SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E POTENCIAIS APLICAÇÕES DE NANOPARTÍCULAS DE OURO ESTABILIZADAS EM CLORETO DE 3-N-PROPIL-(2-AMINO-4-METIL) PIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO

Luana Gonçalves (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Christiana Andrade Pessôa (Orientador), e-mail: christianapessoa@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Química.

Área: 1.00.00.00-3, Sub-área: 1.06.04.03-0.

PALAVRAS-CHAVE: nanopartículas de ouro, cloreto de 3-n-propil-(2-amino-4-metil) piridínio silsesquioxano, eletrodo de pasta de carbono.

RESUMO

O polieletrólito cloreto de 3-n-propil-(2-amino-4-metil) piridínio silsesquioxano (Si2A4MPy$^+$Cl$^-$) foi empregado como agente estabilizante para a síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs-Si), a partir da redução do complexo $[AuCl_4]^-$ com $NaBH_4$, na presença do mesmo. A fim de se obter um menor tamanho de partícula, as variáveis [$[AuCl_4]^-$], [$NaBH_4$] e [Si2A4MPy$^+$Cl$^-$] foram otimizadas a partir da realização de planejamentos fatorais. Nas condições otimizadas, [Si2A4MPy$^+$Cl$^-$] = 3,0 g L^{-1}, $[AuCl_4]^-$ = 2,25 mmol L^{-1} e [$NaBH_4$] = 4,50 mmol L^{-1}, AuNPs-Si de tamanho 10,4 ± 1,9 nm, estimado por DLS, foram obtidas. As AuNPs-Si foram caracterizadas por técnicas de espectroscopia na região do UV-VIS, FTIR e potencial zeta, as quais comprovaram a formação e a estabilidade das AuNPs-Si. Estas foram aplicadas na modificação de eletrodos de pasta de carbono vítreo (EPCV/AuNPs-Si). Análises de voltametria cíclica (VC) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) evidenciaram que as AuNps sintetizadas proporcionaram um aumento de corrente dos eletrodos, possibilitando a aplicação destes na determinação de diferentes analitos de relevância biológica, farmacológica ou ambiental em matrizes reais.

Introdução

Materiais híbridos à base de sílica têm sido muito estudados e aplicados tecnologicamente nos dias atuais[1]. A classe dos silsesquioxanos, por exemplo, vem sendo explorada inclusive no ramo da nanotecnologia, uma vez que tais compostos consistem em potenciais agentes para estabilização de suspensões coloidais de nanopartículas metálicas, sobretudo nanopartículas de ouro (AuNPs). Propriedades atrativas tais como interação com a luz visível, condutividade elétrica, alta área superficial e biocompatibilidade têm permitido que tais nanopartículas sejam aplicadas em áreas como biomedicina, ciências farmacêuticas, catálise e sensores eletroquímicos[2]. A modificação de sensores eletroquímicos com nanopartículas metálicas pode incrementar de modo substancial as suas propriedades, favorecendo principalmente um aumento de sua sensibilidade e uma melhora em suas propriedades eletrocatalíticas. Os tradicionais eletrodos de pasta de carbono (EPC), os quais foram desenvolvidos por Adams[3] em 1950, podem consistir em uma matriz adequada para a imobilização de tais nanomateriais, resultando dessa forma em eletrodos com desempenho analítico promissor para a determinação de compostos de relevância biológica, farmacológica e ambiental. Neste sentido, o presente trabalho visa sintetizar e caracterizar AuNPs empregando como agente estabilizante

o silsesquioxano cloreto de 3-n-propil-(2-amino-4-metil)piridínio ($Si2A4MPy^+Cl^-$), com a posterior aplicação das mesmas (AuNPs-Si) na modificação de EPC.

Materiais e Métodos

As AuNps-Si foram obtidas por meio da redução química do complexo $AuCl_4^-$, empregando o $Si2A4MPy^+Cl^-$ como agente estabilizante e $NaBH_4$ como agente redutor (4,5 mmol L^{-1})[4]. Para a obtenção de um menor tamanho de partícula, as concentrações do precursor $AuCl_4^-$ e do $Si2A4MPy^+Cl^-$ foram otimizadas por meio de um planejamento fatorial 3^2 com triplicata no ponto central. Os níveis estudados para cada variável foram: [$AuCl_4^-$]: (-1) = 1,00 mmol L^{-1}; (0) = 2,25 mmol L^{-1};(+1) = 3,50 mmol L^{-1} e [$Si2A4MPy^+Cl^-$]: (-1) = 2,0 g L^{-1}; (0) = 3,0 g L^{-1}; (+1) = 4,0 g L^{-1}. As AuNps-Si obtidas nas condições otimizadas foram caracterizadas por espalhamento dinâmico da luz (DLS), determinação do potencial zeta, espectroscopia UV-Vis e FTIR. Os EPCV modificados com as AuNPs-Si (EPCV/AuNPs-Si) foram preparados por meio da mistura de 500 mg de carbono vítreo em pó com 500 µL da suspensão de AuNPs-Si. Após secagem, 10 µL de Nujol® foram acrescentados à mistura, seguido por nova homogeneização e compactação na extremidade de um tubo de vidro provido de contato elétrico. Os EPCV modificados com o $Si2A4MPy^+Cl^-$ (EPCV/Si) foram preparados de modo similar, porém neste caso empregando-se uma alíquota de 100 µL de uma solução a 15 mol L^{-1} do polieletrólito. Os eletrodos obtidos foram submetidos a análises de voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, empregando um potenciostato/galvanostato Autolab® PGSTAT 100. As medidas foram realizadas em uma célula convencional contendo os diferentes EPCV como eletrodos de trabalho, eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência e um fio de Pt como eletrodo auxiliar. Como eletrólito suporte, empregou-se uma solução de KCl 0,1 mol L^{-1} contendo 5 mmol L^{-1} de $K_3[Fe(CN)_6]$ e $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$.

Resultados e Discussão

O tratamento estatístico dado aos resultados obtidos com o planejamento evidenciou que os efeitos principais da [$AuCl_4^-$] e da [$Si2A4MPy^+Cl^-$], bem como o efeito de interação entre as variáveis citadas, foram significativos para a obtenção de um menor tamanho de partícula a um nível de confiança de 95%, mostrada na Figura 1A. A análise de variância (ANOVA) do modelo matemático quadrático ao qual os dados experimentais foram ajustados evidenciou que a variância explicada pelo mesmo é bastante próxima da máxima variância explicável (R_{sqr} = 1,000; R_{adj} = 0,999) e que não há evidência de falta de ajuste (F_{faj} = 14,00 < $F_{1,2,95\%}$ = 18,51). A superfície de resposta obtida é apresentada na Figura 1B, juntamente com a equação quadrática relativa ao modelo.

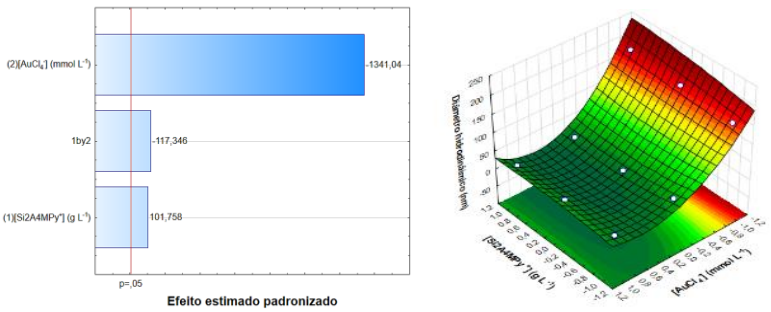


Figura 1 – (A) Diagrama de Pareto para os efeitos padronizados resultante da otimização das condições de síntese das AuNPs-Si e (B) Superfície de resposta obtida a partir do planejamento fatorial 3^2.

Deste modo, verificou-se que as condições otimizadas para a síntese das AuNps-Si, e que levam a um menor tamanho de partícula, são: [$AuCl_4^-$] = 2,25 mmol L^{-1}; [Si2A4MPy$^+$Cl$^-$] = 3,00 mg mL^{-1}. Nestas condições, as partículas apresentaram um diâmetro hidrodinâmico médio igual a 10,4 ± 1,9 nm, (Figura 2A). Este tamanho é bastante reduzido e com pequena dispersão, o que denota elevada homogeneidade das nanopartículas obtidas. O valor de potencial zeta foi +58,6 mV, comprovando que as mesmas são positivamente carregadas (devido às cargas positivas presentes nos anéis piridínio da estrutura do poliletrólito). Além disso, o potencial zeta resultante indica alta estabilidade das AuNPs-Si em suspensão, uma vez que o valor obtido excedeu o limite considerado como típico de suspensões instáveis (-30,0 mV a +30,0 mV)[5]. Espectros na região do UV-VIS evidenciaram que as AuNPs estabilizadas pelo silsesquioxano apresentam três bandas: em 234 nm, correspondente às transições π→π* dos anéis piridínio da estrutura do Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ [6], em 297 nm, referente à transferência de carga intermolecular entre os grupos 2-amino-4-metilpiridínio presentes nas extremidades das cadeias poliméricas[7], e, por fim, uma banda em 521 nm, proveniente do efeito de ressonância *plasmon* de superfície característico das AuNPs[8] (Figura 2B). A caracterização das AuNPs-Si foi realizada por FTIR, a partir da obtenção de espectros das amostras depositadas em substratos de silício (filmes *cast*). Para fins de comparação, espectros do silsesquioxano Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ também foram obtidos. Os resultados são mostrados na Figura 2C. Pode-se observar que o Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ apresentou bandas em 3310 e 3104 (ν –NH_2), 1665 e 1584 (anel piridínio), 1044 (ν_{ass} Si-O-Si) e 797 cm^{-1} (ν_{sim} Si-O-Si). Enquanto que para as AuNPs-Si foram observadas bandas em: 3313, 3160, 1661, 1580, 1068 e 780 cm^{-1}. Ao se comparar os dois espectros são observados deslocamentos nos valores de número de onda, sobretudo nas bandas referentes aos grupos -NH_2 e Si-O-Si. Estes deslocamentos são indicativos da interação entre o Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ e as AuNPs, sugerindo que tais grupos podem estar envolvidos na estabilização das AuNps [9].

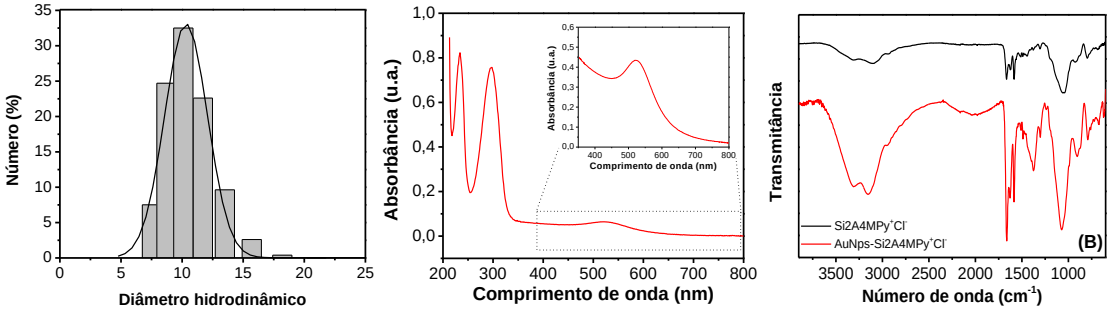


Figura 2 – (A) Distribuição de tamanho obtida por DLS para as AuNPs-Si, (B) Espectro na região do UV-VIS da suspensão de AuNPs-Si obtida nas condições de síntese otimizadas e (C) Espectros de FTIR de filmes *cast* de Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ e da suspensão AuNps-Si2A4MPy$^+$Cl$^-$.

A fim de se verificar a influência das AuNps na resposta dos eletrodos, experimentos de voltametria cíclica (VC) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados. Verifica-se que o EPCV/AuNPs-Si apresentou maiores valores de corrente de pico em comparação do EPCV não modificado e o EPCV/Si (Figura 3A). Pode-se atribuir este comportamento à elevada condutividade elétrica e à alta área superficial apresentadas pelas AuNPs, as quais facilitaram a ocorrência do processo redox típico da sonda eletroquímica ($Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-}$). Além disso, pode-se verificar que o processo de oxidação da mesma ocorreu em menores valores de potencial para o EPCV/AuNPs-Si e para o EPCV/Si, comparando-se com o EPCV não modificado. Isto sugere que o polieletrólito utilizado pode ter também eletrocatalisado o processo em questão. Estudos de EIE

(Figura 3B) confirmaram o melhor desempenho eletroquímico do EPCV/AuNPs-Si, uma vez que uma menor resistência à transferência de carga (Rct) foi observada para o mesmo ao se comparar com os dois outros eletrodos estudados.

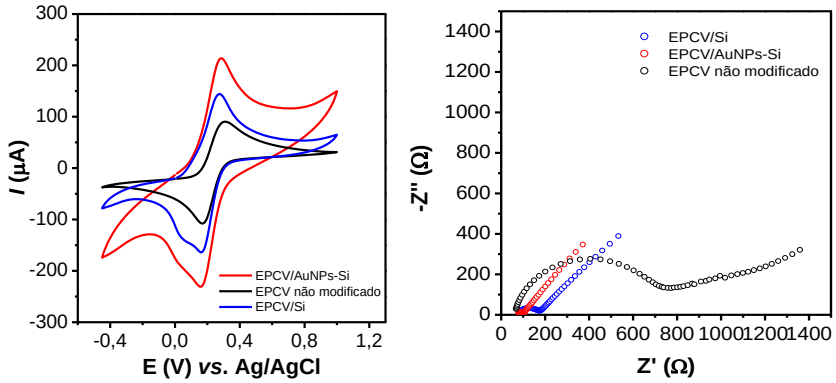


Figura 3 – (A) Voltamogramas cíclicos e (B) Espectros de impedância eletroquímica obtidos para os eletrodos estudados na presença de $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ 5mmol L^{-1} (eletrólito suporte: KCl 0,1 mol L^{-1}).

Conclusões

Neste trabalho, um novo silsesquioxano (Si2A4MPy$^+$Cl$^-$) foi empregado com êxito como agente estabilizante de AuNps. Após otimização das concentrações dos reagentes empregados no processo de síntese, verificou-se que nanopartículas estáveis (com um diâmetro hidrodinâmico de 10,4 ± 1,9 nm) foram obtidas. Os resultados obtidos a partir das análises de VC e EIS evidenciam que as AuNps sintetizadas proporcionaram uma melhora no desempenho eletroquímico dos eletrodos, já que maiores valores de corrente e uma menor Rct foram observados para o EPCV/AuNPs-Si. Isto sugere que os mesmos podem ter aplicações futuras como sensores eletroquímicos para a determinação de compostos como fármacos e poluentes emergentes.

Agradecimentos

Ao Doutorando Dhésmon Lima pela co-orientação, à Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), ao Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-LABMU), ao Grupo de desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM) e a Fundação Araucária a qual me concede a bolsa.

Referências

[1] BENVENUTTI E. V. et al. *Química Nova* 2009, *32*, p. 1926-1933.
[2] BO X., ZHOU M., GUO L. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 89, p. 167-186.
[3] KALCHER, K. *Electroanalysis* 1990, *2*, p. 419-433.
[4] CALAÇA, G. N. et al. *Electrochimica Acta* 2017, 249, p. 104-112.
[5] SEGOTA; S.; HEIMER, S.; TEZAK, Đ. *Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 274, p. 91-99.
[6] SANTOS, V. et al. *International Journal of Electrochemical Science*, 2013, 8, p. 10601-10620.
[7] SHUKLA, M. et al. *Polyhedron*, 2011, 30, p. 754-763.
[8] FONG, K. E.; YUNG, L. L. *Nanoscale*, 2013, 5, p. 12043-12071.
[9] SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of organic compounds*. Seventh Edition. Danvers: John Wiley & Sons, 2005.