

Título em Português:	Sobre a durabilidade e estabilidade de biossensores de ouro nanoporoso para aplicação na detecção de dopamina
Título em Inglês:	On the durability and stability for nanoporous gold biosensors for application to dopamine detection
Autor:	Henrique Meisegeier Larine
Instituição:	Universidade de São Paulo
Unidade:	Instituto de Física de São Carlos
Orientador:	Debora Goncalves
Área de Pesquisa / SubÁrea:	Física da Matéria Condensada
Agência Financiadora:	CNPq - PIBIC

SOBRE A DURABILIDADE E ESTABILIDADE DE BIOSSENSORES DE OURO NANOPOROSO PARA APLICAÇÃO NA DETECÇÃO DE DOPAMINA

Henrique Meisegeier Larine¹

Anandhakumar Sukeri²

Débora Gonçalves²

¹Instituto de Química de São Carlos/Universidade de São Paulo

²Instituto de Física de São Carlos/Universidade de São Paulo

hmlarine@usp.br

Objetivos

Os objetivos deste trabalho foram: (i) avaliar a durabilidade e estabilidade de eletrodos à base de carbono modificados com Au nanoporoso e (ii) aplicar esses eletrodos na detecção de dopamina (DA) sem e com a presença de interferentes.

Métodos e Procedimentos

Neste trabalho foram produzidos eletrodos à base de carbono (SPCEs, *screen-printed carbon electrodes*) com superfícies modificadas com Au nanoporoso (NPG-SPCEs, *nanoporous gold screen-printed carbon electrodes*). As superfícies modificadas foram analisadas por métodos eletroquímicos, que envolvem a formação e a sucessiva redução do óxido de Au em uma solução aquosa de H₂SO₄. Suas respostas eletroquímicas foram obtidas por voltametria cíclica (CV) e voltametria de onda quadrada (SWV). Os eletrodos foram preparados sobre filmes de politereftalato de etileno (PET) e telas comerciais de poliéster, e foi utilizada uma impressora para a fabricação dos moldes dos eletrodos. Utilizou-se uma tinta à base de carbono sobre as telas de poliéster até sua secagem. As modificações nas superfícies dos eletrodos foram realizadas utilizando-se uma solução precursora de Au (HAuCl₄·3H₂O) e H₂SO₄ 1:4 vol./vol. A

eletrodeposição foi realizada por cronoamperometria em um potencial fixo. Os ensaios eletroquímicos foram realizados nos eletrodos sem e com a modificação da superfície de Au visando um comparativo. A eletrodeposição foi constatada por CV em uma solução de K₃[Fe(CN)₆] 10 mmol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes velocidades de varredura. A estabilidade dos eletrodos foi verificada em uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Os ensaios com DA foram realizados utilizando-se uma solução tampão fosfato-salino (PBS) para a obtenção da curva de calibração e em estudos sobre a sensibilidade dos eletrodos. Foram realizados ensaios de interferentes utilizando-se ácido ascórbico (AA) em uma solução de PBS-DA 100:1 (nmol L⁻¹/nmol L⁻¹).

Resultados

Os eletrodos modificados mostraram um comportamento promissor para a detecção de DA em uma solução de H₂SO₄ por CV. A deposição de Au nanoporoso na forma impressa ocorreu de maneira satisfatória e os eletrodos se mostraram estáveis para ensaios posteriores com DA (Figura 1). Observou-se a detecção de DA pelo seu processo de oxidação em diferentes concentrações.

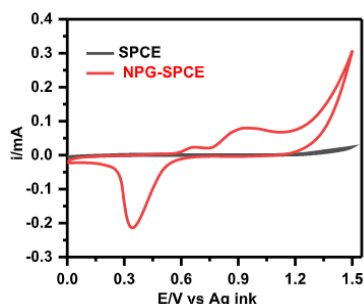


Figura 1: Voltametria cíclica de SPCE e NPG-SPCE em solução de H_2SO_4 0.5 M, 100 mV s^{-1} .

Os ensaios comparativos dos eletrodos em uma solução de PBS com DA $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram realizados para se verificar a detectabilidade de DA nos eletrodos modificados (Figura 2).

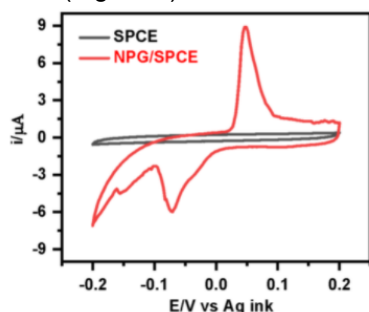


Figura 2: Voltamogramas cíclicos: SPCE e NPG-SPCE em PBS-DA $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$, 50 mV s^{-1} .

Os voltamogramas dos sensores NPG-SPCE apresentaram picos em ca +0.1 e -0.1 V, indicando a oxidação e redução de DA. Em seguida foram realizados ensaios de voltametria de onda quadrada (SWV) com o intuito de se obter a curva de calibração preliminar, em cinco concentrações de DA, entre 10 nmol L^{-1} e 100 nmol L^{-1} , em ordem crescente (Figura 3).

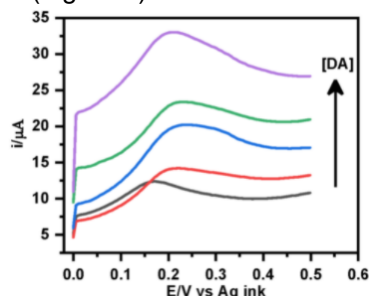


Figura 3: Curvas de SWV para detecção de DA entre 10 nmol L^{-1} e 100 nmol L^{-1} em PBS.

À medida que se aumentou a concentração de DA, houve um aumento no pico da corrente sugerindo uma boa sensibilidade do eletrodo neste meio e condições. No entanto, o aumento da corrente não é linearmente proporcional à concentração de DA, fazendo-se necessário realizar outros testes para correções. Foi realizado também o teste de interferente, com ácido ascórbico (AA) em PBS-DA, $100:1 \text{ nmol L}^{-1}/\text{nmol L}^{-1}$.

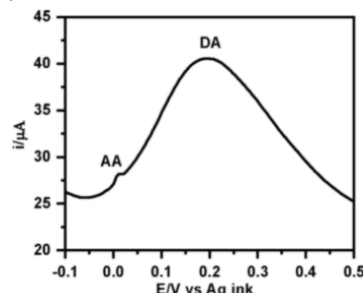


Figura 4: Curva de SWV NPG-SPCE em DA 10 nmol L^{-1} e interferente AA 1000 nmol L^{-1} .

De acordo com os resultados obtidos, conseguiu-se detectar satisfatoriamente o interferente e o analito com o eletrodo modificado, NPG-SPCE sem que houvesse perdas na detecção da DA. A diferença nos limites de concentrações utilizados foi 100 vezes, mostrando a viabilidade de uso do eletrodo proposto.

Conclusões

Os resultados parciais obtidos indicaram que eletrodos flexíveis, pequena escala (SPEs) e modificados com Au nanoporoso são promissores para a detecção de DA, mesmo em presença de um interferente, AA. Foram realizados ensaios de durabilidade e foi possível detectar, e diferenciar satisfatoriamente DA e AA.

Referências Bibliográficas

- [1] COLLINSON, M.M. *Nanoporous gold electrodes and their applications in analytical chemistry*. ISRN Analytical Chemistry, v. 2013, 2013.
- [2] Couto, R. A. S. et al., *Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis*. Talanta, v. 146, p. 801-814, 2016.

ON THE DURABILITY AND STABILITY OF NANOPOROUS GOLD BIOSENSORS APPLIED IN DOPAMINE DETECTION

Henrique Meisegeier Larine¹

Anandhakumar Sukeri²

Débora Gonçalves²

¹São Carlos Institute of Chemistry/University of São Paulo

²São Carlos Institute of Physics/University of São Paulo

hmlarine@usp.br

Objectives

The objectives of this work were: (i) evaluate the durability and stability of carbon-based electrodes modified with nanoporous Au and (ii) apply such electrodes to dopamine (DA) detection without and with the presence of interferents.

Materials and Methods

In this work screen-printed carbon electrodes (SPCEs) were produced with their surfaces modified with nanoporous Au (NPG-SPCEs, nanoporous gold screen-printed carbon electrodes). The modified surfaces were analysed by electrochemical methods, which involve the formation and successive reduction of Au oxide in a H₂SO₄ aqueous solution. Their electrochemical responses were obtained using cyclic voltammetry (CV) and square-wave voltammetry (SWV). The electrodes were prepared over polyethylene terephthalate (PET) films and commercial polyester screens, and a printer was used for casting fabrication. A carbon-based ink over the polyester screens was used until drying. Modifications to the electrode surfaces were performed using a Au precursor solution (HAuCl₄·3H₂O) and H₂SO₄ 1:4 v/v. The electrodeposition was performed using chronoamperometry at a fixed potential. The electrochemical tests were carried out on

the electrodes without and with the Au surface modification, aiming at a comparison between them. The electrodeposition was verified by CV in a K₃[Fe(CN)₆] 10 mmol L⁻¹ and KCl 0,1 mol L⁻¹ solution at different scan rates. The electrode stability was validated in a H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ solution. Tests with DA were performed using a phosphate-buffered saline (PBS) solution to obtain the calibration curve and verify the sensitivity of the electrodes. Tests involving ascorbic acid (AA) as an interferent were also performed in a PBS-DA solution 100:1 (nmol L⁻¹/nmol L⁻¹)

Results

The modified electrodes showed a promising behaviour for the DA detection as shown by the stability test in Figure 1. The nanoporous Au deposition was a success, as the voltammogram for SPCE and NPG-SPCE in H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ are compared, demonstrating a good stability of the NPG-SPCE for posterior tests with DA.

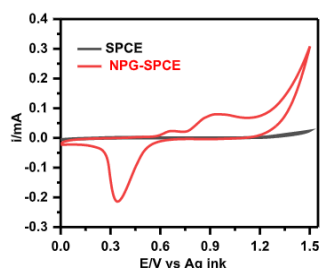


Figure 1: SPCE and NPG-SPCE CV in H_2SO_4 solution 0.5 M, 100 mV s^{-1} .

Comparative tests for the electrodes in a PBS solution with DA $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$ were performed in order to verify the DA's detectability in the NPG-SPCE.

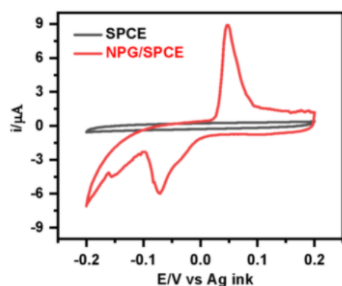


Figure 2: SPCE and NPG-SPCE CV in PBS-DA solution $0.1 \mu\text{M}$, 50 mV s^{-1} .

The voltammograms of NPG-SPCE sensors showed peaks at ca +0.1 and -0.1 V, indicating the oxidation and reduction of DA, respectively. Then, SWV tests in the NPG-SPCE were performed in order to obtain the preliminar calibration curve using five different DA concentrations ranging from 10 nmol L^{-1} to 100 nmol L^{-1} in ascending order (Figure 3).

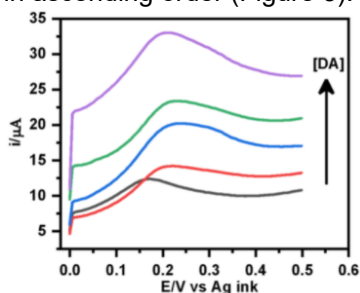


Figure 3: SWV curves for DA detection between 10 and 100 nmol L^{-1} in PBS solution.

As the DA concentration increased there was an increase in the peak current, suggesting a good electrode sensitivity in these conditions. However, the current increase is not linearly proportional to the DA concentration, making it necessary to carry out other tests to make those corrections. The interferent test was also performed, using AA in PBS-DA solution 100:1 ($\text{nmol L}^{-1}/\text{nmol L}^{-1}$).

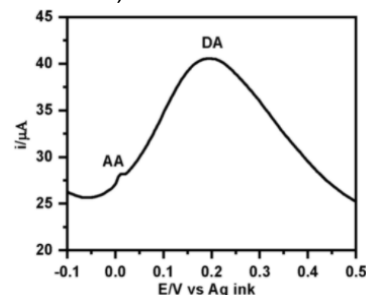


Figure 4: NPG-SPCE SWV in DA 10 nmol L^{-1} and AA 1000 nmol L^{-1} .

According to the results obtained, it was possible to satisfactorily detect the interferent and the analyte with NPG-SPCE without losses in the peak current for DA detection. As the difference in the concentration limits was 100 times, it showed the feasibility of using the proposed electrodes.

Conclusions

The partial results obtained indicate that small-scale, flexible, carbon-based electrodes modified with nanoporous Au (NPG-SPCEs) are promising devices for DA detection even in the presence of interference. The durability tests showed that it is possible to properly detect and differentiate DA and AA.

References

- [1] COLLINSON, M.M. *Nanoporous gold electrodes and their applications in analytical chemistry*. ISRN Analytical Chemistry, v. 2013, 2013.
- [2] Couto, R. A. S. et al., *Recent developments, characteristics and potential applications of screen-printed electrodes in pharmaceutical and biological analysis*. Talanta, v. 146, p. 801-814, 2016.