DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS COM NANO/MICROESTRUTURAS METÁLICAS

Willian Iarocrinski (PIBIC), Cleverson Siqueira Santos(co-Orientador), Profa. Dra. Christiana Andrade Pessoa (Orientador), e-mail: christianapessoa@hotmail.com.
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Ciências exatas e da terra, Físico química inorgânica.

Palavras-chave: Carbono grafite, Sensor eletroquímico, Eletrodeposição.

Resumo

Neste trabalho foi realizada a detecção eletroquímica de glucose (GLC) através da técnica de cronoamperometria, utilizando como eletrodo de trabalho o carbono grafite (CG) de pilhas Leclanché exauridas, modificado por eletrodeposição de microestruturas de cobre, sendo caracterizado por voltametria cíclica (VC). Foram estudados o potencial e o tempo de deposição para serem otimizados, obtendo-se o potencial anódico de -1,0 V com um tempo de deposição de 500s. Tais condições proporcionaram maior intensidade de corrente de pico para a detecção de glucose. A curva analítica para a GLC foi construída na faixa de concentração de 0,05 a 50 mmolL^{-1}, com um limite de detecção (LD) de 38,3 µmol L^{-1}. Foi também estudada a seletividade do eletrodo frente aos interferentes, ácido Ascórbico (AA) e ácido úrico (AU) para determinação dos níveis de concentração da glucose.

Introdução

De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), o número de portadores de Diabetes deverá duplicar nas próximas décadas, de 347 milhões em 2005 para 700 milhões de pessoas em 2030 [1]. A Diabetes é uma doença caracterizada por níveis elevados de glucose no sangue, que leva ao longo do tempo a complicações clínicas graves [2]. Segundo a literatura [3], a detecção eletroquímica de GLC por eletrodos de carbono modificado com estruturas cobre tem sido estudada devido ao baixo custo, abundância, facilidade de modificação e a eletroxidação não enzimática de GLC em baixos potenciais. Tais dispositivos têm sido aplicados na determinação da concentração de glucose em soro humano [4]. Grande parte dos sensores desenvolvidos para a determinação de GLC utilizam reações enzimáticas [5]. Estas necessitam ser armazenadas em ambiente com temperatura controlada, o que pode proporcionar uma diminuição da estabilidade dos mesmos se o dispositivo não for armazenado adequadamente.

Os níveis de GLC normais no sangue são cerca de 90 mg/dL o equivalente a 5 mmmol/L e os níveis alarmantes de GLC no plasma sanguíneo começam a se agravar quando ultrapassam a concentração de 11,1 mmol L^{-1} (acima de 100 mg/dL) [6]. Visto a necessidade do controle dos níveis de GLC, este projeto teve como objetivo o desenvolvimento de um sensor eletroquímico não enzimático, o qual será aplicado na detecção de GLC e que atenda as faixas de detecção.

Materiais e Métodos

Preparação do eletrodo CG/Cu

O sensor CG/Cu foi construído sobre a superfície de um eletrodo de carbono grafite obtido de pilhas Leclanché exauridas. Antes do uso, o eletrodo de carbono grafite (CG) foi lavado com clorofórmio e álcool. Em seguida, as superfícies dos eletrodos foram polidas e isoladas com a resina epóxi comercial. Posteriormente, este foi modificado com microestruturas de cobre, as quais foram obtidas pela técnica de eletrodeposição potenciostática, a partir de uma solução 1 mmol L^{-1} de $CuSO_4.5H_2O$ aplicando um potencial anódico durante um determinado tempo. As variáveis envolvidas no processo de eletrodeposição, tais como potencial anódico, de -0,5V a -1,5V e o tempo de deposição aplicado, de 250s a 1000s foram otimizados com o intuito de aumentar a sensibilidade e a seletividade da detecção de glucose na presença dos possíveis interferentes: ácido ascórbico (AA) e ácido úrico (AU).

Caracterização do eletrodo CG/Cu

As caracterizações do eletrodo CG foram realizadas por técnicas eletroquímicas, voltametria cíclica (VC) e cronoamperometria, utilizando os potenciostatos/galvanostatos da Metrohm, µAutolab Type III, e o Autolab PGstat 100, da PalmSens, modelo palm instrument BV. Foi utilizado o eletrodo Ag/AgCl como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como contra eletrodo.

Resultados e Discussão

Obtenção e caracterização do eletrodo CG/Cu

Para a otimização do eletrodo CG/Cu para a determinação de GLC foram estudadas as variáveis de eletrodeposição de cobre, potencial e tempo. Inicialmente foram avaliados três potenciais de deposição, 0,5 V, -1,0 V e -1,5 V, fixando o tempo em 250 s na presença de 100 µmolL^{-1} de GLC (Figura 1a). Os resultados voltamétricos mostraram um pico anódico irreversível, próximo a 0,4 V referente à oxidação da GLC a Gluco-δ-Lactona (GδL). Entre os potenciais avaliados o que apresentou melhor resposta para a GLC foi em -1.0 V, pois neste potencial observa-se a maior intensidade de corrente de pico (Ipa= 3,43 mA). Mantendo-se fixo o potencial em -1,0 V foi avaliada a influência do tempo, na faixa de 250s, 500s, 750s e 1000s. Os resultados obtidos (Figura 1b) mostraram que a maior intensidade de corrente de pico (Ipa= 32,23 mA) foi obtida com 500 s de deposição. Portanto, as melhores condições encontradas foram: potencial de -1.0 V e tempo de 500 s.

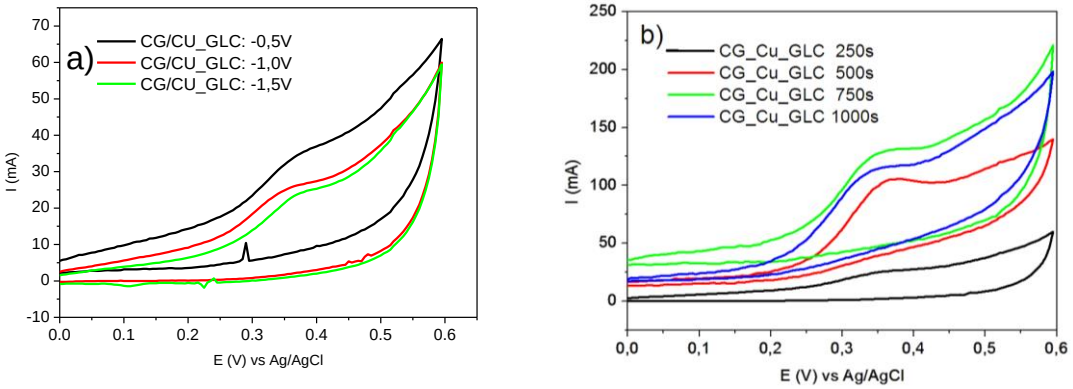


Figura 1: Voltamogramas cíclicos do GC/Cu obtidos (a) em diferentes tempos de deposição e (b) em diferentes potenciais de deposição, na presença de 100 µmolL^{-1} de GLC.

Aplicação do eletrodo CG/Cu na detecção de GLC

Para efeito de comparação a resposta eletroquímica do CG e CG/Cu foi avaliada na presença de GLC 10 µmol L^{-1}. Como pode ser visto na Figura 2a, o eletrodo CG não apresentou processo redox referente à oxidação da GLC na faixa estudada, diferente do CG/Cu o qual apresenta um processo redox bem definido em 0,4 V, referente à oxidação da GLC a Gluco-δ-lactona (GδL).

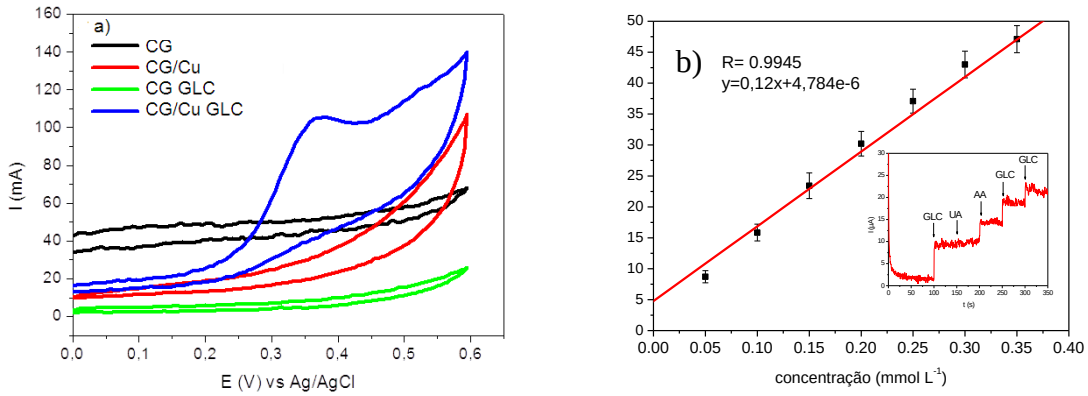


Figura 2: (a) Voltamogramas cíclicos dos eletrodos CG e CG/Cu na ausência e presença de uma solução de 10 µmol L-1 de GLC em 0,1 mol L^{-1} de NaOH. (b) Curva analítica para a detecção eletroquímica de GLC com o sensor CG/Cu. Figura inserida: Curva cronoamperométrica para o estudo da seletividade do sensor CG/Cu.

Com o intuito de verificar a potencialidade do CG/Cu como sensor para detecção de GLC foi utilizada a técnica de cronoamperometria com potencial fixo em 0,4 V para construção de uma curva analítica variando a concentração de GLC na faixa de 0,05 a 50 mmolL^{-1}, mostrado na Figura 2b. A reta que descreve a curva analítica é dada pela seguinte equação: y=0,12x+4,784.10^{-6}, com R =0,9945. A partir dessas duas informações foi possível determinar o limite de detecção (LD) através da equação, LD= 3*s/B (onde s é o desvio padrão do branco e B é a inclinação da curva analítica), mostrada na Figura 2b, o LD obtido foi de 38,36 µmol L^{-1}.

Para analisar a interferência do AA e do AU, pois estes normalmente são encontrados em fluidos biológicos (soro humano), e possuem potencial de oxidação muito próximo a da GLC, foi utilizada a técnica de cronoamperometria, fixando-se o potencial em 0,4V, para verificar a seletividade do eletrodo do CG/Cu, conforme demonstrado na Figura 2b inserida. Observa-se que apenas AA interfere na detecção de GLC, porém, mesmo havendo interferência, o AA não compromete a detecção de GLC nas próximas adições.

Conclusões

O eletrodo CG/Cu modificado neste trabalho apresentou a propriedade de eletrocatalisar a reação de oxidação da glucose. A partir da realização da otimização univariada do processo de modificação do eletrodo, observou-se que a aplicação de um potencial anódico de -1,0 V em um tempo de 500s, resultou em um Ipa de 32,23 mA quando adicionado 100 µmol L-1 de GLC em solução de 0,1 mol L-1 de NaOH. Após os estudos de seletividade constatou-se que o eletrodo CG/Cu não é seletivo ao AA, somente ao AU. A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que este é um sensor em potencial para substituição dos atuais que estão no mercado que se baseiam no princípio da detecção enzimática, e precisam de cuidados no seu armazenamento para detecção de GLC, pois o eletrodo CG/Cu atende os limites de detecção de GLC no sangue, LD=38,3 µmol L^{-1}.

Agradecimentos

Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Complexo de Laboratórios multiusuários (C-Labmu)

Referências

[1]Diabete - Word Health Organization, disponível em: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs312/en/. Acessado 19 fevereiro 2018.

[2]Milech A., Oliveira J. E. P. de; Diabete Millitus - Clínica, Diagnostico, tratamento multidisciplinar. São Paulo, editora Atheneu. (2006); pp. 17,31 e 32.

[3]Pötzelberger I., Mardare. A. I., Hassel. A. W.; Non-enzymatic glucose sensing on copper- nickel thin film alloy, Applied Surface Science. Vol. 417 (2017), pp.48-53.

[4]Bilal S., Ullah W., Shah A. A., Polyaniline@CuNi nanocomposite: A highly selective, stable and efficient electrode material for binder free non-enzymatic glucose sensor. Electrochimica Acta. Vol. 284 (2018), pp. 382-391.

[5]Bankar S.B., Bule M.V., Singhal R.S., Ananthanarayan L.; Glucose oxidase- an overview. Biotechnol. Adv. Vol.27 (2008), pp. 489-501.

[6]Gross J. L., Silveiro S. P., Camargo J. L., Reichelt A. J., Azevedo M. J. de; Diabetes Melito: Diagnóstico, Classificação e Avaliação do Controle Glicêmico, Arq. Bras. Endocrinol. Metab. Vol. 46 (2002), pp.16-26.