

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO UTILIZANDO XILITOL E APLICAÇÃO COMO SENSOR COLORIMÉTRICO.

Pedro Gasparine Dubiela (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Luana Zulli Silva (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Marcos R. Mauricio (Co orientador), Adley Forti Rubira (Orientador), e-mail: afrubira@uem.br

Universidade Estadual de Maringá /Departamento de Química /Maringá, PR.

Físico-Química / Química de Interfaces

Palavras-chave: ouro, nanopartículas, cisteamina, sensor.

Resumo

A síntese de nanopartículas de ouro, NPsAu, com elevado controle sobre seu tamanho e morfologia é de importância tecnológica. O xilitol, um adoçante natural, se apresenta como promissor agente auxiliar para esta síntese, devido ao seu baixo custo comparado aos agentes rotineiramente utilizados. Neste trabalho, avaliamos a preparação de NPsAu empregando o xilitol como agente redutor e estabilizante das nanopartículas e como resultado obtivemos NPsAu com morfologia esférica e tamanho médio de 20 nm. A solução coloidal obtida foi empregada em testes colorimétricos para identificação de moléculas modelo tal como a cisteamina e a albumina de soro bovino, BSA. O teste colorimétrico foi eficiente para a cisteamina permitindo sua identificação em concentrações abaixo de 0,005 mM.

Introdução

De acordo com Shrivastava K. et al (2018) e Wang YW et al (2016), o desenvolvimento de nanopartículas metálicas, especialmente as NPsAu, apresentam potencial aplicação em diversas áreas, tal como seu emprego em sistemas de detecção colorimétricos que permitem novos avanços em sistemas simplificados de detecção, como por exemplo na detecção de doenças, agroquímicos e contaminantes farmacêuticos. Para a efetiva aplicação destas NPsAu, é imprescindível que elas possuam elevada estabilidade em meio aquoso, aliados ao tamanho e forma geométrica controlada. Diversos agentes podem ser utilizados como redutores e estabilizantes para nanopartículas metálicas. O xilitol, um adoçante natural, é pouco explorado como agente redutor de nanopartículas metálicas, contudo oferece diversas vantagens como não toxicidade, relativo baixo custo e aprovação para utilização na indústria alimentícia e farmacêutica em diversos países.

Este trabalho propõe a preparação de nanopartículas de ouro sintetizadas com xilitol como agente auxiliar, elucidando a capacidade de síntese e estabilização para as NPsAu. As NPsAu sintetizadas serão avaliadas com relação a aplicação em um potencial sensor colorimétrico utilizando a cisteamina e a albumina (BSA), como moléculas modelo.

Materiais e métodos

Para síntese das nanopartículas, misturou-se na respectiva ordem e à temperatura ambiente, 2,50 ml da solução de xilitol 0,3% m/m, 0,050 ml de uma solução de NaOH 1,00 M, 6,25 ml de água deionizada e 1,25 ml da solução de HAuCl₄ 6,0 mM. A formação das nanopartículas foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis, monitorando a banda de ressonância plasmônica (SPR) em um espectrofotômetro Analytik Jena Spekol 2000 na região de 400-800 nm. A morfologia das NPs foi avaliada por meio da técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica - TEM.

Os testes colorimétricos foram avaliados por meio da espectrofotometria UV-Vis. Para os testes, a solução coloidal inicial de NPs_{Au} foi diluída na proporção 1:3, sendo adicionado posteriormente diferentes concentrações de cisteamina e/ou BSA ao sistema.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a evolução do processo de síntese das NPs_{Au} utilizando o xilitol e a caracterização das NPs_{Au} obtidas.

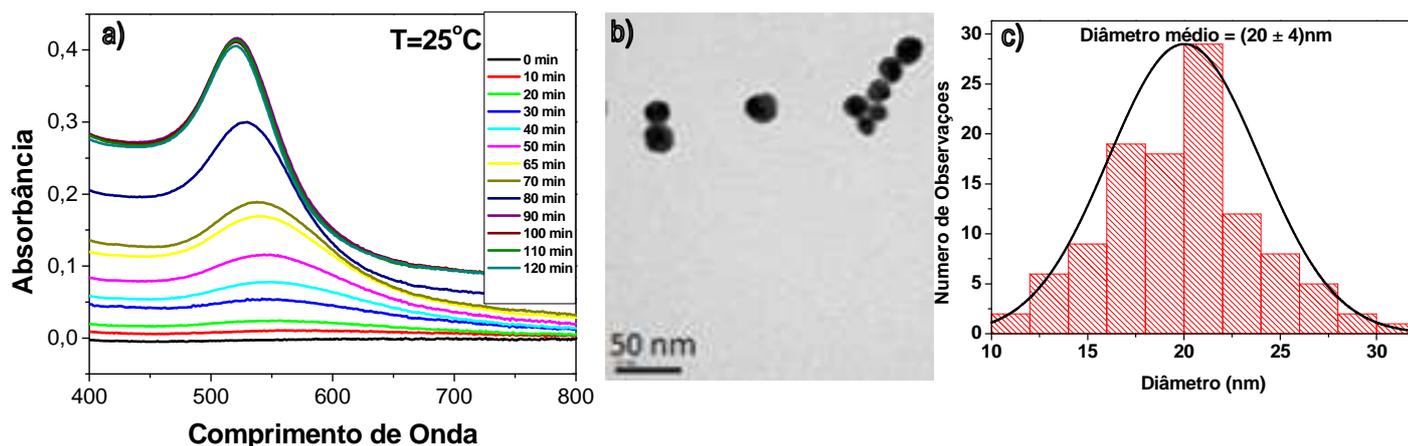


Figura 1-a) Espectro de absorção das NPs_{Au} em função do tempo de síntese na temperatura de 25°C com solução de xilitol 0,3% m/m; b) TEM das NPs_{Au} na escala de 50 nm; c) distribuição de tamanho das NPs_{Au}.

Na Figura 1(a) pode ser visualizada a formação das NPs_{Au} por meio do aparecimento da banda SPR característica das NPs_{Au} (~520 nm). A evolução desta banda é contínua até o tempo de 90 min, ocorrendo a estabilização do sinal e confirmando o final do processo de síntese das nanopartículas. Na Figura 1(b), é apresentado as imagens de TEM para as NPs_{Au}, sendo observado a formação de nanopartículas esféricas com elevado grau de homogeneidade quanto à sua geometria. A análise do tamanho das nanopartículas por meio das imagens de TEM mostrou a predominância de NPs_{Au} com diâmetro entre 17 e 22 nm, tendo como diâmetro médio 20 ± 4 nm, Figura 1(c).

Na Figura 2 pode ser visualizada a estabilidade da solução coloidal em função do tempo de armazenamento monitorando a banda SPR das NPs_{Au}. É observado que para os primeiros 30 dias ocorre uma brusca redução da absorvância da banda SPR da solução coloidal, e após este período ocorre uma

redução lenta. Este efeito pode ser relacionado com a precipitação das NPsAu na solução coloidal, reduzindo a concentração de nanopartículas dispersas e estabilizadas no meio aquoso. Este efeito demonstra que apesar do xilitol ser efetivo no processo de redução do sal de ouro ele não consegue manter a elevada estabilidade para as nanopartículas. Esta observação corrobora com as imagens de TEM, onde é possível observar aglomerados de NPsAu, fator que facilita a precipitação.

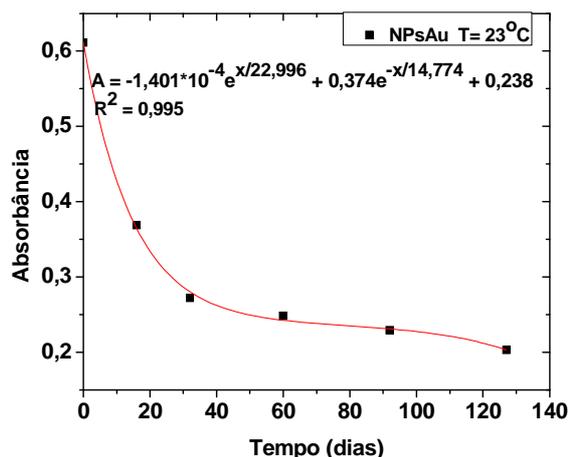


Figura 2- Absorbância da banda SPR em função do tempo de armazenamento em condições ambiente para as NPsAu sintetizadas com xilitol.

A avaliação da aplicabilidade da solução coloidal em testes colorimétricos foi realizada explorando o deslocamento da banda SPR das NPsAu na presença do soluto de interesse. O comportamento das NPsAu na presença da cisteamina em diferentes concentrações é apresentado na Figura 3(a). É observado que o banda SPR se desloca gradativamente com o aumento da concentração de cisteamina, sendo este efeito analisado pela razão das absorbâncias, A_{721}/A_{522} , Figura 3(b). A razão A_{721}/A_{522} demonstra um aumento gradual até a concentração de 0,005 mM de cisteamina, que corresponde a mudança gradual de coloração da solução coloidal, e permanece inalterada para maiores concentrações de cisteamina.

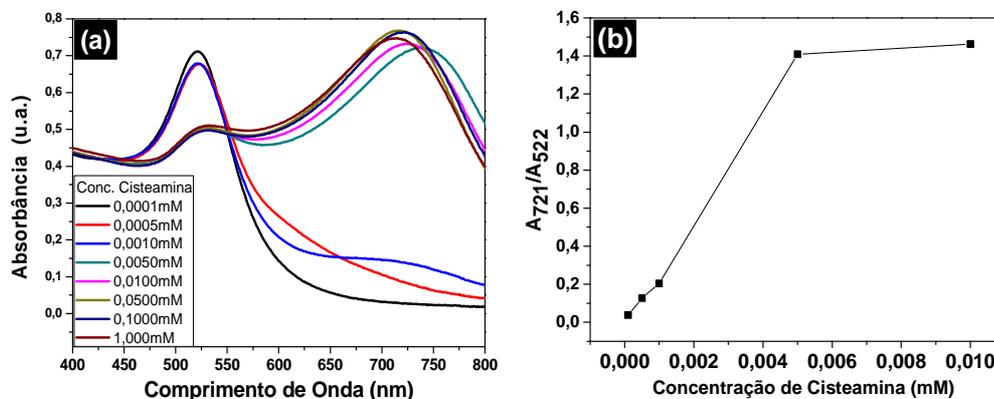


Figura 3- (a) Absorbância da solução coloidal na presença de diferentes concentrações de cisteamina e (b) sensibilidade das NPsAu na detecção da cisteamina.

O teste colorimétrico da solução coloidal na presença da BSA não foi efetivo, sendo observado que a BSA auxiliava na estabilização das NPsAu evitando sua

aglomeração por meio de uma blindagem das NPsAu. Devido ao efeito estabilizante da BSA foi avaliado o comportamento das NPsAu estabilizadas com a BSA frente a cisteamina, Figura 4.

A Figura 4(a) apresenta o comportamento da solução coloidal contendo a concentração fixa de BSA, $1,0 \times 10^{-6}$ M frente a diferentes concentrações de cisteamina. É observado que só ocorre o deslocamento da banda SPR com elevadas concentrações de cisteamina, demonstrando a elevada estabilização das nanopartículas com a presença da BSA. Analisando a razão A_{673}/A_{523} é observado uma elevação brusca para a concentração de 0,10 mM de cisteamina, enquanto que para concentrações inferiores não é observado a aglomeração das NPsAu e consequente alteração de coloração da solução coloidal.

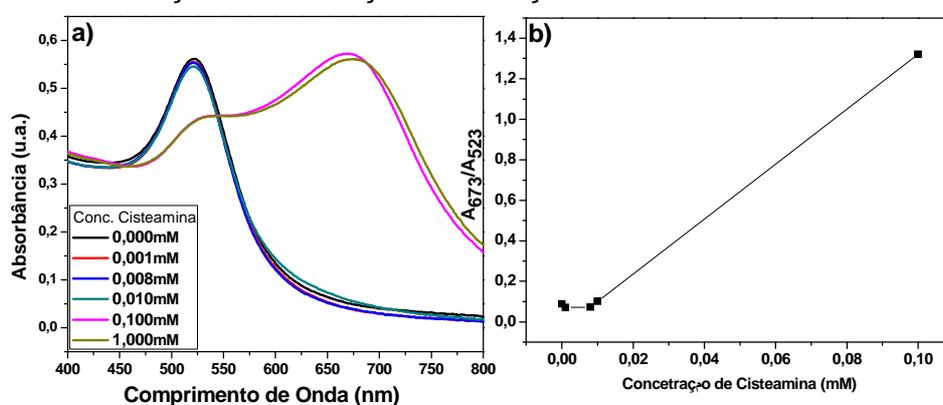


Figura 4 - (a) Absorbância das NPsAu estabilizadas com BSA na presença de diferentes concentrações de cisteamina e (b) sensibilidade das NPsAu estabilizadas com BSA frente a detecção da cisteamina.

Conclusões

Pode-se sintetizar as NPsAu utilizando o xilitol como agente redutor e estabilizador, obtendo controle da morfologia das NPsAu bem como controle de tamanho. O estudo do envelhecimento da solução coloidal demonstrou que o xilitol estabilizou as nanopartículas em meio aquoso por aproximadamente 3 dias, evitando sua precipitação sob condições ambientes. A aplicação da solução coloidal frente ao teste colorimétrico foi eficiente para a cisteamina, conseguindo detectar sua presença em baixas concentrações enquanto que para a BSA foi observado efeito contrário, de estabilização das NPsAu. A presença da BSA junto as NPsAu reduz drasticamente a sensibilidade do teste colorimétrico frente a cisteamina devido a blindagem das NPsAu pela BSA.

Agradecimentos

À bolsa concedida pelo CNPq, à UEM/COMCAP e a Fundação Araucária.

Referências

- SHRIVAS, K.; NIRMALKAR, N.; THAKUR, S.S.; DEB, M.K.; SHINDE, S.S.; SHANKAR, R. Sucrose capped gold nanoparticles as a plasmonic chemical sensor based on non-covalent interactions. **Food Chemistry**, v. 250, p. 14-21, 2018.
- WANG, Y-W.; TANG, S.; YANG, H-H.; SONG, H. A novel colorimetric assay for rapid detection of cysteine and Hg^{2+} based on gold clusters. **Talanta**, v. 146, p. 71-74, 2016.