

PREPARAÇÃO DE SISTEMAS NANOESTRUTURADOS POR PROCESSOS DE AUTOMONTAGEM, EMPREGANDO NANOPARTÍCULAS DE OURO DE DIFERENTES FORMAS E TAMANHOS COMO BLOCOS DE CONSTRUÇÃO.

Sarah Morais Bezerra^{1*}, Ícaro Mota Oliveira², Ábner Magalhães Nunes², Monique Gabriella Angelo da Silva³, Mario Roberto Meneghetti⁴.

1. Estudante de IC do Instituto de Química e Biotecnologia, da UFAL.
2. Pós Graduando do PPGQB da UFAL.
3. Professora do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL.
4. Professor do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL / Orientador

Resumo:

Através dos ensaios para avaliar a interação entre nanopartículas de ouro, buscou-se observar e analisar os processos que ocorrem na construção de nanoestruturas obtidas por processos de automontagem, empregando, sobretudo, nanopartículas de ouro nas formas esférica e de bastão.

A estratégia adotada baseia-se na modificação da superfície das nanopartículas com substâncias adequadas, que permitam interações específicas e seletivas entre si. Para tanto, os agentes de modificação de superfície devem ser diferentes para cada material nanoparticulado (esferas ou bastões), promovendo, desta forma, interações preferenciais entre nanopartículas, e não apenas entre os bastões ou, somente, entre as esferas.

Logo, a utilização dessa metodologia de automontagem poderá permitir a construção de nanoestruturas de forma controlada e específica.

Palavras-chave: nanopartículas, ouro, automontagem.

Apoio financeiro: CNPq, CAPES, FAPEAL.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFAL.

Introdução:

As nanopartículas metálicas, em especial as nanopartículas de ouro, tem sido material de interesse devido as suas propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas, catalíticas etc., bem como, as suas aplicações nos campos da física, química, biologia, medicina e diversos ramos da ciência. É importante salientar que essas propriedades podem ser moldadas em função da morfologia das partículas, de seu tamanho, forma, distribuição e organização no meio reacional^[1]. Quando as nanopartículas interagem entre si elas adquirem novas propriedades distintas das propriedades das partículas individuais^[2], por isso, processos controlados de automontagem podem ser utilizados para obter materiais nanoestruturados com características específicas.

Existem vários métodos de promoção de automontagem, como o uso de biomoléculas^[3], evaporação de solventes^[4] e modificação da superfície das nanopartículas^[5]. A maioria dos conectores utilizados para a modificação da superfície das nanopartículas de ouro contém o grupo tiol (-SH), pois essa função tem grande afinidade por superfícies de ouro.^[6,7]

Uma alternativa seria modificar a superfície de um grupo de nanopartículas com agentes que contenham o grupo amino (-NH₂) e outro grupo de nanopartículas com agentes que contenham o grupo carboxila (-COOH). A interação entre essas NPs, diferentemente modificadas, levaria a uma interação entre elas a partir da formação de ligações C-N; i.e. grupo amida (-CONH-).

Portanto, o desafio no momento é alcançar um nível de montagem específica e controlada destas nanopartículas na construção de materiais nanoestruturados e dispositivos a fim de obter propriedades e funções desejadas. Por isso, foram escolhidos conectores com grupos tióis (-SH): o ácido mercaptoacético (AMA) e a cisteamina (CYS). Para efetivar a

reação foi usado o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida, (EDC), um agente de *cross-linking* que forma uma ligação covalente entre as duas moléculas.

Esse trabalho tem como objetivos dominar a síntese de nanopartículas (produção controlada de nanopartículas, forma e tamanho), funcionalizar as nanopartículas utilizando conectores para efetivar o processo de automontagem e gerar nanoestruturas obtidas via automontagem, empregado as nanopartículas como bloco de construção;

Metodologia:

Síntese das nanopartículas de ouro

As nanopartículas obtidas pelo método de semente, foram feitas baseadas na metodologia do grupo de El-Sayed^[8]. A solução semente é feita num sistema em agitação onde a uma solução de ácido tetracloroaurico (HAuCl₄) (100 µL, 1%) é adicionado uma solução do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) (2,5 mL; 0,20M), que nesse primeiro momento age como estabilizante das nanopartículas e em seguida uma solução de borohidreto de sódio (NaBH₄) (600 µL; 0,01M) é adicionada para que haja a redução do precursor metálico, o HAuCl₄ de Au³⁺ para Au⁰. Essa solução é deixada em repouso durante duas horas para que o excesso de borohidreto de sódio saia do sistema.

Solução do crescimento

A partir da solução semente, foram sintetizados os nanobastões e nanoesferas de ouro. A quantidade de CTABr utilizada para a síntese de nanoesferas é quase dez vezes menor que a necessárias para a síntese de nanobastões. A essa solução de CTABr, em agitação, foi adicionado o ácido tetracloroaurico (200 µL; 1%), uma solução de 0,004M (150 µL) de nitrato de prata (AgNO₃), logo em seguida foi acrescentado a solução 0,078M (70 µL) de ácido ascórbico (C₆H₈O₆), que altera a cor da solução do marrom para transparente, o que indica a redução do ouro. Por fim então, foi adicionada a solução semente (60 µL) a cada um dos recipientes, e foi deixado em agitação por mais dez segundos. A solução de nanoesferas (AuNPs) muda de transparente para uma coloração violeta quase imediatamente após a adição da solução semente. Já os nanobastões (AuNRs) demoram de dez a vinte minutos para a tornam-se marrom, indicando a possível formação de nanobastões.

Funcionalização da superfície das nanopartículas com diferentes ligantes

A funcionalização das nanopartículas foi feita com dois conectores; o ácido mercaptoacético

(AMA) e a cisteamina (CYS). Para tanto, as partículas esféricas e na forma de bastão foram isoladas por centrifugação (13500 rpm por 15 min) e sobre as soluções, foram adicionadas os conectores (AMA para uma morfologia e CYS a outra). Após trinta minutos de agitação, as duas soluções com os conectores foram misturadas em apenas um frasco e, em seguida, foi adicionado o 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), que é um agente de *cross-linking*,^[9,10] conduzindo a formação de ligações covalente C-N, i.e. levando a formação de estruturas com funções amida a partir dos conectores ancorados nas nanopartículas.

Foi feita a caracterização das nanopartículas por três métodos: Zetasizer, Espectroscopia de Absorção de Ultravioleta e Visível (Uv-Vis) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Resultados e Discussão:

Os nanobastões (AuNRs) e as nanoesferas (AuNPs), tem espectros característicos no UV-Vis. AuNRs tem duas bandas e absorção (Figura 1-a), uma longitudinal ($\lambda \approx 730$ nm) e outra transversal ($\lambda \approx 500$ nm) e as AuNPs tem apenas uma banda de absorção ($\lambda \approx 540$) (Figura 1-b).

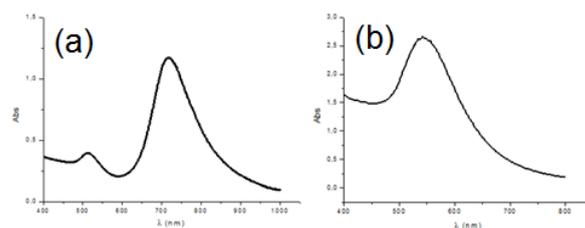


Figura 1. (a) espectro característico dos AuNRs. (b) espectro característico das AuNPs.

Quando funcionalizamos os AuNRs com o AMA, foi possível observar no Zetasizer que o diâmetro aparente dos bastões teve um aumento significativo, de 53 nm, para 5504 nm. Esses diferentes diâmetros podem indicar a interação entre as nanopartículas por ligações de hidrogênio, fazendo com que o aparelho detectasse como se fosse apenas uma nanopartícula, quando na verdade há a possibilidade de haver várias partículas interagindo entre si.

Já quando as AuNPs foram funcionalizadas com a CYS, não houve diferença nos resultados do diâmetro aparente. Sem a CYS o diâmetro era de 32 nm e com ela ele aumentou para 35 nm.

Quando as esferas foram funcionalizadas com o AMA, houve uma diferença significativa do diâmetro aparente, passando de 25 nm para 238 nm. E os bastões, quando foram funcionalizados com a

CYS o diâmetro aparente praticamente duplicou, passando de 45 nm para 83 nm. Ao compararmos os resultados das nanopartículas que foram funcionalizadas com a CYS, a interação entre elas foi menor do que quando elas foram funcionalizadas com o AMA. Após buscas na literatura, foi constatado que a alta concentração da CYS em solução com as nanopartículas acaba desfavorecendo o processo de automontagem das partículas^[11].

Após a funcionalização de forma separada das nanopartículas e adição do EDC em pouco tempo, já era possível notar a formação de um precipitado na solução. Quando observamos as imagens de microscopia eletrônica de transmissão da funcionalização das nanopartículas (Figura 2) já com a adição do EDC é possível notar que houve interação, mas essa ela ainda não é seletiva.

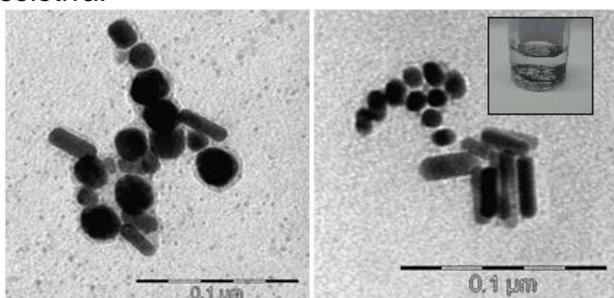


Figura 2. Microscopia Eletrônica de Transmissão da automontagem das nanopartículas.

Como a cisteamina não teve um resultado significativo com a funcionalização das esferas resolvemos então, trocar os conectores entre as nanopartículas, funcionalizando os AuNRs com a CYS e as AuNPs com o AMA. Com as imagens de MET (Figura 3), observamos uma maior interação entre as nanopartículas, se comparados ao primeiro teste, mas mesmo assim ela não foi seletiva.

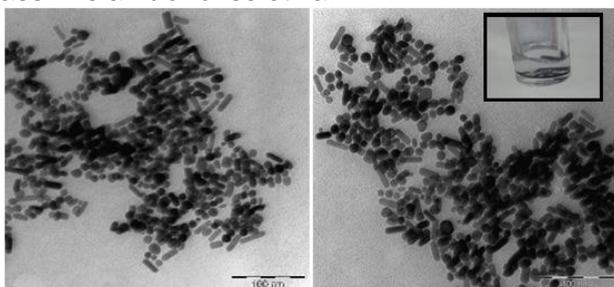


Figura 3. MET das nanopartículas funcionalizadas com AMA (AuNPs) e CYS (AuNRs).

Conclusões:

A partir dos testes realizados com as nanopartículas de ouro, foi possível observar que há interação entre as mesmas, apesar de, não ser seletiva. O surgimento do precipitado característico em ambas as soluções sugere

que, a probabilidade da formação de uma amida, segundo a literatura, ou de um sal^[12]. As prováveis ligações de hidrogênio que acontecem entre os conectores, principalmente com o ácido mercaptoacético, podem ser favoráveis para o processo de automontagem das nanopartículas.

A cisteamina não apresentou resultados satisfatórios de acordo com o Zetasizer nessas concentrações, por isso, uma busca na literatura para um substituinte dela foi necessário. Um outro tipo de material, 4-aminotiofenol, tem sido utilizado. Tem-se realizados novos testes com diferentes conectores e novas metodologias para melhor compreensão das interações entre as nanopartículas.

Referências bibliográficas

1. S. Guoa, E. Wang, *Analytica Chimica Acta*, 2007, **598**, 181.
2. Daniel, M. C., Astruc, *D. Chem. Rev.* 2004, **104**, 293-346.
3. Xu X., et. al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 9286–9287.
4. Khanal B.P., Zubarev E.R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 2195–2198.
5. Murray, C.B. et al. *Annu. ReV. Mater.Sci.* 2000, **30**, 545.
6. Xue, Y. et al. *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4348.
7. Hakkinen, H. *Nat. Chem.* 2012, **4**, 443.
8. Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *Chem. Mater.* 2003, **15**, 1957-1962.
9. Valeur, Eric; Bradley, Mark., *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 606-631.
10. C. A. G. N. Montalbetti; V. Falque. *Tetrahedron*, 2005, **61**, 10827–10852.
11. Abbas, A., et al. *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1677–1679
12. DeVries G. A., et al. *Science*, 2007, **61**, 315-358.