SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS EM CALIXARENOS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS

Alessandra Priscila da Cunha (BIC/FA), Marines Steinmetz (Coorientadora) Karen Wohnrath (Orientadora), e-mail: karen.woh@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Inorgânica, Físico-Química Inorgânica.

Palavras-chave: Calixarenos, Nanopartículas de Ouro, Sensor para Dopamina.

Resumo

Neste trabalho realizou-se um estudo comparativo da síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) estabilizadas por duas variedades de calixarenos: o ácido *p*-sulfonato-calix[4]areno (*p*SC4) e ácido *p*-sulfonato-calix[6]areno (*p*SC6). As sínteses foram realizadas empregando-se um planejamento fatorial 2^2 e seguidas pela sua caracterização por técnicas espectroscópicas (UV-Vis, DLS e FTIR). Os nanohíbridos obtidos foram utilizados para preparar filmes automontados pela técnica Layer-by-Layer (LbL) e para eletrodos de pasta de carbono vítreo (EPCV), e após, foram caracterizados por técnicas eletroquímicas na presença de $[Fe(CN)_6]^{3+/4+}$. Dos eletrodos obtidos (LbL e EPCV), apenas os EPCVs modificados apresentam respostas para a oxidação da dopamina. Os eletrodos EPCV/*p*SC4-AuNPs e EPCV/*p*SC6-AuNPs apresentaram um limite de detecção de 62,3 nmol L^{-1} e 0,40 µmol L^{-1} e limite de quantificação de 2,07 µmol L^{-1} e 1,34 µmol L^{-1}, respectivamente.

Introdução

As nanopartículas de ouro (AuNPs) são materiais promissores, pois são biocompatíveis, de fácil obtenção, proporcionam uma maior área superficial, possuem estabilidade e propriedades óticas diferentes do ouro no estado macroscópico [1]. Com intuito de aumentar a estabilidade das AuNPs, vários agentes estabilizantes têm sido utilizados, tais como os calixarenos.

Os calixarenos são oligômeros fenólicos ligados por pontes metilênicas na posição *orto* à hidroxila. A modificação dos seus substituintes como a inclusão de grupos sulfonados na coroa superior, permite a sua solubilidade em água, formando o ácido *p*-sulfonato-calix[4]areno (*p*SC4) e ácido *p*-sulfonato-calix[6]areno (*p*SC6) [2, 3]. Além de sua solubilidade em água, esses macrocíclos possuem capacidade de incorporar hóspedes em suas cavidades em meio aquoso [2,3].

Os nanohíbridos formados por AuNPs podem ser utilizados na modificação de eletrodos para detecção da dopamina (DA), a qual consiste de um neurotransmissor que em quantidades alteradas no corpo humano pode vir a causar doenças como depressão, esquizofrenia e a Doença de Parkinson [4]. Exemplo disso, é o material AuNPs estabilizado em e quando incorporado ao eletrodo de pasta de carbono vítreo (EPCV) melhorarou a sensibilidade e seletividade da DA [4]. Até o nosso conhecimento, nenhum eletrodo formado por nanohíbridos formados por AuNPs

estabilizados nos calixarenos *p*SC6 e *p*SC4 foram obtidos e aplicados na detecção de DA.

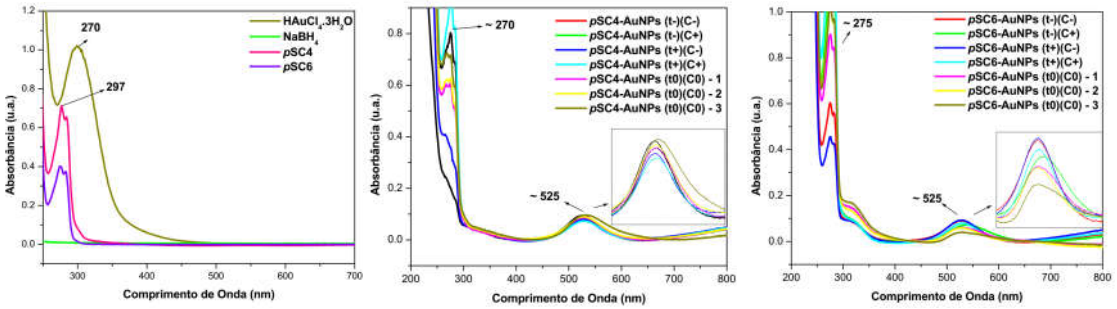
Material e Métodos

- *Síntese dos híbridos pSC4-AuNPs e pSC6-AuNPs:* Os nanohíbridos pSC4-AuNPs e pSC6-AuNPs foram preparados através da agitação dos pSC4 ou pSC6 com $HAuCl_4.3H_2O$ e $NaBH_4$, em banho de gelo, cujos os parâmetros concentração de *p*SC4 ou *p*SC6 e tempo de síntese foram estudados em um processo de otimização multivariada, empregando-se um planejamento fatorial 2^2.
- *Preparação dos Filmes em ITO e quartzo pela técnica Layer-by-Layer, LbL:* Utilizou-se os híbridos obtidos como e poliânions e o polieletrólito cloreto de poli dimetilamônio (PDDA) como policátion na imersão alternada sobre um substrato (quartzo ou óxido de titânio dopado com índio (ITO)) por um determinado tempo, e após seco com um soprador térmico. As bicamadas foram repetidas *n* vezes.
- *Preparo do Eletrodo de Pasta de Eletrodo de Carbono Vítreo (EPCV) modificado com* *p*SC4-AuNPs e *p*SC6-AuNPs: Os eletrodos foram preparados pela homogeneização de 60 mg do pó de carbono vítreo com o agente aglutinante 10 µL. A pasta de carbono vítreo modificada com os híbridos [EPCV/*p*SC4-AuNPs] e [EPCV/ *p*SC6-AuNPs] foi preparada pela homogeneização de 60 mg do pó de carbono vítreo com solução dos híbridos, seguida da secagem com um soprador térmico, então a adição do aglutinante 10 µL. Ambas as pastas foram compactadas em um eletrodo de teflon.
- *Técnicas de Caracterização:* As caracterizações pela técnica de Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis) foram realizadas em um equipamento CARY 50 BIO. As medidas de Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) foram realizadas no equipamento MALVERN ZETASIZER NANO, *software* Zetasizer. Os espectros de FTIR em modo transmitância foram obtidos no equipamento SHIMADZU IR PRESTIGE 2. As técnicas de voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas no AUTOLAB modelo AGSTAT 100. Esses equipamentos são disponibilizados no GDEM ou CLABMU/UEPG.

Resultados e Discussão

Nos espectros de absorção na região UV-Vis (Figura 1 **b** e **c**) dos nanohíbridos foi evidenciado a presença de uma banda plasmônica em 525 nm, característica das AuNPs presentes nos *p*SC4-AuNPs e *p*SC6-AuNPs, a qual não aparece nos espectros de UV-Vis das soluções precursoras (Figura 1 **a**).

Figura 1 – Espectros obtidos na região do UV-Vis para (a) soluções dos precursores *p*SC4, *p*SC6, $HAuCl_4.3H_2O$, e para as sínteses obtidas no planejamento fatorial para **(b)** *p*SC4-AuNPs e **(c)** *p*SC6-AuNPs.

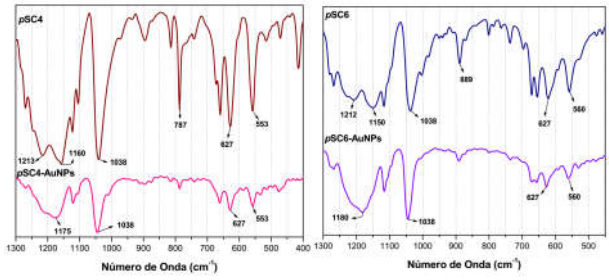


(a) **(b)** **(c)**

As sínteses dos nanohíbridos do *p*SC4-AuNPs e *p*SC6-AuNPs foram otimizadas por planejamento fatorial 2^2, e constatou-se que nos pontos centrais, (t0)(C0), para ambos calixarenos, obteve-se os menores tamanhos de diâmetro hidrodinâmico (d.h.) de ~25 nm para o *p*SC4-AuNPs e ~60 nm *p*SC6-AuNPs. Ambos híbridos apresentaram valores de potencial zeta acima de 30 mV, indicando que são estáveis.

Os produtos obtidos das sínteses mais promissoras foram caracterizados por FTIR. Como ilustrado na Figura 2, nos espectros do *p*SC4-AuNPs e *p*SC6-AuNPs ao invés da presença de duas bandas referente à ligação S-O em ~1212 e 1160 cm^{-1} aparece somente uma em ~1180 cm^{-1}, indicando que ocorrem interações entre o grupo SO_3^- e as AuNPs.

Figura 2 - Espectros de FTIR ampliados para o (a) *p*SC4 e *p*SC4-AuNPs e (b) *p*SC6 e *p*SC6-AuNPs liofilizado, obtidos em pastilhas de KBr.

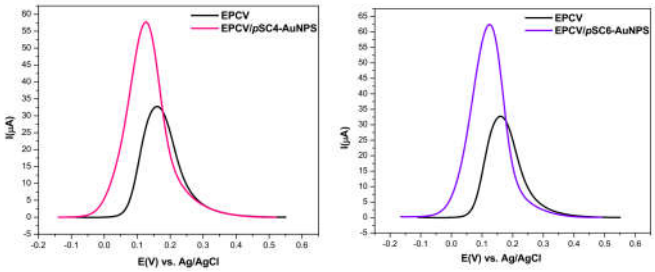


Avaliou-se a cinética de crescimento dos filmes formados pela técnica LbL, quartzo-[PDDA/*p*SC4-AuNPs]$_n$ e quartzo-[PDDA/*p*SC6-AuNPs]$_n$ onde (n = 1 a 20 bicamadas) pelos espectros de UV-Vis, observando um crescimento quase linear da absorbância com o número de bicamadas e um deslocamento batocrômico da banda plasmônica de 525 para 545 nm para o [PDDA/*p*SC4-AuNPs]$_n$ e um deslocamento ainda maior de 525 para 555 nm para a plataforma [PDDA/*p*SC6-AuNPs]$_n$.

Na caracterização eletroquímica dos filmes com n = 2, 4 e 6 bicamadas, realizada por medidas de VC na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ observou-se um decréscimo significativo de corrente de pico ânodica (I_{pa}) com o aumento do número de bicamadas, tanto para o ITO-[PDDA/pSC4-AuNPs] (I_{pa} = de 71 a 24 µA) como para ITO-[PDDA/pSC6-AuNPs] (I_{pa} = de 98 a 35 µA), devido à polimerização do calixareno no filme com a aplicação de potencial. Comparando os dois calixarenos, os menores I_{pa} do pSC4 em relação ao pSC6 pode ser explicado pela limitação de grupos SO^{3-} no pSC4 para interagir com o PDDA.

Com objetivo de analisar o comportamento eletroquímico desse material sem a presença do PDDA, realizou-se um estudo da modificação do eletrodo de pasta de carbono vítreo (EPCV) com 100, 250 e 500 µL de *p*SC4-AuNPs e *p*SC6-AuNPs, onde observou-se que os eletrodos EPCV/*p*SC4-AuNPs$_{250µL}$ e EPCV/*p*SC6-AuNPs$_{250µL}$ apresentaram maior de I_p (19,70 e 27,09 µA) e menores valores de resistência de transferência de carga (R_{ct} = 1353 e 874 Ω), respectivamente. Esses resultados mostram que esses eletrodos são promissores como sensores. Sequencialmente, os EPCV e EPCV modificados foram a empregados como sensor de DA, o qual observou-se uma I_p maior para o eletrodo modificado com os nanohíbridos.

Figura 3 - Voltamogramas de onda quadrada para (a) EPCV/pSC4-AuNPs e (b) EPCV/pSC6-AuNPs na presença de 1,0 mol L^{-1} PBS e 9 x 10^{-4} mol L^{-1}de DA.



(a) (b)

Nas curvas analítica obtidas para os EPCV/*p*SC4-AuNPs e o EPCV/*p*SC6-AuNPs (DA 1x 10^{-2} mol L^{-1}) obteve-se uma equação da reta pela regressão linear de três curvas analíticas, onde calculou-se o limite de detecção (LOD) e limite de quantificação (LOQ) seguindo as diretrizes da IUPAC [5]. O valor de LOD e LOQ obtidos para o EPCV/*p*SC4-AuNPs e EPCV/*p*SC6-AuNPs foram 62,3 nmol L^{-1} e 0,40 μmol L^{-1} e 2,07 μmol L^{-1} e 1,34 μmol L^{-1}, respectivamente Esses valores indicam boa sensibilidade do eletrodo para a detecção da DA comparados com a literatura.

Conclusões

Neste trabalho obteve-se os nanohíbridos de AuNPs incorporados nos *p*SC4 e *p*SC6 estáveis e com tamanho de partículas na escala nanométrica. Estes nanohíbridos foram empregados na obtenção de filmes automontados e na obtenção de EPCVs modificados. Nas respostas eletroquímicas notou-se que o número de unidades fenólicas dos calixarenos afeta a resposta dos eletrodos tanto na presença da sonda redox como na detecção da DA.

Agradecimentos

À Fundação Araucária pela bolsa, CLABMU, Prof Márcio Lazzarotto (UFGS), grupo GDEM, orientadora Karen Wohnrath e coorientadora Marines Steinmetz.

Referências

[1] ASTRUC, D.; DANIEL, M. C., Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology**. Chemical Review**, 104, p.293-346, 2004.

[2] NATALINO, R.; *et al*. p-Sulfonic acid calix[n]arenes: the most active and water tolerant organocatalysts in esterification reactions. **Catalysis Science & Technology,** 4, p. 1369–1375.

[3] GUTSCHE, D. C. **Calixarenes:** an introduction. 2.ed., Tucson: Royal Society of Chemistry, 2008.

[4] SNEJDÁRKOVÁ, M. *et al.* High sensitive calixarene-based sensor for detection of dopamine by electrochemical and acoustic methods. **Bioelectrochemistry**, v. 80, p. 55–61, 2010.

[5] NIC, M.; JIRAT, J.; KOSATA, B. **Compendium of Chemical Terminology - IUPAC Gold Book**. Disponível em: <https://goldbook.iupac.org/html/B/B00663.html>. Acesso em: 30 ago. 2019.