

## ESTUDO DA ESTABILIDADE COLOIDAL DE AUNPS@MUA EM SOLUÇÃO SALINA.

**Julia Genezini Lacerda, Diogo Monteiro Leite Dos Santos, Maria Julia Galera Ribeiro, Vitor Luca Moura Marmo, Leandro José Raniero**

<sup>1</sup>Universidade do Vale do Paraíba/Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova - 12244-000 - São José dos Campos-SP, Brasil, genzinijulia@gmail.com, diogo.monteiro.santos@gmail.com, mariajuliagalera1@hotmail.com, vitorl.marmo@gmail.com, lraniero@univap.br.

### Resumo

As nanopartículas de ouro (AuNPs) possuem ampla aplicabilidade na biomedicina como carreadores de fotoativos. A sua estabilidade coloidal é proveniente dos grupos carboxilato do citrato adsorvidos na superfície das AuNPs, conferindo assim uma estabilidade eletrostática. Entretanto, a presença de íons de sais dissociados em solução compromete essa estabilidade favorecendo a aglomeração. Neste contexto, torna-se necessário adicionar um composto que seja capaz de aumentar a estabilidade coloidal das AuNPs. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a funcionalização de AuNPs com ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) e o seu comportamento químico e físico em soluções de cloreto de sódio (NaCl). As amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de UV-visível com bandas de absorção na região espectral de 450 a 600 nm. A proporção de 10% de MUA por volume de solução de AuNPs demonstrou um aumento na estabilidade coloidal, evidenciando a influência direta do efeito da força iônica na estabilidade coloidal de AuNPs@MUA.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de Ouro (AuNPs). Ácido 11- mercaptoundecanoico (MUA). Aglomeração. Meio Salino. Estabilidade coloidal.

**Área do Conhecimento:** ciências exatas e da terra, química

### Introdução

As nanopartículas de ouro (AuNPs) têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades ópticas, baixa citotoxicidade e à facilidade de funcionalização superficial, o que as torna uma excelente candidata a aplicações em biossensores, catálise, nanotecnologia e medicina [2-3].

A síntese das AuNPs tem sido realizada por métodos clássicos [15] e posteriormente aprimorados [2]. Esses trabalhos abriram caminho para modificações estruturais e estudos de óptica [4-12]. A estabilidade coloidal dessas partículas depende das condições do meio no qual se encontram, incluindo pH da solução, força iônica e a presença de agentes estabilizantes [4-6]. Em soluções salinas, a presença de contra-íons compromete a estabilidade coloidal das AuNPs, pelo fato de reduzir a repulsão eletrostática entre as partículas, gerando a aglomeração [6-9].

A funcionalização de AuNPs com compostos tiolados é amplamente empregada por conferir maior estabilidade coloidal. Essa estabilidade decorre da formação de ligações Au-S e da presença de grupos carboxilato expostos, que promovem repulsão eletrostática eficiente entre as partículas e aumentam a resistência à agregação em meio salino [10-13]. Entretanto, a estabilidade das nanopartículas depende da proporção entre o agente estabilizador e os íons presentes no meio.

Este trabalho tem como objetivo estudar a estabilidade coloidal das AuNPs funcionalizadas com ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA), um composto químico com grupo tiol que possui afinidade química com AuNPs, e caracterização através de análise Uv-vis.

### Metodologia

As AuNPs foram sintetizadas pelo método de Turkevich adaptado. Para a obtenção das AuNPs@MUA, 500 µL de MUA foram solubilizados em etanol na concentração de 0,01 g/L. Então, adicionou-se esta solução em 4,5 mL da solução coloidal de AuNPs, obtendo-se uma proporção de

10% (v/v). O processo de funcionalização das AuNPS é feito por meio da incubação desta solução coloidal por 24 h a 200 rpm no agitador orbital (ORBI Shaker) - Benchmark, permitindo a interação do grupo tiol do MUA e a superfície das nanopartículas.

As amostras foram divididas em dois grupos experimentais, sendo: (i) soluções de AuNPS@MUA e (ii) soluções de AuNPs como sintetizadas, chamadas de solução padrão. Em cada condição experimental, 500  $\mu\text{L}$  da solução salina foram adicionados a 500  $\mu\text{L}$  da coloidal, na proporção 1:1. A Tabela 1 apresenta as concentrações de NaCl com variação de 0,025 mol.  $\text{L}^{-1}$  a 0,4 mol.  $\text{L}^{-1}$ , que foram baseadas em resultados obtidos previamente pelo grupo [1].

Tabela 1 – Concentrações de NaCl e Grupos Experimentais.

| Concentração final de NaCl (mol. $\text{L}^{-1}$ ) | Grupo AuNPS | Grupo AuNPS@MUA |
|----------------------------------------------------|-------------|-----------------|
| 0                                                  | AuNPS       | AuNPS@MUA       |
| 0,400                                              | AuNPS - A   | AuNPS@MUA - A   |
| 0,350                                              | AuNPS - B   | AuNPS@MUA - B   |
| 0,300                                              | AuNPS - C   | AuNPS@MUA - C   |
| 0,250                                              | AuNPS - D   | AuNPS@MUA - D   |
| 0,200                                              | AuNPS - E   | AuNPS@MUA - E   |
| 0,150                                              | AuNPS - F   | AuNPS@MUA - F   |
| 0,100                                              | AuNPS - G   | AuNPS@MUA - G   |
| 0,050                                              | AuNPS - H   | AuNPS@MUA - H   |
| 0,025                                              | AuNPS - I   | AuNPS@MUA - I   |

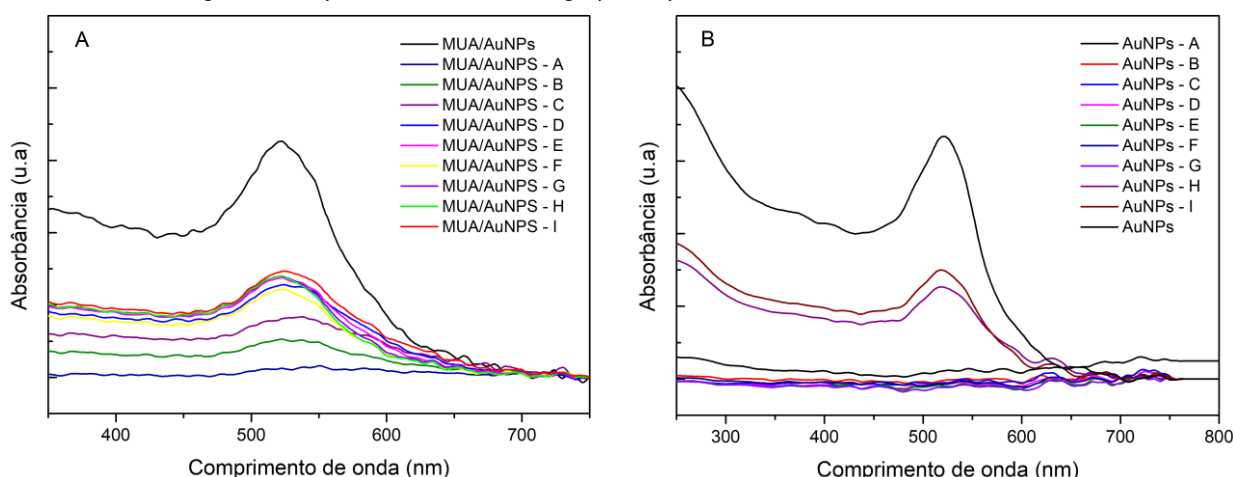
Fonte: Os autores.

As caracterizações das amostras foram feitas por meio do registro fotográfico e Espectroscopia no UV-Visível utilizando o equipamento NovixDS-11, com resolução espectral de 1 nm e caminho óptico auto ajustável entre 0,02-0,5 mm. Em todas as leituras, 2  $\mu\text{L}$  das amostras foram medidos em modo de transmitância e os resultados foram plotados para a visualização dos espectros.

## Resultados

As figuras 1a e 1b apresentam os resultados da influência do efeito da força iônica nos espectros na região do UV-Visível, para os grupos experimentais de AuNPs padrão e AuNPS@MUA, respectivamente. Os espectros de cor preta representam as nanopartículas em solução coloidal sem a adição de solução salina, quando é possível observar a banda característica das AuNPs em 521.

Figura 1 – Espectro UV-Visível dos grupos experimentais detalhados na Tabela 1.

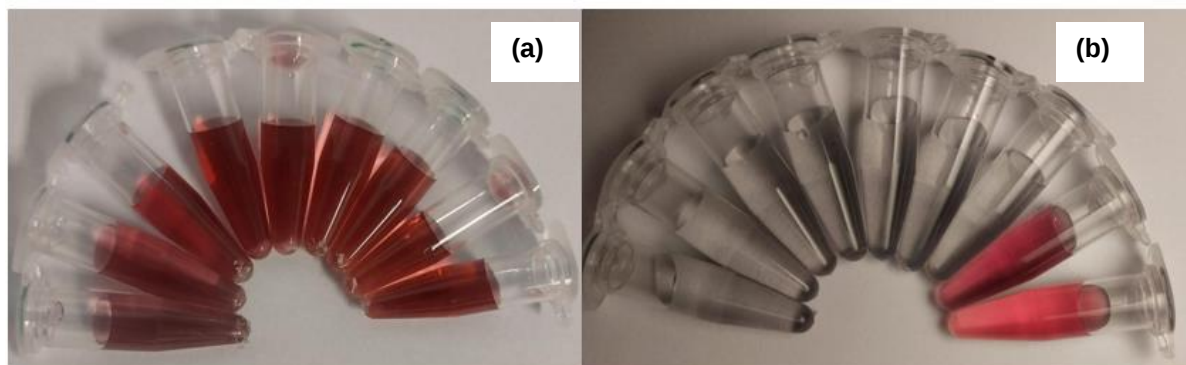


## A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

Fonte: Os autores.

A Figura 2 apresenta os registros fotográficos dos grupos experimentais detalhados na Tabela 1, quando é possível observar que as AuNPs@MUA mantiveram a coloração vermelha inicial. Enquanto as AuNPs padrão apresentaram a coloração vermelha apenas para as menores concentrações de solução salina.

Figura 2 - Curva de aglomeração do AuNPs@MUA (a) e AuNPs (b).



Fonte: Os autores.

### Discussão

Na figura 1, os resultados das análises de espectroscopia de UV-Vis fornecem comparativos para os grupos experimentais, sendo 1(a) para AuNPs@MUA e 1(b) para AuNPs padrão. Os espectros de cor preta representam as nanopartículas em solução coloidal sem a adição de solução salina, quando é possível observar a banda característica das AuNPs em 521 de nanopartículas de 21 nm, que é originada pelo movimento coletivo dos elétrons chamado de ressonância plasmônica de superfície localizada (RPS). Para todas as condições experimentais foi observada uma redução da intensidade de absorção da banda RPS, devido à diluição de 1:1. Entretanto, houve um decréscimo adicional em função da concentração da solução salina, devido ao efeito da força iônica, que reduziu a interação eletrostática. A estabilidade eletrostática ocorre em virtude dos grupos carboxílicos do citrato que se estabilizam na superfície das AuNPs [16]. Porém, o cátion de sódio dissociado tem forte interação com os grupos carboxílicos, alterando a distribuição de carga e, consequentemente, as forças de van der Waals, que atuam na estabilidade [16]. O resultado desta interação é a mudança de coloração, devido ao processo de aglomeração das partículas, sendo evidenciada pela diminuição de intensidade da RPS no espectro UV-visível.

Portanto, a aglomeração das nanopartículas foi evidenciada pelos espectros da figura 1(b) para as amostras A – G, soluções com concentrações abaixo de  $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ , mantiveram sua estabilidade. Na figura 1(a), há um aumento perceptível da estabilidade das nanopartículas funcionalizadas com MUA. Esse aumento está relacionado à estabilidade eletrostática conferida quando um composto se funcionaliza as AuNPs [14]. As amostras apresentaram ausência de aglomeração significativa, mesmo nas condições experimentais de maior concentração [7]. Esse comportamento evidencia que as AuNPs@MUA se mantêm estáveis em uma faixa de concentração mais ampla, que permite a sua aplicabilidade em meio biológico.

A Figura 2 apresenta informações complementares, pois a coloração vermelha é devida à RPS e a sua ausência indica partículas micrométricas, devido ao processo de aglomeração. Esse fenômeno ocorre porque a adição de sais, como o NaCl, reduz a repulsão eletrostática entre as nanopartículas, uma vez que os íons presentes neutralizam parcialmente as cargas superficiais negativas. Com a diminuição dessa barreira eletrostática, as partículas se aproximam e tendem a formar aglomerados [11].

### Conclusão

## A Ciência do NANO e seu impacto transformador no MACRO

O estudo demonstrou resultados satisfatórios para a utilização de MUA como agente estabilizador, concedendo estabilidade às nanopartículas de ouro. Esses resultados reforçam a importância do processo de funcionalização para garantir a estabilidade das nanopartículas e ampliar seu potencial em aplicações futuras. A utilização do MUA nesse estudo ressalta a sua importância como agente estabilizante, pois permite a estabilidade coloidal em baixa concentração, permitindo que outras moléculas de interesse possam ser cofuncionalizadas.

### Referências

- [1] BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 7, p. 801-802, 1994.
- [2] COMPARATO FILHO, Olavo de Osti; CÂNDIDO, Marcela Aparecida; LEMES, Guilherme Mosquim; RANIERO, Leandro José. Influência da concentração de oligonucleotídeos no efeito de aglomeração de nanopartículas na presença de solução salina. *Revista Univap*, São José dos Campos, v. 22, n. 39, p. 126-132, jul. 2016. ISSN 2237-1753.
- [3] DANIEL, M. C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 1, p. 293-346, 2004.
- [4] EL-SAYED, M. A. Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes. *Accounts of Chemical Research*, v. 34, n. 4, p. 257-264, 2001.
- [5] FRANCO, A.; MOREIRA, F. T.; FORTUNATO, E.; SALES, M. G. Gold nanoparticles functionalized with self-assembled monolayers for electrochemical biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 76, p. 70-76, 2016.
- [6] GARBOWSKA, I. et al. Stability of gold nanoparticles functionalized with thiols in high ionic strength solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 403, p. 38-44, 2012.
- [7] GUERRINI, L. et al. Surface modifications of nanoparticles for stability in biological fluids. *Materials*, v. 11, n. 7, p. 1154, 2018.
- [8] GRZELCZAK, M.; PÉREZ-JUSTE, J.; MULVANEY, P.; LIZ-MARZÁN, L. M. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 9, p. 1783-1791, 2008.
- [9] JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications*, n. 7, p. 617-618, 2001.
- [10] LOVE, J. C.; ESTROFF, L. A.; KRIEBEL, J. K.; NUZHDIN, A. L.; WHITESIDES, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical Reviews*, v. 105, n. 4, p. 1103-1170, 2005.
- [11] MIELE, E. et al. Gold nanoparticles: Properties and applications in nanomedicine. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 13, p. 27427-27434, 2018.
- [12] MURPHY, C. J. et al. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 29, p. 13857-13870, 2005.
- [13] NATH, N.; CHILKOTI, A. A colorimetric gold nanoparticle sensor to interrogate biomolecular interactions in real time on a surface. *Analytical Chemistry*, v. 74, n. 3, p. 504-509, 2002.

## A Ciência do **NANO** e seu impacto transformador no **MACRO**

[14] NGERNPIMAI, K. et al. Enhanced stability of gold nanoparticles with thioalkylated ligands. *ACS Applied Nano Materials*, v. 7, n. 3, p. 2763–2774, 2024.

[15] TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, v. 11, p. 55-75, 1951.

[16] VIEIRA, L. S. Síntese e caracterização de fotossensibilizadores nanoestruturados de terceira geração para terapia fotodinâmica. 2015. Dissertação (Mestrado em Física e Astronomia) – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2015.