ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS EM POLISSACARÍDEO EXTRAÍDOS DA GOMA DO ABACAXI

Luma Clarindo Lopes (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Dhésmon Lima (Co-orientador), Christiana Andrade Pessôa (Colaboradora) Giselle Nathaly Calaça (Colaboradora), Fernanda F. Simas (Colaboradora), Adriano Gonçalves Viana (Orientador), e-mail: adrianogviana@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química

Área: 1.06.04.00-6 Sub-área: 1.06.04.03-0

Palavras-chave: Polissacarídeos, nanopartículas de ouro, carbono vítreo.

Resumo

Eletrodos de pasta de carbono vítreo (EPCV) foram modificados com nanopartículas de ouro (AuNpsGA) estabilizadas no polissacarídeo extraído da goma do abacaxi (GA). Um menor diâmetro hidrodinâmico de partícula e uma suspensão estável foi alcançado ao se empregar uma temperatura de 70 °C e concentrações de GA e $AuCl_4^-$ iguais a 1,5 mmol L^{-1} e 3 mg mL^{-1}, respectivamente. O espectro de FTIR obtido para as AuNpsGA revelou bandas em 2588, 2500 e 1776 cm^{-1}, atribuídos às vibrações de estiramento dos grupos COO-H e C=O de ácidos carboxílicos, respectivamente. A análise de TEM revelou um tamanho de partícula de 10,33±1,56 nm. A caracterização eletroquímica do EPC/AuNpsGA indicou uma melhor resposta de corrente para o EPCV/AuNpsGA 0,5 mL. O voltamograma obtido em meio ácido para o EPCV/AuNpsGA mostrou um processo anódico em +1,18 V e um processo catódico em +0,88 V, sendo que estes podem ser atribuídos ao processo redox típico para o Au.

Introdução

Por apresentarem propriedades ópticas e eletrônicas interessantes, assim como biocompatibilidade, as nanopartículas de ouro (AuNps) possuem aplicações em diversas áreas, como no desenvolvimento de sensores e biossensores[1]. O emprego de polissacarídeos na síntese de nanopartículas como as AuNps é vantajoso pois este é capaz de atuar simultaneamente como agente redutor e estabilizante por apresentarem em sua estrutura grupos funcionais passíveis de sofrerem oxidação e uma elevada quantidade de ligações de hidrogênio entre as cadeias biopoliméricas que podem prevenir a agregação das AuNps sintetizadas[2]. Exsudatos são produzidos pelas plantas e nesse processo há a secreção de fluídos viscosos, geralmente no tronco, dando origem a uma goma. Gomas de exsudatos de plantas são constituídas majoritariamente de polissacarídeos como as glucoroarabinoxilanas (GAX). O polissacarídeo da goma do abacaxi (GA) foi extraído e caracterizado como uma GAX composto por arabinose, xilose, galactose e ácido glucurônico na razão molar de 40:23:7:30. A cadeia principal é composta por unidades de β-D-xilopiranose com ligações 1→4 altamente substituídas em carbono 2 e 3. Sua cadeia lateral é composta por unidades de α–arabinofuranose

substituindo os carbonos 3 ou 5, unidades de α-ácido glucupiranurônico substituindo os carbonos 2 e 4 e unidades terminais não redutoras de α-arabinofuranose, β-arabinopiranose, β–xilopiranose, β-galactopiranose e α-ácido glucupiranurônico[3]. Dentre os diferentes tipos de eletrodos empregados em eletroanálise, destacam-se os eletrodos de pasta de carbono vítreo (EPCV). O carbono vítreo possui uma baixa velocidade de oxidação, o que permite a utilização do eletrodo confeccionado em uma ampla faixa de potencial, além de exibir uma elevada condutividade elétrica[4]. O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar nanopartículas de ouro estabilizadas pelo polissacarídeo extraído da goma de exsudato do abacaxi e aplica-las na modificação de um eletrodo de pasta de carbono vítreo.

Materiais e Métodos

Síntese e caracterização das AuNpsGA

A goma do abacaxi (GA) foi cedida pelo departamento de Bioquímica e Biologia Molecular da Universidade Federal do Paraná (UFPR), extraída e caracterizada de acordo com procedimento descrito na literatura[3]. A síntese de AuNpsGA foi realizada adicionando-se uma alíquota da solução estoque GA (10 mg mL^{-1}) sobre um volume de $HAuCl_4.3H_2O$, sob aquecimento, seguido pela adição de gotas de uma solução de NaOH 2,0 mol L^{-1} até pH 11,0. A fim de se estudar a interação entre as variáveis experimentais concentração da solução de GA ([GA]), concentração da solução de $HAuCl_4.3H_2O$ ($[AuCl_4^-]$) e a temperatura de reação (T), realizou-se um planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central. Avaliou-se como resposta o tamanho das nanopartículas formadas, sendo os resultados de diâmetro hidrodinâmico obtidos por DLS (equipamento Malvern, modelo NanoZ590) e tratados em software Statistica®7.0. A suspensão de AuNpsGA, sintetizada nas condições ótimas, foi caracterizada pelas espectroscopias na região do UV-VIS (equipamento Varian, modelo Cary 50) e de FTIR. A obtenção dos espectros de FTIR foi realizada no modo de reflectância total atenuada em espectrômetro PerkinElmer (modelo Frontier). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para as AuNpsGA foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1200EX-II. As amostras foram preparadas pelo gotejamento de 10 μL da suspensão de AuNpsGA sintetizada na condição otimizada sobre *grids* de carbono recobertos com cobre, seguido da secagem em temperatura ambiente.

Preparação e caracterização dos eletrodos não modificados (EPCV) e modificados (EPCV/AuNpsGA)

A pasta de carbono vítreo não modificada foi preparada por meio da mistura de 0,1 g de carbono vítreo em pó (CV) com um volume fixo de 30 μL de óleo mineral (Nujol®). A confecção dos eletrodos modificados (EPCV/AuNpsGA) foi realizada adicionando-se aos 0,1g de CV volumes determinados da suspensão (0,5; 1,0; 2,0 e 3,0 mL) de AuNpsGA. O eletrodo modificado apenas com a GA foi confeccionado adicionando-se aos 0,1 g de CV, 150 μL de GA 10 mg mL^{-1}. As pastas de CV não modificadas e modificadas foram inseridas no corpo de eletrodo. As medidas eletroquímicas com os eletrodos foram realizadas em uma célula convencional à qual foram conectados três eletrodos, sendo o EPCV , EPCV/GA e EPC/AuNpsGA como eletrodos de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e um contra-eletrodo de Pt. Para a realização das medidas, utilizou-se um

potenciostato PalmSens®. Estudos de caracterização eletroquímica do EPCV/AuNpsGA foram realizados por voltametria cíclica (VC) na presença de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0,01 mol L^{-1} preparada em tampão PBS 0,15 mol L^{-1} pH 6,5. Medidas de VC foram realizadas na faixa de -0,7 a +0,9 V, com uma velocidade de varredura de potencial (v) igual a 50 mV s^{-1} na faixa de potencial de -0,5 V a 0,9.

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização das AuNpsGA

O tratamento estatístico dado aos resultados obtidos com o planejamento fatorial revelou que as variáveis que obtiveram efeito significativo com 90% de confiança para a obtenção de um menor tamanho diâmetro hidrodinâmico foram a [GA] (efeito principal), assim como as interação de segunda ordem $[AuCl_4^-]$ x T e também a interação de terceira ordem [GA] x $[AuCl_4^-]$ x T. O fato do efeito de terceira ordem ter mostrado ser significativo sugere que os três fatores influenciam conjuntamente o tamanho das nanopartículas sintetizadas. Ao avaliar todas as suspensões obtidas no planejamento após um período de 2 meses, observou-se que a suspensão de AuNpsGA resultante do ensaio apontado como ótimo pelo planejamento precipitou e apresentava uma coloração escura, indicando uma baixa estabilidade da mesma. Além disso, tal condição resultou em uma suspensão pouco concentrada, o que dificultaria a utilização da mesma na posterior modificação dos eletrodos. Assim, escolheu-se como condição ótima o ensaio referente as concentrações de [GA] = 3 mg mL^{-1}, $[AuCl_4^-]$ = 0,0015 mol L^{-1} e T = 70ºC. Dentre todas as suspensões obtidas, essa ainda apresentava a coloração vermelha típica das AuNps, mesmo após o período de 2 meses e não apresentava precipitação, indicando que obteve-se AuNps estáveis. Essa condição também resultou em uma suspensão mais concentrada, o que é desejável para a posterior aplicação da mesma na modificação dos eletrodos. O espectro na região do UV-VIS das AuNpsGA sintetizadas nas condições otimizadas apresentou uma banda de absorção em 524 nm. A presença desta banda é atribuída ao efeito RPS, indicando a presença das AuNps. No espectro de FTIR obtido para as AuNpsGA verificou-se bandas em 2588, 2500 e 1776 cm^{-1}, que podem ser atribuídas à vibração de estiramento dos grupos COO-H e C=O de ácidos carboxílicos, respectivamente[5] os quais são produtos da reação de redução do complexo $[AuCl_4^-]$ a AuNps. A micrografia obtida na análise de TEM revelou que as AuNpsGA sintetizadas na condição otimizada possuem formato esférico, apresentam-se, em sua maioria, dispersas e homogêneas. O histograma de distribuição de diâmetro de partícula (obtido pela contagem de 100 partículas encontradas arbitrariamente em áreas escolhidas nas micrografias) revelou um diâmetro de partícula médio de 10,33±1,56 nm.

Caracterização eletroquímica dos EPCV modificados

Realizou-se por VC um estudo para a otimização do preparo do EPCV/AuNpsGA em meio de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0,01 mol L^{-1} em tampão PBS, pH = 6,5 com ν igual a 50 mVs^{-1}. Entre os valores de volumes adicionados em 0,1 g de CV em pó (0,5; 1,0; 2,0; e 3 mL), uma melhor resposta de corrente foi observada para o EPCV/AuNpsGA 0,5 mL, com aumento de I_{pa} em relação ao EPCV não modificado de 39,23 para 86,77 μA. Assim, o volume de 0,5 mL de suspensão de

AuNpsGA foi empregado nos experimentos subsequentes. O EPCV/AuNpsGA apresentou aumento de I_{pa} 56,59 de para 86,77 μA e diminuição de E_{pa} de 0,42 para 0,13 V, em comparação ao eletrodo modificado apenas com o polissacarídeo (EPCV/GA). A presença das AuNpsGA nos EPCV foi comprovada pela realização de medidas de VC com o eletrodo modificado em meio ácido (tampão BR 0,04 mol L-1 pH 2,0). O voltamograma obtido em meio ácido para o EPCV/AuNpsGA mostrou um processo anódico em +1,18 V e um processo catódico em +0,88 V, sendo que estes podem ser atribuídos ao processo redox típico para o Au. A determinação do tipo de transporte de massa que governa a eletro-oxidação da sonda eletroquímica sobre a superfície do EPC/AuNpsGA foi determinada a partir de estudos voltamétricos em diferentes valores de ν (10 a 100 mVs^{-1}) em meio de $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0,01 mol L^{-1} em tampão PBS, pH = 6,5. Observou-se uma relação linear (R^2 = 0,99974) entre a I_{pa} e a raiz quadrada de ν, sugerindo que o transporte de massa é controlado por difusão.

Conclusões

Neste trabalho, um novo sensor eletroquímico foi desenvolvido, baseado na modificação de um eletrodo de pasta de carbono vítreo com nanopartículas de ouro estabilizadas no polissacarídeo extraído da goma do abacaxi. A GA demonstrou ser um eficiente agente redutor e estabilizante para a formação de AuNpsGA. A modificação dos EPCV com a AuNpsGA ocasionou uma considerável melhora em suas propriedades eletroquímicas, gerando maiores valores de corrente. Este comportamento é uma consequência das propriedades apresentadas pelas AuNps, como alta condutividade elétrica e elevada área superficial. Os resultados obtidos permitiram concluir que a modificação dos EPCVs com o nanocompósito AuNpsGA resultou em um incremento significativo em seu desempenho eletroquímico, podendo ser futuramente empregado na determinação de analitos de interesse.

Agradecimentos

À Fundação Araucária, à Universidade Estadual de Ponta Grossa, ao Grupo de Eletrodos Modificados (GDEM) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná.

Referências (Arial 12, espaço simples, parágrafo justificado)

[1] SAHA, K.; AGASTI, S. S.; KIM, C.; LI, X.; ROTELLO, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 2739-2779, 2012.

[2] DUAN, H.; WANG, D.; LI, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 5778-5792, 2015.

[2] TOSIN, F. F. S; SOUZA, L.M.; WAGNER, R.; PEREIRA, G.C.Z.; BARRAZA, R.R.; WENDEL, C.F.; SASSAKI, G.L; IACOMINI, M; GORIN, P.A.J. Structural characterization of a glucuronoarabinoxylan from pineapple (Ananas comosus (L.) Merrill) gum exudate. **Carbohydrate Polymers,** v.94, p.704-711, 2013.

[4] CHEN, Q.; SWAIN, G. M. Structural characterization, electrochemical reactivity, and response stability of hydrogenated glassy carbon electrodes. **Lagmuir**, v. 14, p. 7017- 7026, 1998.

[5] PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; BADERTSCHER, M. Structure determination of organic compounds: tables of spectral data. 4th edition. Berlin: Springer, 2009.