SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS INCORPORADAS EM CALIXARENOS E APLICAÇÃO EM FILMES FINOS.

Alessandra Priscila da Cunha (BIC/Fundação Araucária), 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: calix[6]areno, nanopartículas de ouro, sensor

Resumo

Um estudo da síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs) estabilizadas em ácido p-sulfonato-calix[6]areno (sPC6) foi realizado para a obtenção do composto híbrido sPC6@AuNPs as quais foram caracterizadas por técnicas espectroscópicas como o UV-Vis e DLS. O nanohíbridosPC6@AuNPs foi empregado como poliânion na construção de filmes finos obtidos pela técnica Layer-by-layer (LbL) e na obtenção de eletrodo de pasta de carbono vítreo (EPCV). O comportamento eletroquímico do EPCV modificado com sPC6@AuNPsse mostrou promissor para a detecção de neurotransmissores como a dopamina (DA) e epinefrina (EP).

Introdução

As AuNPs são moléculas que apresentam propriedades promissoras as quais vêm sendo utilizadas como biossensores, por exemplo, pois são materiais biocompatíveis, de fácil obtenção, que proporcionam uma maior área superficial, possuem estabilidade e propriedades óticas diferentes do ouro no estado macroscópico[1].

Para aumentar a estabilidade das AuNPs, durante a realização da síntese são empregados agentes estabilizantes, dentre estes existem os calixarenos [2], que consistem de um oligômero macrocíclico constituído por unidades fenólicas ligadas através de pontes metilênicas *orto*à hidroxila, combinando assim, uma parte apolar e outra polar em sua estrutura molecular [3].Devido ao seu formato que lembra um cálice fornece fácil deposição das moléculas convidadas em sua superfície, constituindo-se assim de uma supramolécula promissora como estabilizante de AuNPs a ser empregada para obtenção de filmes[4]. Neste trabalho, o nanohíbridosPC6@AuNPs foi sintetizado, caracterizado e utilizado na obtenção de eletrodos modificados por duas técnicas, de automontagem LbLsobre superfície de ITO e por drop-coating sobre superfície de carbono vítreo. Os eletrodos obtidos foram aplicados detecção de neurotransmissores, como a DA e a EP, cujas moléculas em alta concentração no organismo podem causar depressão, esquizofrenia, taquicardia e aumento da pressão arterial [5].

Materiais e Métodos

- Síntese das sPC6@AuNPs.

Para as sínteses do híbrido pSC6@AuNPs utilizou-se os reagentes $HAuCl_4.3H_2O$ ($3{,}33x10^{-4}$ e $7{,}46x10^{-4}$) mol L^{-1}, $NaBH_4$ ($6{,}66x10^{-4}$ e $1{,}49x10^{-3}$) mol L^{-1} e sPC6

($7{,}46x10^{-4}$) mol L^{-1}, nas proporções de 1:2:2,5 (síntese A) e 1:2:1 (síntese B) e mantidos em banho de gelo durante 2 horas.

- Preparação dos Filmes em ITO e quartzo pela técnica LbL.

A técnica LbL consiste da imersão alternada de um substrato (quartzo ou óxido de titânio dopado com índio (ITO)) em soluções de polieletrólitos com cargas opostas por um determinado tempo e secas com um soprador térmico. Utilizou-se o híbrido sPC6@AuNPs como e poliânion e o polieletrólito cloreto de poli dimetilamônio (PDDA), como policátion para a formação dos filmes finos.

- Preparo do EPCV e EPCV modificado com sPC6@AuNPs.

O EPCV foi preparado pela maceração, seguida da homogeneização de 60 mg do pó de carbono vítreo com o aglutinante 10 µL. Para o preparo do eletrodo [EPCV/sPC6@AuNPs] primeiramente realizou a homogeneização do pó de carbono vítreo 60 mg com solução de sPC6@AuNPs 250 µL seguida da secagem com um soprador térmico. Então, adicionou-se o aglutinante 10 µL, compactando 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, *software* Scan, com lâmpada de tungstênio, disponibilizado pelo Grupo de desenvolvimento de eletrodos modificados da UEPG -GDEM. As medidas de Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico da Luz (DLS) foram realizadas no equipamento MALVERN ZETASIZER NANO, *software* Zetasizer, disponível no CLABMU.As técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de onda quadrada (VOQ) foram realizadas em célula eletroquímica composta por três eletrodos. Utilizou-se o equipamento AUTOLAB modelo AGSTAT 100, *software* Nova (versão 1.10), disponibilizado pelo GDEM.

Resultados e Discussão

Os espectros de UV-Vis das soluções precursoras da síntese (Figura 1a) apresentaram bandas em 225 e 299 nm referente às ligações π-π presentes no SPC6 e às ligações n-π* do $HAuCl_4.3H_2O$. Nos espectros de UV-Vis obtidos para as sínteses A (1 e 2) e B (1, 2, 3, 4 e 5) (Figura 1b) foi evidenciado a formação do híbrido sPC@AuNPs pela presença da banda plasmônica em ~525 nm e pela banda em ~270 nm referente às ligações n-π* das unidades fenólicas presentes na estrutura do pSC6.

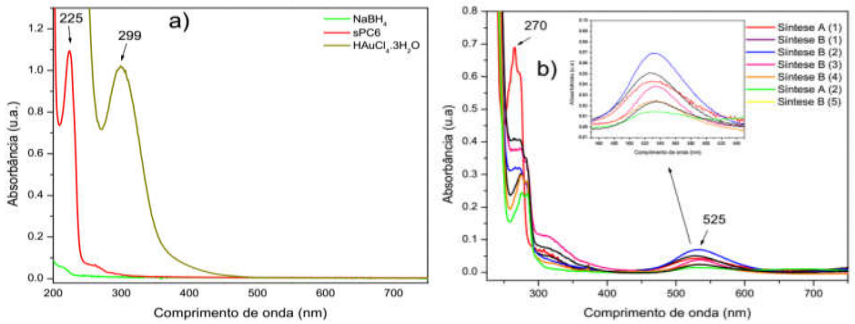


Figura 1 – Espectros obtidos na região do UV-Vis das (a) soluções dos precursores sPC6, HAgCl4.3H2O, NaBH4 e (b) das sínteses A (1 e 2) e B (1, 2, 3,4 e 5) de pSC6@AuNPs.

Através da caracterização do SPC@AuNPspor DLS obteve-se tamanhos de AuNp em ~22 nm para a síntese B (1). Pelos valores de potencial zeta do p-SC6 (-23,8 mV) e do PDDA (33,8 mV), confirmou-se a natureza desses materiais como poliânion e policátion, respectivamente, assim como a estabilidade de ambos.

Avaliou-se a cinética de crescimento de filmes formados por [PDDA/p-SC6@AuNPs]n (n = 1 a 20 bicamadas)pelos espectros de UV-Vis(Figura 2a), e por esses espectros observou-se o crescimento quase linear da absorbância com o número de bicamadas, com uma valor de correlaçãode R = 0,9356 (Figura 2b) e um deslocamento batocrômico da banda plasmônica de 525 para 555 nm (Figura 2a).

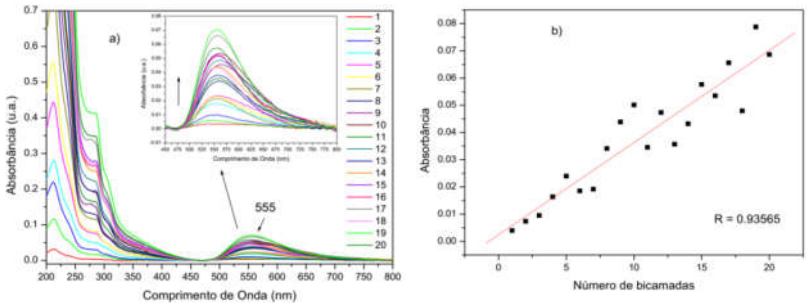


Figura 2 – Espectros obtidos na região do UV-Vis (a) dos filmes [PDDA/p-SC6@AuNPs]n, sendo (n = 1 a 20); (b) gráfico de correlação entre o número de bicamadas e absorbância.

A caracterização eletroquímica dos filmes realizada por medidas de voltametria cíclica e onda quadrada dos filmes ITO-[PDDA/sPC6@AuNPs]$_4$na presença da sonda eletroquímica ($K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$), apresentou um pico de oxidação e redução. Observou-se, na Figura 3a, um decréscimo significativo de corrente de pico anódica e catódica que em relação ao ITO, o qual é explicado em termos de passivação do eletrodo pelo estado oxidado dos grupos fenólicos do sPC6.

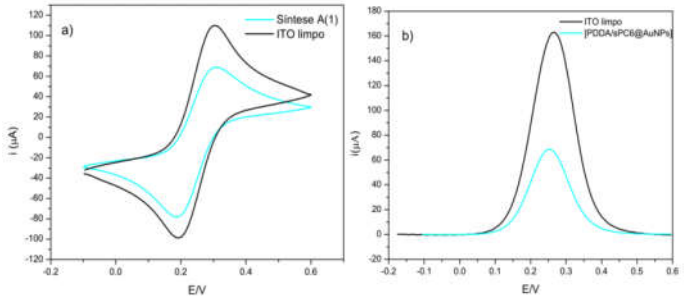


Figura 3 –.(a) Voltamogramas cíclicos e de (b) onda quadrada para o ITO-[PDDA/sPC6@AuNPs] em 0,5 mol L^{-1}KCl e 1x10^{-3} mol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$

Nas medidas voltamétricas para o EPCV-sPC6@AuNPs obtidas nas mesmas condições, Figura 4, notou-se um aumento da corrente de pico anódica e catódica e diminuição de potencial de pico em relação ao EPCV (sem EPCV-sPC6@AuNPs). Este resultado confirma a eletrocatálise proporcionada pelo sPC6@AuNPs. Portanto, escolheu-se este eletrodo para as demais medidas eletroquímicas.

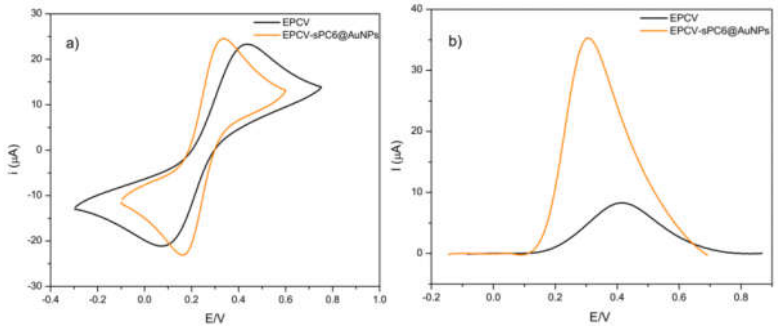


Figura 4 –.(a) Voltamogramas cíclicos e de (b) onda quadrada para os eletrodos EPCV e EPCV-sPC6@AuNPs, 0,5 mol L-^{1}KCl e 1x10^{-3} mol L^{-1} $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$

Nos voltamogramas obtidos com EPCV e EPCV-[sPC6@AuNPs] frente aos analitos DA e EP, observa-se uma corrente de pico (Ip) maior 36,5 µA DA e 29,2 µA EP para o eletrodo não modificado 23,9 µA DA e 23,4 µA EP (Figura 5). Esses resultados confirmam a vantagem da utilização de AuNPscomo eletrocalisador.no material carbonáceo

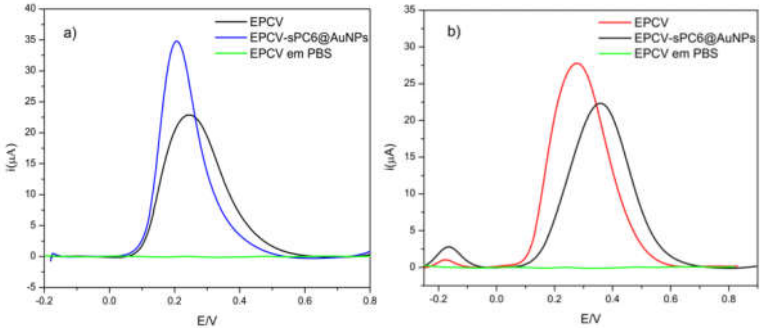


Figura 5 –. VOQ para EPCV na presença de PBS, EPCV e EPCV-[sPC6@AuNPs na presença de $9x10^{-4}$ mol L^{-1} a) DA e b) EP.

Conclusões

A síntese de AuNPs foram estabilizadas no sPC6 a fim de obter os híbridos sPC6@AuNPs em tamanhos nanométricos. Esses híbridos foram empregados em técnicas LbL e drop-coating. Porém, apenas o EPCV-sPC6@AuNPs se mostrou promissor como sensor para neurotransmissores como a DA e EP.

Agradecimentos

À Fundação Araucária, ao CLABMU, ao professor Márcio Lazzarotto e ao grupo GDEM.

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] RAMIREZ, I. M.; GARCIA, M. G.; LIU, J. L. Nanostructure characterization of polymer stabilized gold nanoparticles and nanofilms derived from green synthesis. **Journal of Material Science**, 44, p.6325–6332, 2009.

[3] LAZZAROTTO, M,; NACHTIGALL, F. F.; NOME, Faruk. Calixarenos: Receptores para reconhecimento molecular. **Química Nova**, v.18, n.5, p. 444-451, 1995.

[4] GOKOGLAN, T. C.; et. al.; A novel architecture based on a conducting polymer and calixarene derivative: its synthesis and biosensor construction. **The Royal Society ofChemistry,** 5, p. 35940-35947, 2015.

[5] LUPETTI, K. O., RAMOS, L. A.; FATIBELLO FILHO, O. Determinação enzimática de dopamina em formulações farmacêuticas utilizando sistema de análise por injeção em fluxo com extrato bruto de abacate. Química Nova, v.26, o.2, p. 197-201, 2003.