

INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM MATRIZ DE POLIDIMETILSILOXANO PARA OBTENÇÃO DE MICROCANAIS SENSORIAIS

THESING, Anderson¹; ALVES, Carolina C.¹; FERREIRA, Jacqueline²

¹Universidade Federal de Pelotas/Química Industrial; ²Universidade Federal de Pelotas/Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos.
andersonthesing1@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, compósitos de nanopartículas em matrizes poliméricas têm sido muito estudados, uma vez que esses materiais oferecem diferentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e ópticas. Além disso, o tamanho, carga na superfície da nanopartícula e a distribuição na matriz polimérica são importantes para o controle de suas propriedades.¹ Como conseqüência, o desenvolvimento de dispositivos ópticos, microcanais e biossensores vêm sendo investigados.²

Biossensores têm atraído a atenção da comunidade científica por possuírem resposta rápida e facilidade de manuseio, além do potencial para a aplicação em diagnósticos clínicos e monitoramento de fármacos. O funcionamento de biossensores fundamenta-se no conceito de interação de superfícies, com a finalidade de detectar a presença de moléculas biológicas no meio de análise. A resposta gerada por este biossensor dependerá do meio transdutor em questão, podendo ser, por exemplo, uma resposta condutivimétrica ou baseada no efeito de ressonância de plasmon de superfície (SPR). O efeito SPR é a oscilação conjunta dos elétrons em ressonância com a luz incidente, gerando um campo elétrico sensível a mudanças na superfície, que pode ser determinado com um espectrofotômetro UV-Vis.³ Nanopartículas metálicas, como de prata, cobre e ouro, possuem o efeito SPR.⁴ Porém, o ouro é o metal que apresenta maior inércia química frente às oxidações da superfície,³ tendo uma promissora aplicação em biossensores.

Para o desenvolvimento de um biossensor em substrato sólido (matriz polimérica) e miniaturização do mesmo, nanopartículas de ouro (NpAu) foram incorporadas na matriz polimérica do polidimetilsiloxano (PDMS), buscando-se manter as propriedades plasmônicas da solução coloidal de NpAu, visto que estas serão exploradas como meio transdutor do sensor. O PDMS foi utilizado devido a sua transparência, elasticidade, estabilidade térmica e oxidante, fácil obtenção e capacidade de aderir em sua estrutura outros materiais.² Devido à estas características, é um polímero amplamente utilizado na área de microfluídica. Sendo assim, a fabricação do compósito NpAu/PDMS pode contribuir para o posterior desenvolvimento de microcanais com propriedades sensoriais.

2 METODOLOGIA (MATERIAL E MÉTODOS)

2.1. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

As NpAu foram sintetizadas por métodos já descritos na literatura.⁵ O pH do agente redutor (citrato de sódio) foi medido em 7,84 utilizando um pHmetro de precisão PHTEK, modelo pHS-3B. Posteriormente, misturou-se as soluções. Em banho de glicerina previamente aquecido a 120 °C, colocou-se a mistura em um sistema de refluxo.

Para a obtenção do compósito NpAu/PDMS, centrifugou-se a solução coloidal de nanopartículas com rotação de 12.000 rpm por 30 minutos, e logo após retirou-se o sobrenadante, separando o precipitado.

2.2. INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS EM MATRIZ DE PDMS

Em 10 ml de PDMS adicionou-se 1 ml do agente de cura (Sylgard 184) e agitou-se com um bastão de vidro durante 15 minutos. Em seguida, colocou-se o béquer com a solução em uma câmara de vácuo para retirada de todas as bolhas de ar. Em seguida, adicionou-se 0,5 ml de NpAu precipitadas. Agitou-se com o bastão de vidro até obter-se uma solução coloração avermelhada. Submeteu-se esta solução a uma câmara de vácuo para retirar as bolhas de ar. Posteriormente, colocou-se 2,00 g da solução de PDMS e PDMS contendo NpAu em placa de petri de 22 cm², espalhando-a por todo o vidro, resultando em filmes com espessura homogênea. Feito isso, colocou-se o vidro de relógio em uma estufa durante 30 minutos a 90 °C. Este procedimento resultou na fabricação de filmes flexíveis que foram redimensionados em forma retangular de 0,8 cm x 3 cm.

2.3. APLICAÇÃO DO COMPÓSITO NpAu/PDMS EM SENSORES PLASMONICOS E NA INCORPORAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Para avaliar a capacidade de remoção de compostos orgânicos além da sensibilidade do compósito NpAu/PDMS, imergiram-se os filmes em duas soluções 0,1 µM em tolueno: ditizona e MUA, durante 6 horas. Posteriormente registraram-se os espectros de absorção UV-Vis das amostras, para quantificar o corante incorporado. Após isso, os filmes foram imersos em tolueno por 8 horas, para avaliar se ocorreram mudanças após a adsorção das moléculas na superfície do ouro, coletou-se novamente o espectro de absorção UV-Vis das amostras. Análises espectroscópicas de UV-Vis e FTIR, foram realizadas com os filmes de PDMS seco depois do tolueno evaporar completamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO PDMS

No espectro de FTIR obtido para o PDMS (Fig. 2), pôde-se observar as bandas: 1011 cm⁻¹ característica da deformação assimétrica das ligações (-O-Si-O-Si-O-);⁶ 784 cm⁻¹ característica das ligações cruzadas (Si-C-C-Si);⁷ 851 cm⁻¹ característica das ligações (Si-C), 1256 cm⁻¹ característica da deformação simétrica das ligações (CH₃), 1408 cm⁻¹ característica das deformações assimétricas das ligações (CH₃) e 2968 cm⁻¹ característica do grupamento metila (CH),⁸ demonstrando que não ocorreu degradação do polímero após o processo de cura.

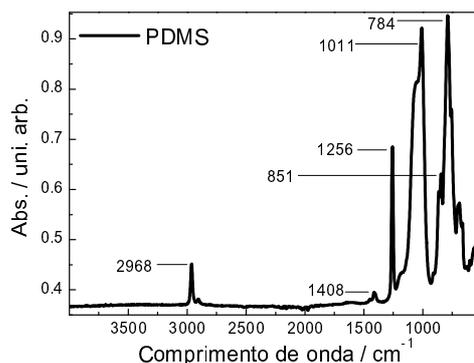


Figura 2– Espectro FTIR do PDMS.

3.2. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO COMPÓSITO NpAu/PDMS

As NpAu incorporadas no PDMS mantiveram as propriedades plasmônicas originais da solução coloidal (máximo de absorção em ca. 521 nm).^{3,4} No entanto, no compósito NpAu/PDMS, o máximo de absorção UV-Vis aparece deslocado para a região do vermelho do espectro eletromagnético (Fig. 3). Este deslocamento ocorre devido à mudança no índice de refração que as nanopartículas se encontram.

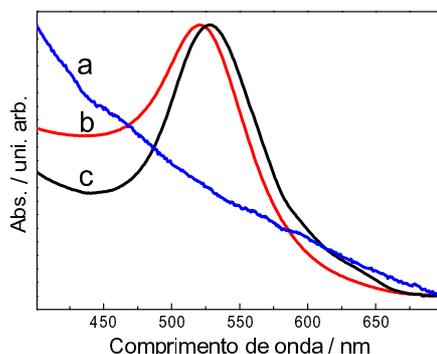


Figura 3 – Espectro absorção UV-Vis para (a) PDMS, (b) NpAu e (c) NpAu/PDMS.

3.3. APLICAÇÃO DE COMPÓSITO NpAu/PDMS EM SENSORES PLASMÔNICOS E NA INCORPORAÇÃO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

A imersão dos filmes nas soluções em tolueno resultaram no entumescimento do compósito, tendo um aumento de massa de 95 %, mostrando o potencial destes compósitos na remoção de moléculas orgânicas. A Fig. 4 expressa os resultados obtidos para os compósitos de NpAu/PDMS após imersão em soluções de tolueno contendo diferentes moléculas orgânicas e evaporação desta solução, assim como a análise da saída dos corantes após a incorporação na matriz polimérica dos filmes por imersão em tolueno durante 8 horas.

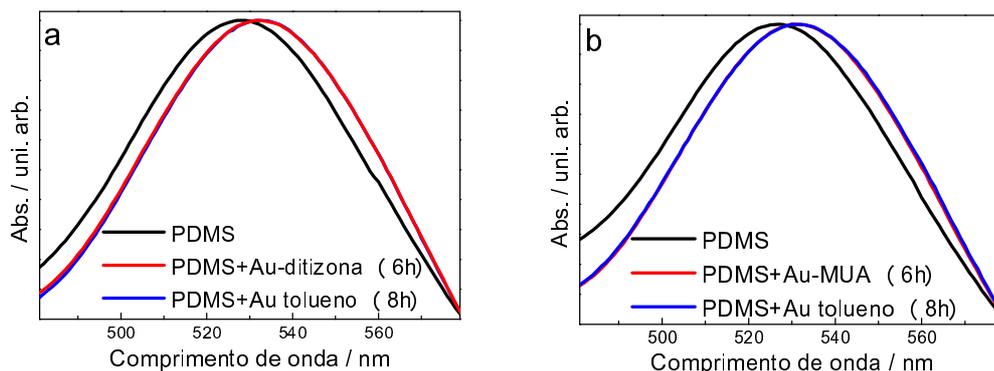


Figura 4 – Espectro absorção UV-Vis para filmes de PDMS-Au em solução de (a) ditizona e (b) MUA 0,1µM.

As análises espectrofotométricas mostram que após a entrada da solução na matriz polimérica, ocorreu um deslocamento da banda plasmônica, sugerindo que monocamadas de ditizona e MUA foram formadas depois dos filmes mergulhados 6 horas em cada solução. Ao mergulhar novamente os filmes em tolueno puro, não houve deslocamento do pico, sugerindo que ocorreu adsorção química das

moléculas devido ao enxofre presente em ambas, formando interações favorecidas, que foram mantidas ao longo do tempo.

4 CONCLUSÃO

Foi possível obter o compósito de NpAu e que apresentasse propriedades plasmônicas na região visível do espectro eletromagnético. Adicionalmente, demonstrou-se que o compósito obtido apresenta propriedades sensoriais, fazendo dele uma excelente opção para fabricação de sensores plasmônicos integrado a microcanais, devido sua facilidade do transporte, manuseio e miniaturização. Além disso, o material obtido mostrou-se promissor para aplicação na descontaminação de meios por remoção de compostos orgânicos.

5 REFERÊNCIAS

[1] – SCHMIDT, Gudrun; MALVITZ, Matthew M. Properties of polymer-nanoparticle composites. **Curr. Opin. Colloid in**, 8, 103-108, 2003.

[2] – ZHANG, Qing; XU, Jing-Juan; LIU, Yan; Chen, Hong-Yuan. In situ synthesis of poly(dimetilsiloxane)-gold nanoparticles composite films and its application in microfluidic systems. **Lab Chip**, 8, 352-357, 2008.

[3] – PEREIRA, Francisco C.; ZANONI, Maria V. B.; MORETTO, Ligia M.; UGO, Paolo. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. **Quim. Nova**, 30, 1550-1554, 2007.

[4] – CARVALHO, Rosângela M. de; RATH, Susanne; KUBOTA, Lauro T. SPR – Uma nova ferramenta para biossensores. **Quim, Nova**, 26, 97-104, 2003..

[6] – KHORASANI, M. T.; MIRZADEH, H.; KERMANI, Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface : morphology study. **Appl. Surf. Sci.**, 242, 339-345, 2005.

[7] – RAO, Huaxin.; ZHANG, Ziyong. Preparation, characterization, and permeation property of a liquid crystal/PDMS membrane material. **J. Appl. Polym. Sci.**, 123, 191-199, 2012.

[8] – BODAS, Dhananjay; KHAN-MALEK, Chantal. Formation of more stable hydrophilic surfaces of PDMS by plasma and chemical treatments. **Microelectron. Eng.**, 83, 1277-1279, 2006.

6- AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos recursos do PROAP, do Projeto Casadinho (CNPq/552197/2011-4), do projeto ARD/FAPERGS (11/0497-0) e à bolsa de iniciação científica PROBIC/FAPERGS.