

Determinación electroquímica de dopamina con nanocompositos de NPs Pt/NTC sintetizados por microemulsión inversa

Dra. Carolina-Silva Carrillo,^a Dr. Edgar Alonso-Reynoso Soto,^b Dra. Rosa María-Félix Navarro,^b Dr. Francisco Paraguay-Delgado^c

^a Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California. C.P.22390. Tijuana, B. C., México.

^b Centro de Graduados e Investigación. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana. C. P. 22430. Tijuana, B. C., México.

^c Centro de Investigación en Materiales Avanzados SC. C.P.31136, Chihuahua, México

Resumen

En este trabajo se desarrolló un nanocomposito de nanopartículas de platino sobre nanotubos de carbono multipared (NPs Pt/NTCs). Los NTCs se sintetizaron por el método de spray pirolisis. Las NPs Pt se sintetizaron mediante microemulsión inversa utilizando un surfactante catiónico. Se obtuvieron pequeñas nanopartículas bien distribuidas sobre el soporte de NTCs con tamaños de alrededor 1.83 nm y con una carga metálica de alrededor de 20%P. Se caracterizó mediante voltamperometría cíclica en un medio ácido, el área electroquímicamente activa de platino (AEQA) del nanocomposito NPs Pt fue de 52 cm²/mg. La determinación de dopamina se realizó mediante voltamperometría lineal, la sensibilidad del sensor fue de 3.121 µA/µM en un intervalo lineal 6 y 60 µA con un límite de detección de 0.01 µM de dopamina. En presencia de interferencias se obtuvieron cambios de alrededor del 3% de su respuesta.

Palabras clave— dopamina, electroquímica, nanotubos de carbono, platino, sensor.

Abstract

In this work, a nanocomposite of platinum nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes (NPs Pt/NTCs) was developed. NTCs were synthesized by the spray pyrolysis method. NPs Pt were synthesized by inverse microemulsion using a cationic surfactant. We obtained small nanoparticles well distributed on the NTC support, with sizes of around 1.83 nm and with a metallic loading of around 20%P. The material was characterized by cyclic voltammetry in an acidic medium, the platinum electrochemically active area (AEQA) of the NPs Pt nanocomposite was 52 cm²/mg. The determination of dopamine was carried out by linear voltammetry, the sensitivity of the sensor was 3.121 µA/µM in a linear range of 6 and 60 µA with a detection limit of 0.01 µM of dopamine. In the presence of interference, changes of around 3% of their response were obtained.

Keywords—dopamine, electrochemical, carbon nanotubes, platinum, sensor.

1. INTRODUCCIÓN

Desde que se descubrió la dopamina (DA) como un neurotransmisor esencial, con un profundo impacto en el control motor, la memoria y los impulsos conductuales, la patogénesis de varios trastornos neurodegenerativos como la enfermedad de Parkinson, enfermedad de Huntington y esclerosis múltiple, así como trastornos neuropsiquiátricos; por ejemplo, espectro autista, trastorno de hiperactividad (TDAH), trastorno bipolar, esquizofrenia, psicosis y depresión se han asociado con las concentraciones de la dopamina en el ser humano [1-5].

Los ensayos convencionales utilizados para cuantificar estos compuestos generalmente implican análisis cromatográficos junto con varios métodos de detección, como detección electroquímica (ECD) [6], detección de fluorescencia (FD) [7], detección de ultravioleta (UV) [8] y espectrometría de masas (MS) [9]. De las principales limitaciones identificadas, algunas pueden destacarse como sensibilidad insuficiente, preparación de muestras compleja y laboriosa, posibles interferencias de compuestos endógenos estructuralmente similares, el requisito de volúmenes de muestra relativamente grandes y un tiempo de análisis cromatográfico prolongado [10-11].

La determinación de dopamina por métodos electroquímico ha atraído un interés creciente, debido a que es una técnica sencilla, barata y eficaz. La DA presenta una alta actividad redox, por lo que puede determinarse sin la necesidad de la presencia de otros pares redox o enzimas facilitar la oxidación de la DA [12-13].

2. CONTENIDO

2.1 Experimental

2.1.1 Síntesis del nanomaterial de NPs Pt/NTCs

Se sintetizaron NTCs mediante el método spray pirolisis previamente reportado [14]. Los NTCs fueron purificados en una mezcla de ácido HNO₃/H₂SO₄ 3:1 v/v% [14-15]. Los nanomateriales NPs Pt/NTCs se prepararon mediante la microemulsión inversa utilizando surfactantes iónicos. Se prepararon microemulsiones A con 2 g de los surfactantes hexadeciltrimetil amonio (CTAB) en una mezcla hexano/isopropanol/agua (66/26/8 % v/v). Los NTCs fueron dispersados en la microemulsión A y se colocó a 60 °C en un sistema de reflujo. Se le adiciono a la dispersión 2.5 mmoles del K₂PtCl₆ en la microemulsión A y 5 mmoles de NaBH₄ y Na₃C₆H₅O₇ en la microemulsión A. Una vez que finaliza la reacción se filtra y lava el material. Finalmente se secó a 100 °C por 24 horas [16].

2.1.2 Caracterización nanomaterial de NPs Pt/NTCs

La caracterización del nanomaterial de NPs Pt/NTCs se realizó mediante diversas técnicas fisicoquímicas como análisis termogravimétrico (TGA) en un analizador térmico modelo Q5000, TA Instrument con una rampa de calentamiento de 20 C/min con un flujo de aire de 60 mL/min. La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se realizó en un microscopio modelo JEM-2200FS, marca JEOL

operado a 200 kW con una resolución de 0.1 nm en modo STEM.

2.1.3 Determinación electroquímica de dopamina

La caracterización del nanocomposito y la determinación electroquímica se realizó utilizando un potenciostato/galvanostato modelo SP-50e marca Biologic. Se utilizó una celda de tres electrodos, un electrodo de carbón vítreo modificado con los nanomateriales NPs Pt/NTCs como electrodo de trabajo, un espiral de Pt como contraelectrodo y un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se empleó la voltamperometría de cíclica para la caracterización electroquímica del nanocomposito aplicando un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V vs. Ag/AgCl a una velocidad de 50 mV/s en un electrolito de H₂SO₄ 0.1 M. Para la determinación de dopamina se utilizó una voltamperometría de barrido lineal para la determinación de dopamina aplicando un potencial de entre 0 a 1.00 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 50 mV/s, en un electro lito 0.1 M de PBS.

2.2 Resultados

2.2.1 Caracterización fisicoquímica y electroquímica del nanomaterial NPs Pt/NTCs

El nanocomposito NPs Pt/NTC y el soporte de carbono se caracterizó mediante TGA, como se observa en la Figura 1. El termograma muestra tres zonas de descomposición, la primera zona alrededor de los 200 °C atribuida a la descomposición de grupos funcionales (COOH, CO, OH, etc.). La segunda entre 210 y 415 °C atribuidos a la descomposición del carbón grafitico, la tercera zona entre 420 y 620 °C atribuida a la descomposición de la estructura restante del NTC. Finalizada la descomposición, se observa un residuo metálico, correspondiente al óxido de hierro residual de la síntesis de nanotubo y óxido de platino. El porcentaje de platino depositado en el soporte de carbono fue del 20 %P. Para determinar el tamaño de partícula se realizó un análisis de STEM, como se observa en la Figura 2. Pequeñas partículas bien distribuidas sobre el soporte son evidentes con tamaños de alrededor de 1.83 nm.

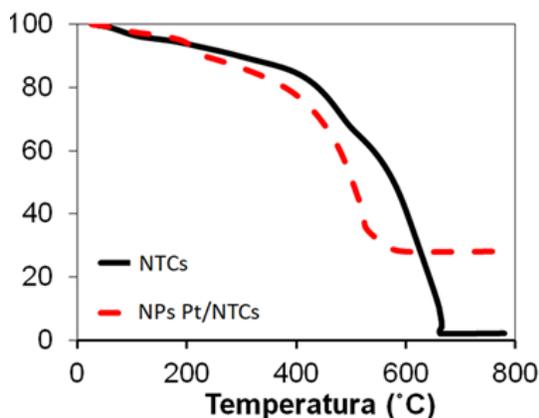


Figura 1. Termograma de NTCs y NPs Pt/NTCs en atmósfera de oxígeno. Rampa 20 °C/min.

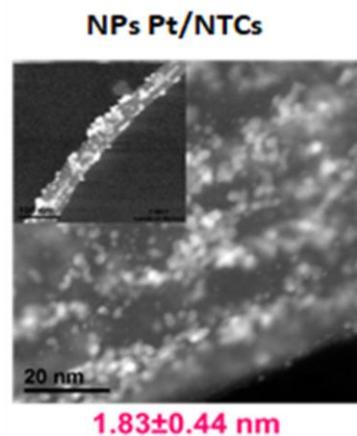


Figura 2. Microscopía STEM en campo oscuro de NPs Pt/NTCs.

En la Figura 3 se muestra la voltamperometría cíclica del nanocomposito NPs Pt/NTCs, se observan cambios de corriente anódica y catódica a bajos potenciales asociados a la adsorción/ desorción de hidrogeno, a potenciales por encima de 0.68 V vs Ag/AgCl se observa un incremento en la corriente anódica asociada a la adsorción de HO⁻ a la superficie de platino.

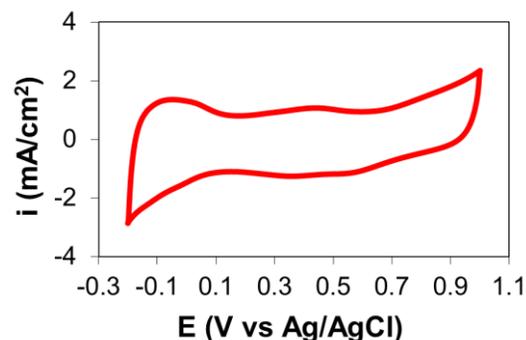


Figura 3. Voltamperometría cíclica del nanomaterial NPs Pt/NTCs en H₂SO₄ 0.1 M. velocidad de barrido de 50 mV/s.

Integrando el área bajo la curva de la zona de desorción de hidrogeno del voltamperograma es utilizado para estimar el área electroquímicamente activa (AEQA) del electrocatalizador mediante la siguiente ecuación [15].:

$$AEQA = \frac{QH}{0.21 \times m_{Pt}} \quad [1]$$

Donde m Pt es la carga metálica de platino (g), QH (mC) es la carga de desorción de hidrogeno obtenida de la integración del área bajo la curva en el gráfico y 0.21 (mC/cm²) es la carga requerida para oxidar una monocapa de hidrogeno en la superficie de Pt policristalino. El AEQA del nanomaterial NPs Pt/NTCs es de 52 cm²/mg.

2.2.1 Determinación electroquímica de dopamina con NPs Pt/NTCs

La determinación electroquímica de dopamina se llevó a cabo mediante voltamperometría de barrido lineal como se muestra en la Figura 4a. Un aumento de la corriente anódica conforme incrementa la concentración de dopamina es evidente, atribuido a la oxidación electroquímica de dopamina. En el inserto se muestra la curva de calibración, donde se evidencia una concentración lineal de dopamina entre 6 y 60 μM con una sensibilidad de 3.121 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ y un LD de 0.01 μM de dopamina.

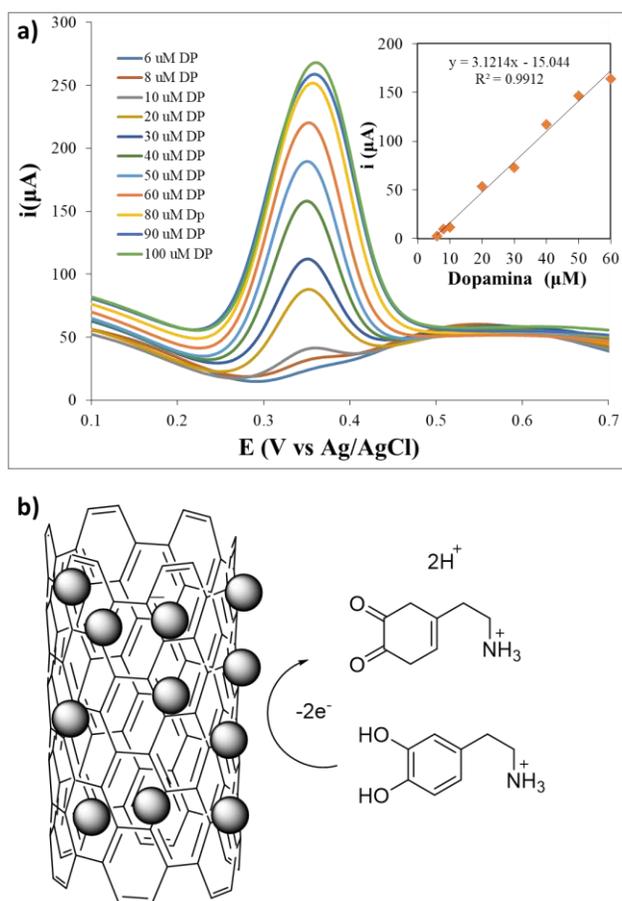


Figura 4. Voltamperometría lineal del nanomaterial NPs Pt/NTCs en presencia de diferentes concentraciones de dopamina en PBS 0.1 a pH7. Velocidad de barrido de 50 mV/s (a). Mecanismo de oxidación electroquímica de dopamina

El mecanismo de determinación electroquímica de dopamina utilizando el nanomaterial NPs Pt/NTCs se ilustra en la Figura 3b. La determinación se realiza por medio de una oxidación electroquímica de dopamina a dopaminoquinona. En la Tabla 1 se muestra el comparativos del sensor desarrollado en este trabajo con otros sensores publicado con métodos electroquímicos.

Tabla 1. Sensores electroquímicos de dopamina

Sensor	Método	Intervalo μM	Sensibilidad $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	Ref.
Au/MG	VPD	0.02-10	1.51	17
Pt-Ag/Gr	VPD	0.1-60	0.309	18
Pt/CNTs	VL	6-60	3.14	Este trabajo

Se realizaron pruebas de selectividad del sensor utilizando la misma técnica de voltamperometría lineal en presencia de las principales interferencias, las cuales con ácido úrico (AU) y ácido ascórbico (AA), ya que tienen un potencial redox cercano al de DA. Los cambios de corriente debido a la presencia de las interferencias se evaluaron en porcentajes como se muestra en la Figura 5, los cambios observados fueron alrededor del $\pm 7\%$. Las interferencias no generaron un cambio significativo en la respuesta de la DA del sensor electroquímico NPs Pt/NTCs. Los cambios de corriente debido a la presencia de las interferencias se evaluaron en porcentajes, los cambios observados fueron alrededor del $\pm 3\%$

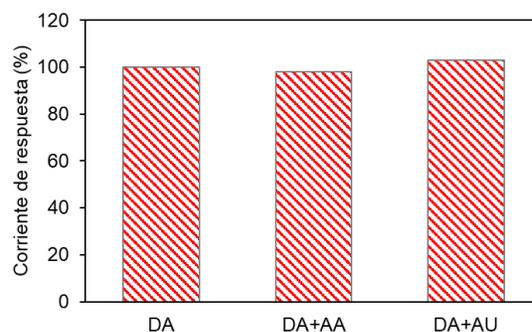


Figura 5. Determinación electroquímica de dopamina (DA) en presencia de diferentes interferencias utilizando NPs Pt/NTCs en PBS 0.1 M a pH7. Velocidad de barrido de 50 mV/s

3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las síntesis de nanopartículas de Pt sobre la NTCs mediante la síntesis de microemulsión inversas demostró un gran control de la reducción del tamaño y distribución de las nanopartículas sobre el soporte de carbono. El valor AEQA del nanomaterial NPs Pt/NTC evidencia una gran cantidad de sitios activos, esto se ve reflejado en la alta sensibilidad del electrocatalizador monometálico en comparación a otros sensores electroquímicos reportados.

4. REFERENCIAS

[1] J. Meiser, D. Weindl, K. Hiller, "Complexity of dopamine metabolism", Cell Commun. Signaling., 11 (1), p. 34, 2013.

- [2] X.J. Dong, Z.X. Liao, D. Gritsch, Y. Hadzhiev, Y.F. Bai, J.J. Locascio, B. Guenewig, G.Q. Liu, C. Blauwendraat, T. Wang, C.H. Adler, J.C. Hedreen, R.L.M. Faull, M.P. Frosch, P.T. Nelson, P. Rizzu, A.A. Cooper, P. Heutink, T.G. Beach, J.S. Mattick, F. Muller, C.R. Scherzer, “*Enhancers active in dopamine neurons are a primary link between genetic variation and neuropsychiatric disease*”, *Nat Neurosci.* 22 (1), pp. 144–147, 2019.
- [3] F. Herborg, T.F. Andreassen, F. Berlin, C.J. Loland, U. Gether, “*Neuropsychiatric disease-associated genetic variants of the dopamine transporter display heterogeneous molecular phenotypes*”, *J Biol Chem.* 293 (19), pp. 7250–7262, 2018.
- [4] D. Paval, “*A Dopamine Hypothesis of Autism Spectrum Disorder*”, *Dev Neurosci.* 39 (5), pp.355–360, 2017.
- [5] C. Rangel-Barajas, I. Coronel, B. Floran, “*Dopamine Receptors and Neurodegeneration*”, *Aging Dis.* 6 (5) (2015)349–368.
- [6] O. Magnusson, L.B. Nilsson, D. Westerlund, “*Determination of dopamine and two of its acidic metabolites by high-performance liquid chromatography with electrochemical detection: a retrospective article*”, *J. Chromatogr B Biomed Appl.* 582 (1–2), pp. 1-5, 1992.
- [7] R. Mochizuki, Y. Ogra, “*Determination of intracellular dopamine by liquid chromatography-fluorescence detection with post-column derivatization using the König reaction*”, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.* 1 (1232) pp. 123956, 2024.
- [8] B. Sultan Aydın, I. Bulduk, “*A validated HPLC-UV method for determination of dopamine HCl in injectable solutions*”, *Eurasian J Bio Chem Sci*, 3(2), pp. 116-120, 2020.
- [9] M. R. Holdiness, M. T. Rosen, J. B. Justice, D. B. Neill, “*Gas chromatographic-mass spectrometric determination of dopamine in subregions of rat brain*”, *J Chromatogr.* 198(3), pp. 329-36, 1980.
- [10] D. Zhang, L. Wu, D.S. Chow, V.H. Tam, D.R. Rios, “*Quantitative determination of dopamine in human plasma by a highly sensitive LC-MS/MS assay: Application in preterm neonates*”, *J Pharm Biomed Anal.* 117, pp. 227–231, 2016.
- [11] M. Dunand, D. Gubian, M. Stauffer, K. Abid, E. Grouzmann, “*High-throughput and sensitive quantitation of plasma catecholamines by ultraperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry using a solid phase microwell extraction plate*”, *Anal Chem.* 85 (7), 3539–3544, 2013.
- [12] D.-S. Kim, E.-S. Kang, S. Baek, S.-S. Choo, Y.-H. Chung, D. Lee, J. Min, T.-H. Kim, “*Electrochemical detection of dopamine using periodic cylindrical gold nanoelectrode arrays*” *Scientific Reports*, 8 (14049), pp. 1-10, 2018.
- [13] W. Sheng, L. Zheng, J. Weng, Y. Zhang, “*Sensitive detection of dopamine via leucodopaminechrome on polyacrylic acid-coated ceria nanorods*”, *Nanot.*, 28, pp. 365504, 2017.
- [14] C. A. Cruz-Gutiérrez, R. M. Félix-Navarro, J. C. Calva-Yañez, C. Silva –Carrillo, S. W. Lin-Ho, E. A. Reynoso-Soto, “*arbon nanotube-carbon black hybrid counter electrodes for dye-sensitized solar cells and the effect on charge transfer kinetics*”, *J Solid State Electrochem.*, 25, pp.1479–148, 2021.
- [15] C. Silva-Carrillo, E. A. Reynoso-Soto, J. R. Flores-Hernández, B. Trujillo-Navarrete, M. I. Salazar-Gastelum, T. Romero Castañon, S. Perez-Sicairos, J. M. Romo-Herrera, R. M. Félix-Navarro, “*Support effect in bimetallic particles PtNi for hydrogen oxidation reaction in alkaline media*”, *Topics Catal.* 65, pp. 1251-1261, 2022.
- [16] C. Silva-Carrillo, R. M. Félix-Navarro, S. Pérez Sicairos, B. Trujillo-Navarrete, F. Paraguay-Delgado, S. W. Lin-Ho., E. A. Reynoso-Soto, “*Electrokinetic Carbohydrates Sensor by Streaming Potential with 3MPBA-PtNPs-CNTs Composite Material*”, *J Electroch Society*, 167, pp. 046516, 2020
- [17] Q. Tian, Y. She, Y. Zhu, D. Dai, M. Shi, W. Chu, T. Cai, H.-S. Tsai, H. Li, N. Jiang, L. Fu, H. Xia, C.-T. Lin, C. Ye, “*Highly sensitive and selective dopamine determination in real samples using Au nanoparticles decorated marimo-like graphene microbead-based electrochemical sensors*”, *Sensors*, 23(5), pp. 2870, 2023.
- [18] N. S.Anuara, W. J. Basirun, Md. Shalauddinbm S. Akhter. “*A dopamine electrochemical sensor based on a platinum–silver graphene nanocomposite modified electrode*”, *RSC Adv.*, 10 pp. 17336-17344, 2020.