.4	1 - 20

Conclusiones

La utilización de electrodos de pasta de carbono representa una opción simple y económica en el diseño de sensores electroquímicos. Sin embargo, muchas veces se requiere la modificación de la misma en busca de optimizar los parámetros de medida (cinéticos y/o analíticos)². En este sentido, la modificación con nanopartículas metálicas resulta una estrategia sencilla, reproducible y eficaz que da lugar a

superficies que exhiben propiedades óptimas hacia la detección de diversos compuestos.

En el presente trabajo, la modificación de electrodos de pasta de carbono con AuNPs seguido de un pre-tratamiento de oxidación en una solución alcalina y posterior ciclado en bufer fosfato a pH7 resulta en una estrategia óptima para la detección electroquímica de adenina. Más aún, el potencial de oxidación observado para este compuesto es sumamente promisorio hacia la utilización de este sensor en muestras reales, debido que evitaría la posible interferencia de otras sustancias presentes en la muestra.

- (1) Xiao, F.; Zhao, F.; Li, J.; Liu, L.; Zeng, B. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 7781.
- (2) Bakker, E.; Telting-Diaz, M. *Analytical chemistry* **2002**, *74*, 2781.
- (3) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55.
- (4) Cui, G.; Yoo, J. H.; Lee, J. S.; Yoo, J.; Uhm, J. H.; Cha, G. S.; Nam, H. *Analyst* **2001**, *126*, 1399.
- (5) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*; Wiley New York, 1980; Vol. 2.
- (6) Brett, C. M.; Brett, A. M. O.; Serrano, S. H. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *366*, 225.
- (7) Gonçalves, L. s. M.; Batchelor-McAuley, C.; Barros, A. A.; Compton, R. G. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14213.
- (8) Huang, K.-J.; Niu, D.-J.; Sun, J.-Y.; Han, C.-H.; Wu, Z.-W.; Li, Y.-L.; Xiong, X.-Q. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, *82*, 543.