



## **Estudo do ancoramento de nanobastões de ouro em folhas de óxido de grafeno na detecção de biomoléculas por sistemas de análise por injeção em fluxo.**

Mariana Souza de Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Emerson Marcelo Girotto (Orientador), e-mail: [masouzadeoliveira@gmail.com](mailto:masouzadeoliveira@gmail.com).

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra/Maringá, PR.

**Área: Ciências exatas e da Terra. Subárea: Química**

**Palavras-chave:** Nanobastões, sensor óptico, óxido de grafeno.

### **Resumo**

Este projeto visou a preparação de materiais híbridos de nanobastões de ouro e óxido de grafeno e sua aplicação na construção de um biosensor. Os nanobastões de ouro foram sintetizados através do método de crescimento em solução semente variando-se as proporções dos reagentes para otimização dos parâmetros reacionais. Posteriormente realizou-se a preparação dos substratos, seguido da etapa de modificação de sua superfície de forma a ancorar os nanobastões de ouro. A espectroscopia de absorção da região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis) foi utilizada para avaliação dos produtos formados, objetivando encontrar as melhores condições de síntese. Em seguida, houve a modificação dos nanotubos de óxido de grafeno para ancorar de forma ordenada os nanobastões de ouro, e o sistema foi explorado quanto às suas propriedades plasmônicas.

### **Introdução**

Buscando uma alternativa viável para caracterização de eventos de superfície, o presente trabalho buscou a elaboração de um biosensor partindo do óxido de grafeno e materiais nanoparticulados proveniente do ouro<sup>1</sup>. Um biossensor é constituído basicamente de duas partes, o biorreceptor que é uma biomolécula imobilizada que reconhece o analito desejado e um transdutor que converte o sinal bioquímico em uma resposta mensurável. Para a montagem desse sistema, utiliza-se com frequência





materiais nanoparticulados como transdutores, já que estes apresentam alta sensibilidade. Já o grafeno, uma forma alotrópica do carbono, é empregado em sensores devido as suas propriedades como alta resistência mecânica, flexibilidade, mobilidade eletrônica, entre outras.

## Materiais e métodos

Os reagentes utilizados foram: Ácido cloroáurico 30% em HCl, 10 mL (Sigma-Aldrich); Brometo de hexadeciltrimetilamônio 99%, 100 g (Sigma-Aldrich); Borohidreto de sódio 99%, 25 g (Sigma-Aldrich); Nitrato de Prata 99%, 25 g (Sigma-Aldrich); Ácido ascórbico 99,9%, 100 g (Sigma-Aldrich); Acetona 95%, 1L (Sigma-Aldrich); Ácido sulfúrico 98%, 1L (Sigma-Aldrich); Peróxido de hidrogênio 30%, 1L (Anidrol); (3-Aminopropil) trimetóxisilano 99%, 500 mL (Sigma-Aldrich); Solução de óxido de grafeno 1% (método de Hummers).

A síntese dos nanobastões de ouro foi realizada utilizando o método da solução semente<sup>2</sup>. Essa solução foi preparada com as respectivas concentrações<sup>3</sup>: 0,25 mL de ácido cloroáurico 0,01 M; 7,5 mL de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) 0,10 M; 0,600 mL de borohidreto de sódio 0,01 M. Após o preparo da solução semente, foi preparada a solução de crescimento dos nanobastões, que foram constituídas de: 4,75 mL de CTAB 0,10 M; 0,030 mL de nitrato de prata 0,01 M; 0,200 mL de ácido cloroáurico 0,01 M; 0,032 mL de ácido ascórbico 0,10 M; 0,010 mL de solução semente. A preparação dos substratos de vidro iniciou-se com lavagem utilizando detergente e acetona em banho de ultrassom durante 10 min. Foram então imersos em solução piranha (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [30%] 3:1) por 30 minutos a 80°C. Em seguida os substratos foram novamente lavados utilizando água destilada e colocados em solução etanólica contendo 3-aminopropil-trimetóxisilano (APTES) 1% (v/v), por 1 h. Em seguida foram enxaguados com etanol, secos em fluxo de N<sub>2</sub> e levados ao aquecimento por 30 minutos a 100°C. Após esse período foram imersos na solução dos nanobastões de ouro durante 4 horas e em seguida secos à temperatura ambiente. Por fim, os substratos foram imersos na solução de óxido de grafeno 1% (m/v) durante 4 h.

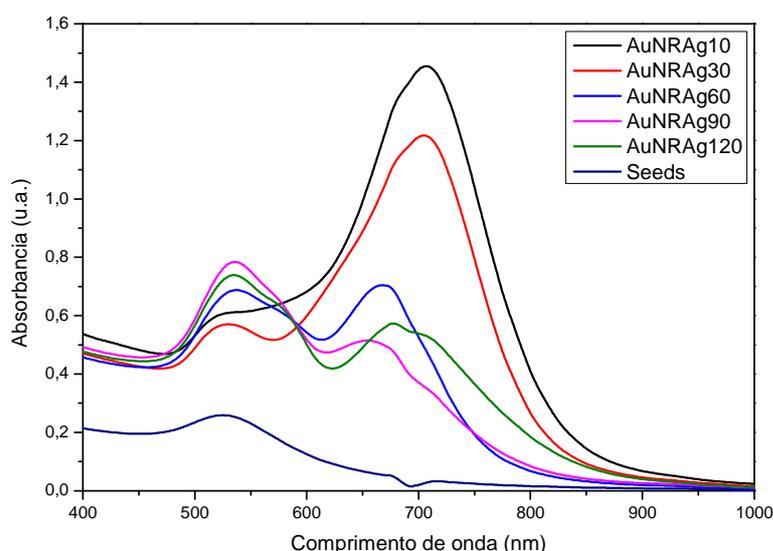
## Resultados e Discussão

Para o processo de síntese, utilizou-se o ácido cloroáurico como fonte precursora de ouro e o CTAB para direcionar o tipo de estrutura, visto que este atua como surfactante auxiliando no crescimento direcional das partículas<sup>4</sup>. O borohidreto de sódio possui a função de forte agente redutor, que é necessário





para a síntese das sementes de ouro. O ácido ascórbico é um agente redutor fraco indispensável para a redução lenta do ouro proporcionando o crescimento uniforme dos bastões e, por fim o nitrato de prata auxiliou no crescimento longitudinal dos bastões<sup>4</sup>. Com intuito de avaliar o comportamento dos bastões formados, variaram-se as concentrações dos reagentes utilizados na solução de crescimento. A primeira tentativa foi realizada por meio da variação de concentração de nitrato de prata, que gerou soluções de colorações diferentes. Executou-se a análise UV-Vis para caracterização e os resultados são apresentados na Figura 1.



**Figura 1** – Variação longitudinal da banda de plasmon com a variação de  $\text{AgNO}_3$ .

As melhores condições de síntese foram obtidas à medida que ocorreu a diminuição da concentração de prata, com pico centrado em 750 nm e banda longitudinal intensa, característico de nanobastões. Na sequência, foram realizadas cinco sínteses com diferentes concentrações de soluções de CTAB na etapa de crescimento e conclui-se que o melhor resultado foi aquele que se aproximou da metodologia proposta, indicando a formação de nanoestruturas com diferentes tamanhos longitudinais e transversais e banda característica de nanobastões em 760 nm. O CTAB é fundamental na síntese de nanobastões, pois atua como surfactante e estabilizador de





estrutura, auxiliando no direcionamento do ouro durante o crescimento. As próximas etapas consistem na modificação dos substratos com óxido de grafeno e nanobastões de ouro para formar um compósito aplicável como sensor plasmônico, assim como sua caracterização através de medidas de ângulo de contato e outras técnicas, e por fim o acoplamento desse substrato ao sistema por injeção em fluxo para avaliação de sua biossensibilidade.

## Conclusões

Conclui-se, portanto que os nanobastões de ouro possuem propriedades particulares e que a variação em sua estrutura está diretamente relacionada ao efeito de ressonância dos plasmons de superfície.

## Agradecimentos

À Fundação Araucária e ao CNPq.

## Referências

Wang S, Kang Y, Wang L, *et al.* (2013) Organic/inorganic hybrid sensors: A review. *Sensors Actuators, B Chem* 182:467–481. doi: 10.1016/j.snb.2013.03.042

Nikoobakht B., El-Sayed M. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater*, Atlanta, v. 15(10), p. 1957–1962, 2003.

Tepan K. S., Catherine J. M. (2004) Seeded High Yield Synthesis of Short Au Nanorods in Aqueous Solution. *Langmuir* 20 (15): 6414 – 6420. doi: 10.1021/la049463z.

Huanjun C., Lei S., Qian L., Jianfang W. (2013) Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chem Soc. Rev.* 42: 2697-2724. doi: 10.1039/C2CS35367A.

