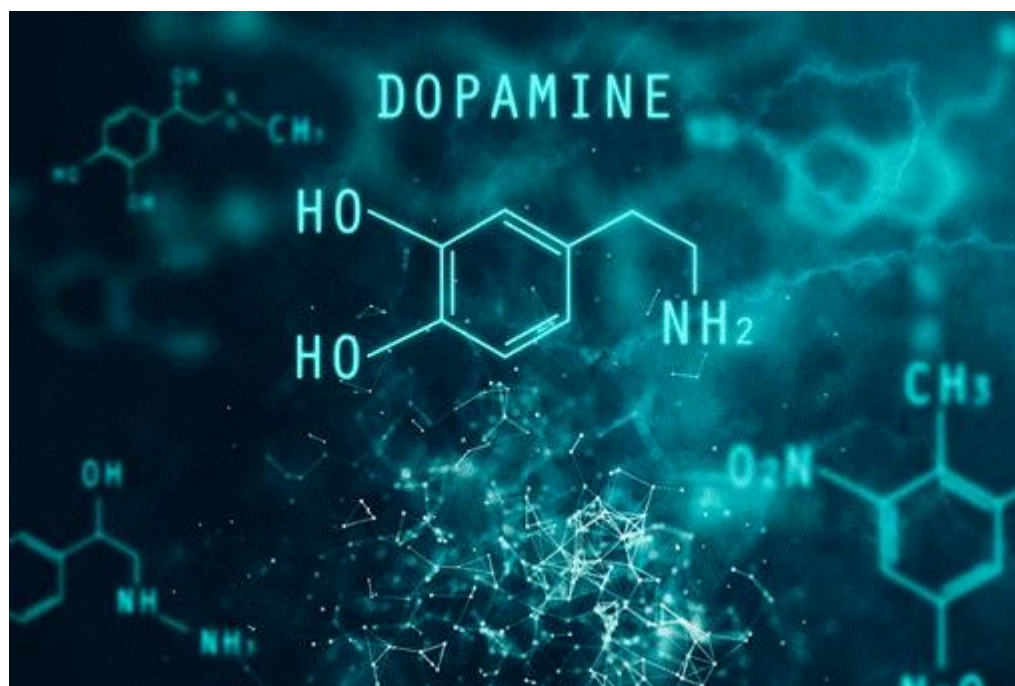


Electropolimerización de 5Aphen en un disolvente eutéctico profundo (DES) sobre un electrodo de carbón vítreo y su aplicación dirigida a la detección de dopamina

Electropolymerization of 5Aphen in a deep eutectic solvent (DES) onto glassy carbon electrode and its application aimed at dopamine detection treatment



Fuente: <https://medicoplus.com/neurologia/dopamina>

Estefania Godoy-Colin^a, Silvia Corona-Avendaño^a, Manuel Palomar-Pardavé^a,
Jessica Osorio-Ramos^a, María Teresa Ramírez-Silva^b

^a Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Área de Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

^b Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, Área de Química Analítica. Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, Iztapalapa, C.P. 09340, Ciudad de México, México.

*Correspondencia para autor: Estefania Godoy-Colin
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Correo electrónico: al2193803826@azc.uam.mx

Resumen

En este trabajo se modificó la superficie de un electrodo de carbón vítreo (GCE) mediante la electropolimerización de la molécula 5-amino-1,10-fenantrolina (5Aphen) para formar Poly5Aphen, a partir de su respectivo monómero disuelto en un DES a base de Cloruro de Colina-urea (ChCl-Urea) y su evaluación sobre la respuesta de dopamina (DA). Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica (VC) mostraron que fue posible polimerizar 5Aphen sobre la superficie del GCE utilizando un DES como medio electrolítico para su síntesis. Por otra parte, al evaluar la respuesta electroquímica de la DA mediante VC, se identificó la formación de máximos y mínimos en la corriente de pico (i_p) asociados al proceso de oxidación y reducción de la DA al emplear tanto el GCE sin modificar (GCE desnudo) y el GCE modificado con Poly5Aphen (GCE/Poly5Aphen). Sin embargo, los resultados por voltamperometría de pulso diferencial (DPV), mostraron que al emplear el electrodo GCE/Poly5Aphen se requiere de menor energía para oxidar a la DA, debido a que se registró un desplazamiento de las señales del pico de oxidación hacia potenciales menores con respecto a las señales arrojadas por el GCE desnudo.

Palabras clave: Electrodo de carbón vítreo, polímero conductor, Poly5Aphen, disolvente eutéctico profundo, dopamina, sensor.

Abstract

In this work, the surface of a vitreous carbon electrode (GCE) was modified by electropolymerizing the molecule 5-amino-1,10-phenanthroline (5Aphen) to form Poly5Aphen, from its respective monomer dissolved in a DES based on Choline Chloride -urea (ChCl-Urea) and its evaluation on the dopamine (DA) response. The results obtained by cyclic voltammetry (VC) showed that it was possible to polymerize 5Aphen on the surface of the GCE using a DES as an electrolytic medium for its synthesis. On the other hand, when evaluating the electrochemical response of DA by VC, the formation of maxima and minima in the peak current (i_p) associated with the oxidation and reduction process of DA was identified when using both the unmodified GCE (GCE bare) and the Poly5Aphen modified GCE (GCE/Poly5Aphen). However, the results by differential pulse voltammetry (DPV) showed that when using the GCE/Poly5Aphen electrode, less energy is required to oxidize DA, due to the fact that a displacement of the oxidation peak signals was registered towards lower potentials with respect to the signals thrown by the bare GCE.

Key words: Glassy carbon electrode, conductive polymer, Poly5Aphen, deep eutectic solvent, dopamine, sensor.

Introducción

Sigue siendo de interés científico el estudio de las propiedades electroquímicas que presentan los electrodos modificados con polímeros conductores (PC) en la detección de moléculas orgánicas de carácter biológico (Palomar-Pardavé y col., 2014; Prathisha y col., 2016).

Se ha encontrado que los Disolventes Eutécticos Profundos o DES (Deep Eutectic Solvent) se presentan como una opción favorable y de gran potencial en su uso como medio electrolítico para la electrosíntesis de PC, debido a su alta conductividad, baja volatilidad, ventanas de gran potencial, facilidad de preparación, bajo costo y biodegradabilidad que presentan en comparación con los disolventes acuosos y orgánicos convencionales (Prathisha y col., 2016). Sin embargo, cabe resaltar que en la literatura publicada, no se ha encontrado evidencia del uso de DES en la electropolimerización de PC como la Poly5Aphen.

Por otra parte, entre las moléculas biológicas más estudiadas están los neurotransmisores (NT), debido a que controlan diversas funciones conductuales y fisiológicas del sistema nervioso central y periférico (Baranwal & Chandra, 2018). En esta categoría se encuentra la dopamina (DA), cuyos niveles anormales se ha asociado con varios trastornos neurológicos como la esquizofrenia, Parkinson, la enfermedad de Alzheimer, la enfermedad de Huntington, el trastorno por déficit de atención, la hiperactividad y la adicción a las drogas (Kim y col., 2008). Por lo tanto, desarrollar sensores electroquímicos que presenten una mejor selectividad y sensibilidad a partir de agentes modificantes que proporcionen a los electrodos una detección rápida y sensible de DA en un sistema biológico es de gran importancia clínica.

Es por ello que este trabajo, se modificó la superficie de un electrodo de carbón vítreo (GCE) mediante la electropolimerización de la molécula 5-amino-1,10-fenantrolina (5Aphen) para formar Poly5Aphen, a partir de su respectivo monómero disuelto en un DES a base de Cloruro de Colina-urea (ChCl-Urea).

Materiales y Métodos

El DES se preparó partir de una mezcla de Cloruro de Colina (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) y Urea (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) en una relación molar 1:2 a 60 °C. La mezcla se mantuvo en agitación constante por 2 horas hasta obtener un líquido transparente y homogéneo. Finalmente, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente.

La electropolimerización de 5Aphen (5-amino-1,10-fenantrolina) para formar Poly5Aphen sobre la superficie del GCE se llevó a cabo mediante el ciclado periódico del PC sobre el GCE utilizando una disolución 1 mM de 5Aphen (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 97\%$) a partir del DES mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC). Las pruebas de VC se realizaron a 60 °C en un intervalo de potencial de -1.5 a 1.8 V a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs⁻¹ durante 10 ciclos. Para ello, se empleó una celda convencional de tres electrodos: un electrodo de pseudo referencia

de plata (Ag QRE), una barra de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de carbón vítreo (GCE) como electrodo de trabajo (WE).

La evaluación de la respuesta electroquímica de dopamina (DA), se realizó por las técnicas de VC y voltamperometría de pulso diferencial (VDP). Estas pruebas se llevaron a cabo en soluciones de DA en 0.1 M de NaCl con HClO₄ pH=3. Para lo cual, se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia (Ag QRE), un alambre de platino (BAS MW-1032) como contraelectrodo (CE) y como electrodo de trabajo (WE): el GCE desnudo) y el electrodo GCE/Poly5Aphen.

Las pruebas de CV y VDP se llevaron a cabo en un potenciostato-galvanostato AutoLab PGSTAT100 acoplado a una PC con el software NOVA 2.1 para la adquisición de datos y el control experimental.

Resultados y Discusión

La **Figura 1**, muestra la respuesta voltamétrica registrada durante la polimerización de 5Aphen para formar Poly5Aphen sobre la superficie del GCE después de aplicar 10 ciclos voltamétricos consecutivos. Podemos apreciar que en la respuesta voltamétrica registrada durante la formación de la Poly5Aphen, la corriente de pico (i_p) se incrementa conforme aumenta el número de ciclos, lo cual se ha reportados en la literatura es un comportamiento típico en la formación de polímeros conductores (Prathisha y col., 2016; Cobos-Murcia y col., 2005).

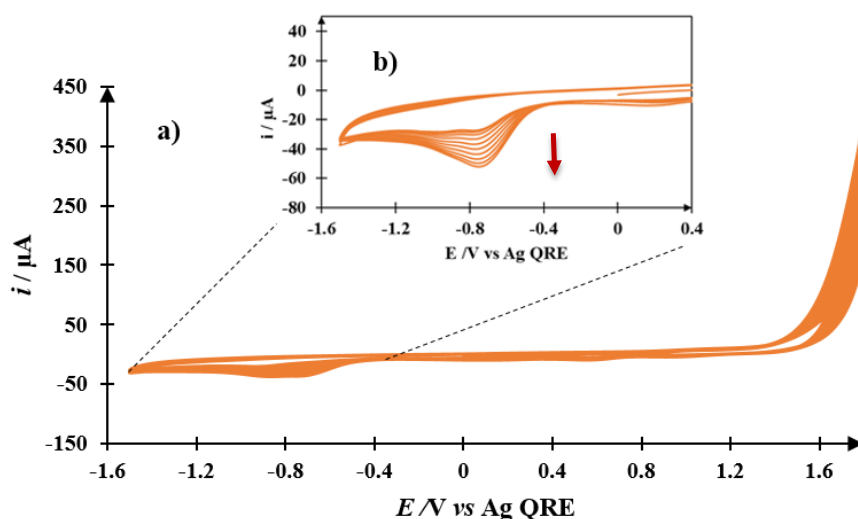


Figura 1. a) VCs (10 ciclos) obtenidos a 60 °C en el sistema GCE/ 1 mM de 5Aphen en DES. A una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs⁻¹ y con un potencial de inicio de 0.0 V en sentido anódico. b) Acercamiento de la zona de reducción del VC mostrado en el inciso a).

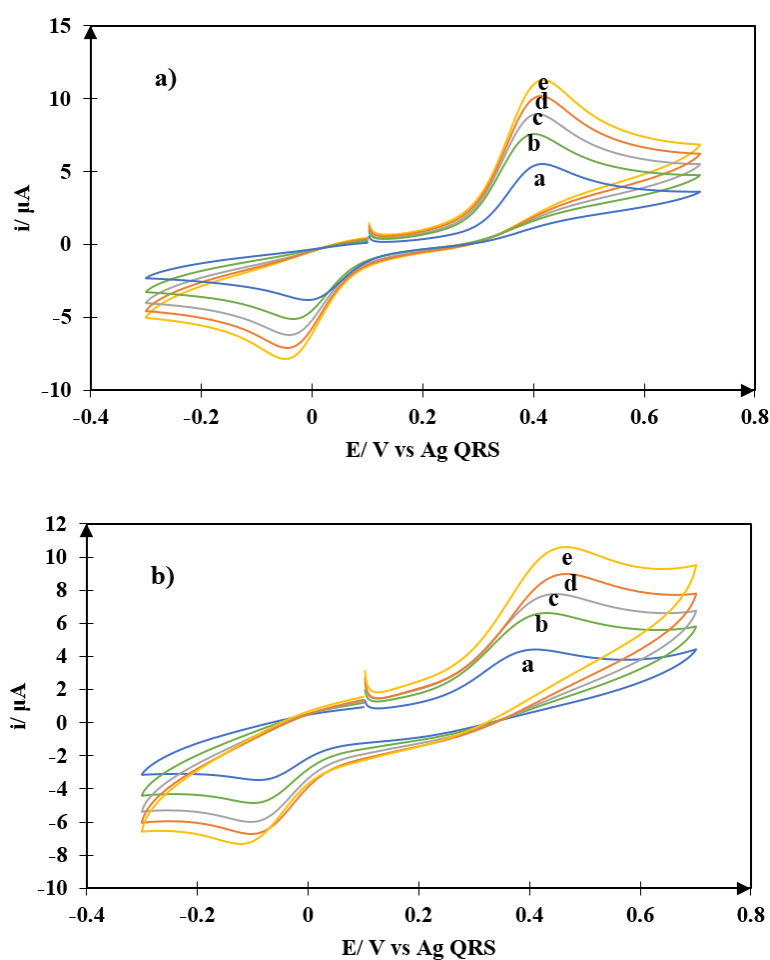
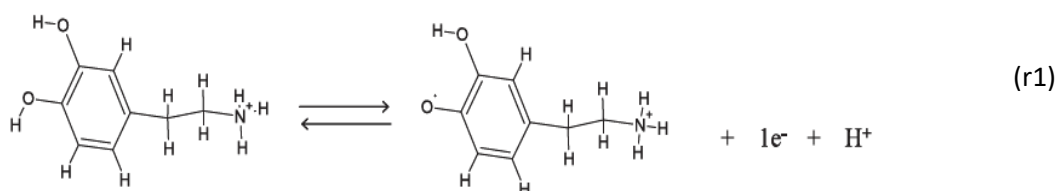


Figura 2. Familia de CVs obtenidos en el sistema 0.1 M de NaCl en HClO_4 a $\text{pH}=3$, empleando el: a) GCE sin modificar (GCE desnudo) y el b) GCE modificado con el Poly5Aphen (GCE/Poly5Aphen) a diferentes velocidades de barrido de potencial: (a) 20, (b) 40, (c) 60, (d) 80 y (e) 100 mVs^{-1} .

Posteriormente, en la **Figura 2** se muestran los resultados del estudio de velocidad en la respuesta de DA al emplear el GCE sin modificar (GCE desnudo) y el GCE modificado con el PC

(GCE/Poly5Aphen). En la cual, podemos observar la formación de máximos y mínimos en la i_p asociados al proceso de oxidación y reducción de la DA ejemplificado en la **Ecuación (r1)** (Palomar-Pardavé y col., 2014; Corona-Avendaño y col., 2007).

En la **Figura 2**, podemos apreciar también, que i_p tanto de la zona anódica como catódica incrementa con la velocidad de barrido. Sin embargo, en la **Figura 3**, al comparar la respuesta electroquímica de la DA para una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , la i_p correspondiente al pico de oxidación y reducción de la DA, con el GCE modificado con Poly5Aphen (GCE/ Poly5Aphen) fue muy similar a la arrojada con el GCE desnudo.

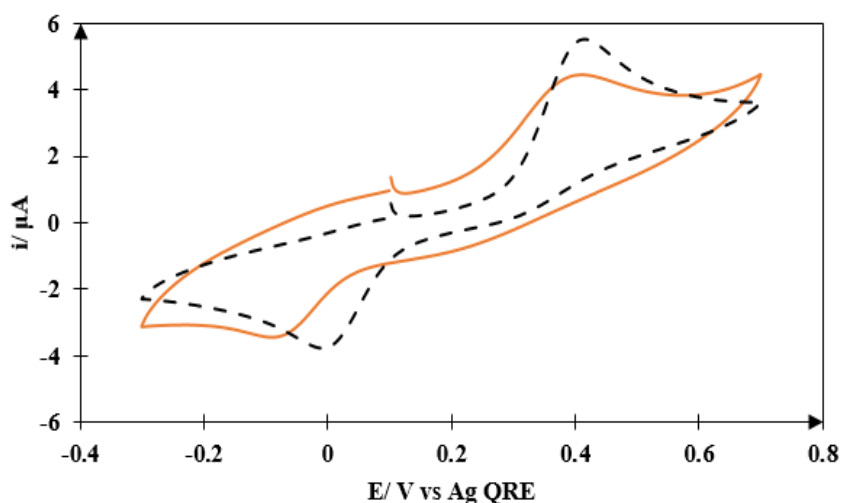


Figura 3. Comparación de los CVs obtenidos en el sistema 0.3 mM de DA, 0.1 M de NaCl en HClO_4 a $\text{pH}=3$, empleando el electrodo: GCE desnudo (curva punteada) y el GCE/Poly5Aphen (curva color naranja) a una velocidad de barrido de potencial de 20 mVs^{-1} .

Fuente: Elaboración propia

Por otra parte, en las **Figuras 4 y 5**, se muestran los resultados de la respuesta electroquímica de la DA por DPV al emplear el electrodo: GCE desnudo y el GCE/Poly5Aphen, respectivamente. En donde se puede apreciar que, en ambos casos, los resultados se ajustan a un comportamiento lineal de la corriente en función de la concentración de la DA, con pendientes cercanas, las cuales están asociadas al parámetro de sensibilidad del electrodo.

Finalmente, en la **Figura 6**, al comparar los resultados por DPV para una misma concentración de DA, se puede observar que al emplear el electrodo GCE/Poly5Aphen, hay un desplazamiento de las señales del pico de oxidación hacia potenciales menores. Además, en las **Figuras 4b) y 5b)**, el ajuste lineal de las curvas de calibración obtenidas de los DPVs, mostraron que el GCE/Poly5Aphen obtuvo sensibilidad a la respuesta electroquímica de la DA cercana a la del electrodo de GCE sin modificar (GCE desnudo).

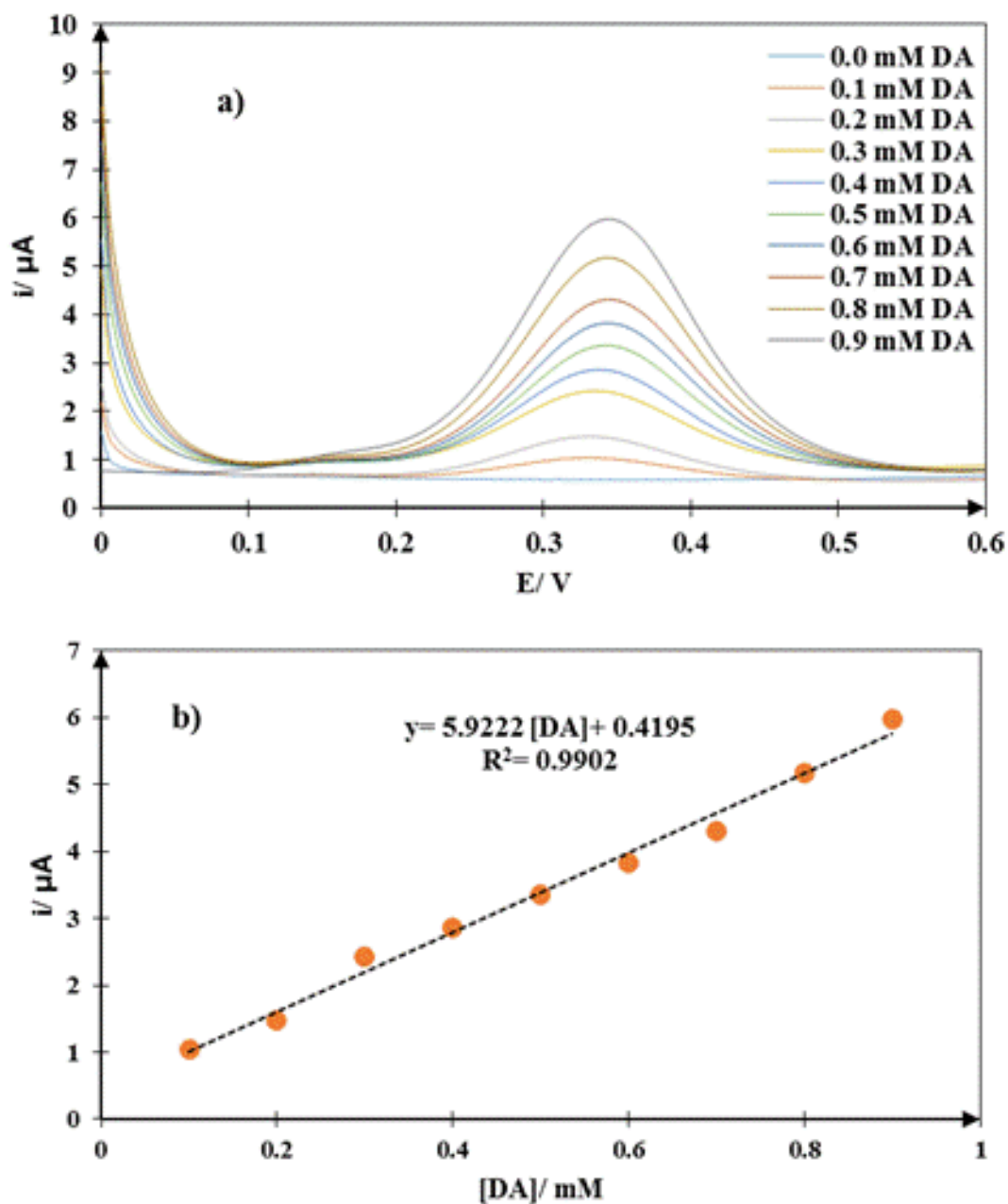


Figura 4. a) Familia de DPVs obtenidos en el sistema GCE/0.1 M de NaCl en HClO₄ a pH=3 con diferentes concentraciones de DA, desde 0 a 0.9 mM de DA. b) Curvas de calibración de los DPVs del inciso a.

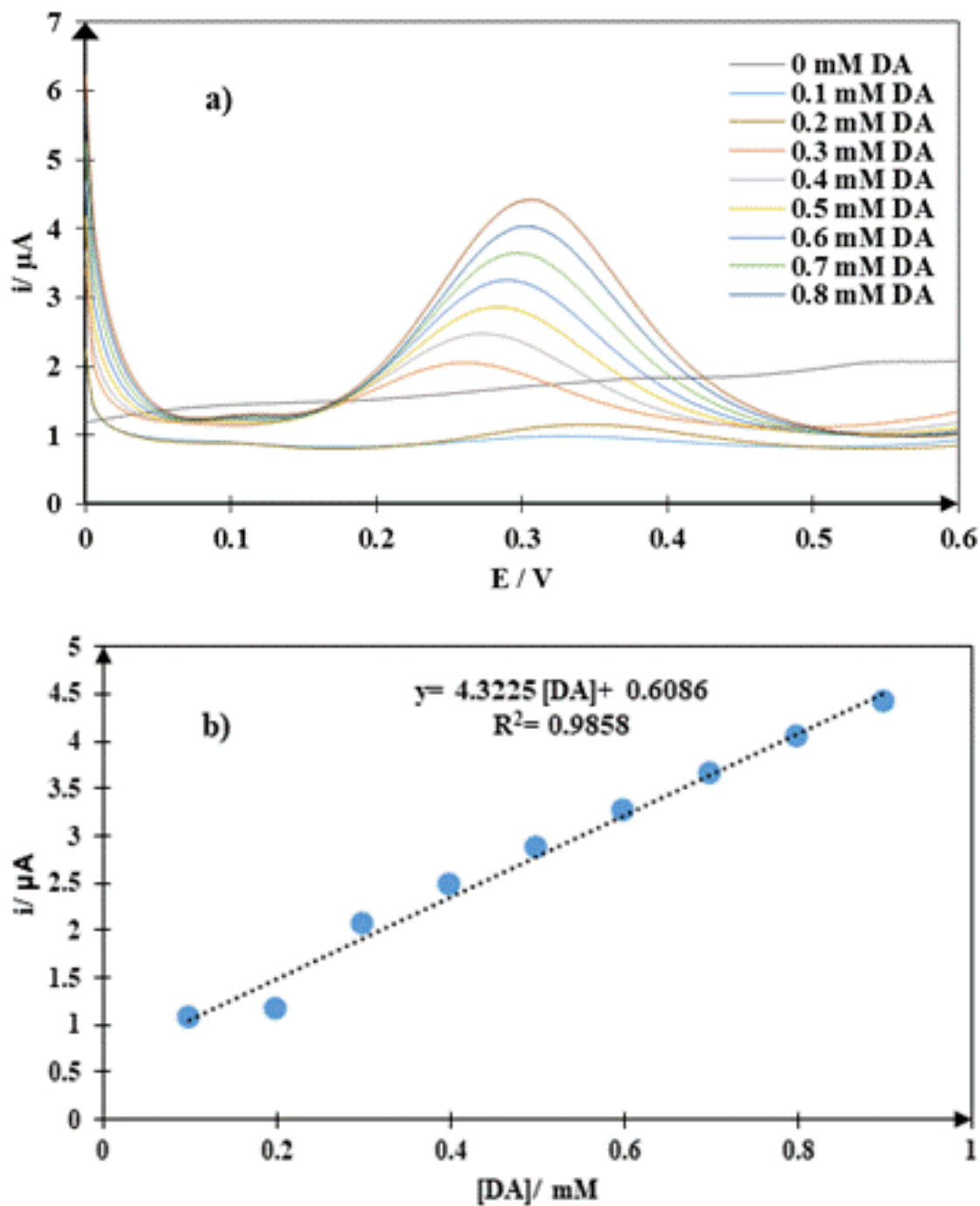


Figura 5. a) Familia de DPVs obtenidos en el sistema GCE/ Poly5Aphen/ 0.1 M de NaCl en HClO_4 a $\text{pH}=3$ con diferentes concentraciones de DA, desde 0 a 0.8 mM de DA. b) Curvas de calibración de los DPVs del inciso a).

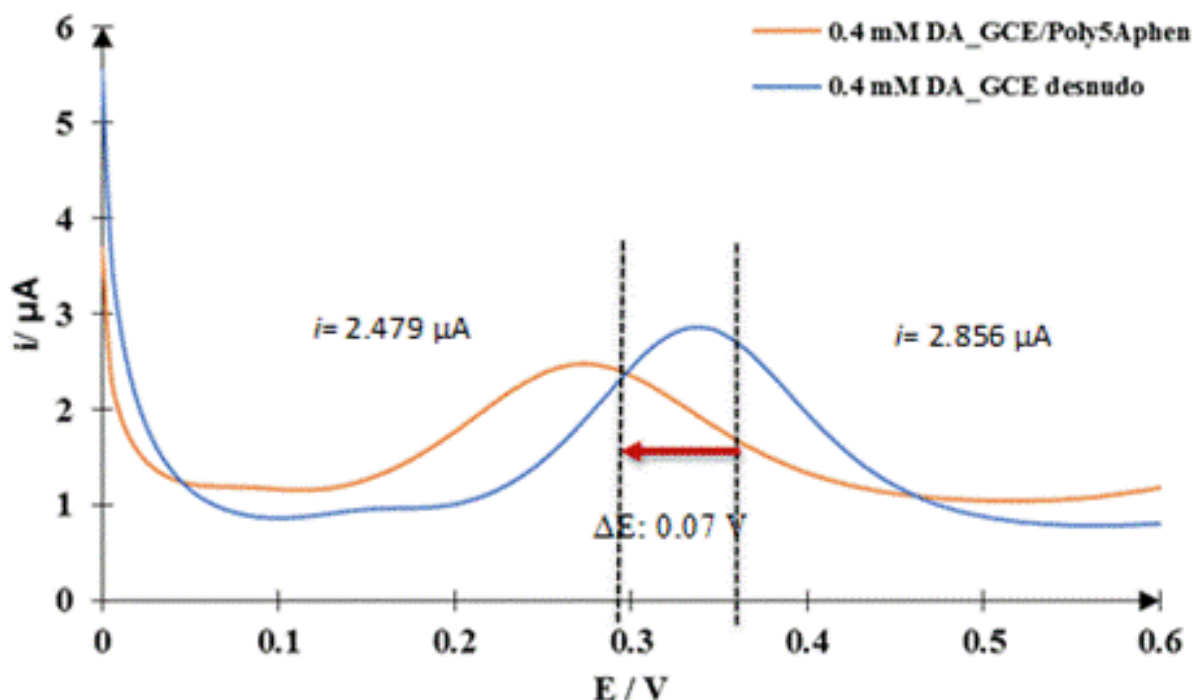


Figura 6. Comparación de los DPVs obtenidos en el sistema 0.1 M de NaCl en HClO_4 a $\text{pH}=3$ con una concentración 0.4 mM de DA empleando: GCE desnudo (curva color azul) y GCE/Poly5Aphen (curva color naranja).

Conclusiones

Los resultados por VC demostraron que fue posible modificar la superficie de un GCE al polimerizar 5Aphen utilizando un disolvente eutéctico profundo (DES) a base de cloruro de colina y urea (1:2). Por otra parte, al evaluar la respuesta electroquímica de la DA mediante VC, se identificó la formación de máximos y mínimos en la corriente de pico (ip) asociados al proceso de oxidación y reducción de la DA al emplear tanto el GCE sin modificar (GCE desnudo) y el GCE modificado con Poly5Aphen (GCE/ Poly5Aphen). Sin embargo, los resultados por voltamperometría de pulso diferencial (DPV), mostraron que al emplear el electrodo GCE/Poly5Aphen se requiere de menor energía para oxidar a la DA, debido a que se registró un desplazamiento de las señales del pico de oxidación hacia potenciales menores con respecto a las señales arrojadas por el GCE desnudo.

Referencias

Baranwal, A. & Chandra, P. (2018). Clinical implications and electrochemical biosensing of monoamine neurotransmitters in body fluids, in vitro, in vivo, and ex vivo models. *Biosensors and Bioelectronics*, 121:137-152.

Cobos-Murcia, J., Galicia, A., Rojas-Hernández, A., Ramírez-Silva, M., Alvarez-Bustamante, R., Rosquete-Piña, G. & Palomar-Pardavé, M. (2005). Electrochemical polymerisation of 5-amino-1,10-phenanthroline onto different substrates. *Polymer*, 46: 9053-9063.

Corona-Avenidaño, S., Alarcón-Angeles, G., Ramírez-Silva, M., Rosquete-Piña, G., Romero-Romo, M. & Palomar-Pardavé, M. (2007). On the electrochemistry of dopamine in aqueous solution. Part I: The role of [SDS] on the voltammetric behavior of dopamine on a carbon paste electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 609: 17-26.

Kim, J., Jeon, M., Paeng, K. J. & Paeng I. R. (2008). Competitive enzyme-linked immunosorbent assay for the determination of catecholamine, dopamine in serum. *Analytica Chimica Acta*, 619: 87-93.

Palomar-Pardavé, M., Corona-Avenidaño, S., Romero-Romo, M., Alarcón-Angeles, G., Mekerici, A. & Ramírez-Silva, M. (2014). Supramolecular interaction of dopamine with β -cyclodextrin: An experimental and theoretical electrochemical study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 717-718: 103-109.

Prathisha, K. P., Carvalho, R. C. & Brett, C. M. A. (2016). Electrochemical characterisation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film modified glassy carbon electrodes prepared in deep eutectic solvents for simultaneous sensing of biomarkers. *Electrochimica Acta*, 187: 704-713.