

Síntese de Nanopartículas de Ouro utilizando Óleos Essenciais de Eucalipto

**Antônio Luiz Corrêa Mirapallete da Silva¹; Anderson Thesing¹;
Marony Garcia Gutierrez¹; Jacqueline Ferreira²**

¹ Universidade Federal de Pelotas – antoniomirapallete@yahoo.com.br

² Universidade Federal de Pelotas – jacqueline.research@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

As nanopartículas metálicas vêm sendo estudadas devido a sua ampla aplicação em diversas áreas como física, química, biologia e medicina (Guo e Wang, 2008). O interesse em se estudar estas nanopartículas está baseado nas propriedades ópticas e eletrônicas que esses metais possuem. O ouro é o mais empregado, pois este é menos suscetível à oxidação frente a outros metais como prata e cobre, tornando-o mais interessante para ser empregado, por exemplo, em biossensores (Gearheart, Jana, Murphy, 2001; Chen, Jiang, Wang, 2007; Ayhan, Ayhan, Tabrizi, 2008). Os biossensores fundamentam-se em interações moleculares com a superfície, com a finalidade de se detectar algum analito (El-Sayed e Huang, 2010). Essas interações de superfície podem ser monitoradas através do efeito de ressonância de plasmon de superfície (SPR).

O SPR é a oscilação dos elétrons, que se deslocam ao longo da superfície do metal, em ressonância com a luz incidente. Este efeito é verificado quando a luz polarizada atravessa o meio denso e entra em contato com o metal excitando os elétrons livres, que por sua vez geram um campo elétrico, fazendo com que entrem em oscilação com frequências específicas da luz. Esta oscilação em conjunto é afetada pela presença das moléculas na superfície, gerando um deslocamento do comprimento de onda de ressonância, que pode ser verificado através de um espectrofotômetro UV-vis (Stanford, 1970; El-Sayed e Link, 1999).

O presente trabalho tem como objetivo propor um novo método de síntese de nanopartículas de ouro (NP_{Au}), usando como agentes redutores óleos essenciais extraídos de folhas de eucalipto (*e-urograndis* e *e-dunnii*). As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por técnicas eletroquímicas e espectroscópicas e, posteriormente, aplicadas em biossensores. É um método interessante por sua simplicidade e baixo custo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A síntese de NP_{Au} é realizada a partir de uma solução aquosa (Milli-Q) 1,61 mmol.L⁻¹ de HAuCl₄ (Sigma-Aldrich). A partir desta solução, retira-se uma alíquota de 10 mL, mantendo-a sob agitação constante e aquecimento a 45 °C. Em seguida adiciona-se 80 µL do óleo essencial em metanol (1:1, v:v), espera-se cerca de 10 minutos e observa-se a mudança na coloração de dourado para vermelho terra, indicando a formação das nanopartículas de ouro. A solução coloidal das nanopartículas sintetizadas foi posteriormente caracterizada utilizando um espectrofotômetro UV-vis (Perkin-Elmer Lambda 25).

O comportamento eletroquímico dos extratos foi avaliado através de voltametria cíclica, utilizando-se um potenciostato/galvanostato (100N PGSTAT AUTOLAB 100). A célula eletroquímica foi montada utilizando-se Ag/AgCl como eletrodo de referência e platina, como eletrodo de trabalho. O eletrólito foi

preparado adicionando-se 20 μL do extrato *e-urograndis* em solução 0,1 mol.L⁻¹ de KCl. Para o *e-dunnii* foi necessária uma concentração três vezes maior para que se pudesse visualizar os picos anódico e catódico na voltametria cíclica.

A determinação de grupos orgânicos nos extratos de eucalipto foi verificada pela espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Bruker Alpha – P).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A formação de NpAu pode ser evidenciada através da banda de plasmon de ressonância, observada pela incidência de luz visível em uma amostra de NpAu. Quando a luz incidente oscila coletivamente com os elétrons do metal (El-Sayed e Lee, 2006), ela fica retida na superfície e sendo assim, é observado um aumento da absorção óptica. Baseado nisso, coletou-se os espectros de absorção UV-Vis das amostras sintetizadas (Figura 1). De acordo com estes resultados, observa-se que a síntese com os extratos *e-dunnii* e *e-urograndis* levam a formação de nanopartículas com diferentes propriedades ópticas, evidenciadas por exemplo, pela largura a meia altura do máximo de absorção (FWHM) (Goomanovsky, Holder, Karakouz, Rubinstein, Vaskevich, 2009), sendo de 86 e 208 nm para os extratos *e-urograndis* e *e-dunnii*, respectivamente. Esta diferença se deve a uma maior uniformidade dos colóides formados com o extrato *e-urograndis*, devido a menor dispersão de diâmetros e formatos das nanopartículas formadas. (Anderton, Gray, Maria, Nuzzo, Rogers, Stewart, Thompson, 2008). A maior intensidade da banda de absorção relaciona-se com a maior quantidade de nanopartículas formadas. Como partiu-se de soluções com concentrações idênticas, sugere-se que a intensidade da banda plasmônica esteja relacionada com a capacidade antioxidante dos extratos. Sendo assim, o *e-urograndis* é o mais antioxidante. Adicionalmente, verifica-se que a banda resultante da síntese usando o extrato *e-urograndis* aparece no comprimento de onda de 563 nm enquanto que usando o *e-dunnii* aparece em 623 nm, ocorrendo um deslocamento batocrômico quando comparado com métodos convencionais de síntese de NpAu (ca. 520 nm) (Irudayaraj e Yu, 2007). Este comportamento pode estar relacionado com a velocidade de formação das NpAu, que é influenciada pela menor temperatura de síntese utilizada neste trabalho.

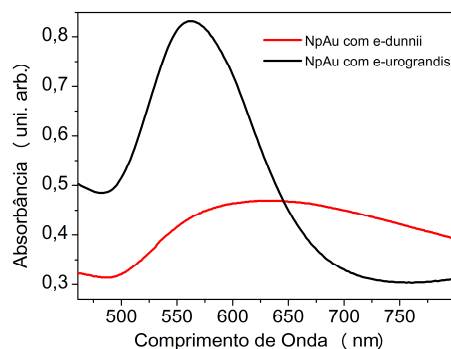


Figura 1. Espectros de UV-Vis para NpAu sintetizadas com os extratos de folhas de eucalipto *e-urograndis* e *e-dunnii*.

Para verificar o comportamento redox dos extratos, realizaram-se medidas de voltametria cíclica. De acordo com os voltamogramas apresentados na Figura

2a, os picos anódicos do *e-urograndis* e *e-dunnii* aparecem em 350 e 370 mV, respectivamente. Estes valores demonstram a maior facilidade do composto *e-urograndis* em se oxidar, e, portanto em reduzir o sal de ouro, levando à formação das nanopartículas (Begum, Ghosh, Kumari, Laskar, Roy, Sk, 2011). Verifica-se ainda na Figura 2a que o pico anódico do *e-dunnii* é mais alargado, possivelmente porque existem componentes com potenciais de redução muito próximos. No *e-urograndis* não é observado um alargamento em seu pico anódico, já que o componente majoritário é o cineol e este não tem potencial de oxidação parecido com os outros componentes do extrato. Esta hipótese pode ser confirmada ao se comparar os voltamogramas do cineol e *e-urograndis* (Figura 2b), que são praticamente idênticos.

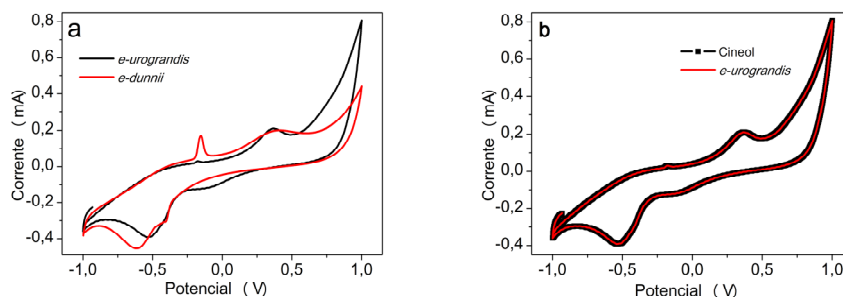


Figura 2. Voltamogramas dos extratos *e-urograndis* com (a) *e-dunnii* e (b) cineol.

Como a capacidade antioxidante do composto pode estar relacionada com os grupos orgânicos presentes no extrato, avaliamos estruturalmente os compostos através de espectroscopia no infravermelho (Figura 3). Através dos espectros da Figura 3, pode-se atribuir a maior capacidade antioxidante do *e-urograndis* à presença do grupamento carbonila em sua estrutura molecular, evidenciada pela presença da vibração em 1738 cm^{-1} , característica da deformação axial da ligação C=O (Silverstein, Webster, Kiemle, 2007).

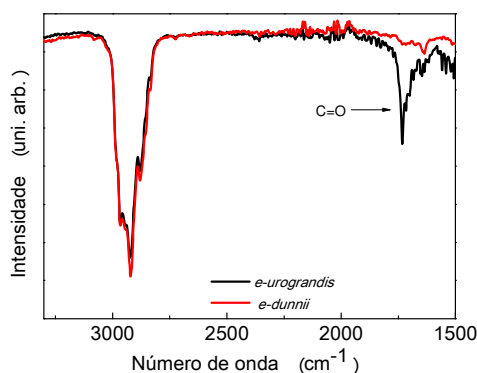


Figura 3. Espectros de infravermelho dos extratos de eucalipto *e-urograndis* e *e-dunnii*.

4. CONCLUSÕES

Foi proposta uma nova síntese de nanopartículas de ouro utilizando extratos orgânicos de folhas de eucalipto. A síntese e análises de UV-Vis, voltametria cíclica e FT-IR sugerem que entre os extratos utilizados, o *e-urograndis* é o mais

eficiente, por apresentar maior atividade antioxidante. Resultados preliminares demonstram o potencial para aplicação destas nanopartículas em sensores plasmônicos. Será investigado ainda o efeito da concentração dos compostos e a temperatura durante o processo de síntese das NpAu.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderton, R. C.; Gray, K. S.; Maria, J.; Nuzzo, R. G.; Rogers, A. J.; Stewart, E. M.; Thompson, B. L. Nanostructured Plasmonic Sensors. **Chemical Reviews**, v.108, n.2, p.494-521, 2008.
- Ayhan, F.; Ayhan, H.; Tabrizi, A. Gold Nanoparticle Synthesis and Characterisation. **Hacettepe Journal of Biology Chemistry**, v.37, n.3, p.217-226, 2009.
- Begum, N. A.; Ghosh, T.; Kumari, D.; Laskar, A. R.; Roy, N.; Sk, I. A Detailed Study on the Antioxidant Activity of the Stem Bark of *Dalbergia sissoo* Roxb., an Indian Medicinal Plant. **Food Chemistry Elsevier**, v.126, p.1115-1121, 2011.
- Chen, W.; Jiang, G.; Wang, L. Studies on the Preparation and Characterization of Gold Nanoparticles Protected by Dendrons. **Materials Letters Elsevier**, v.61, p.278-283, 2007.
- El-Sayed, A. M.; Link, S.; Size and Temperatura Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. **Journal Physical Chemistry B**, v.103, n.21, p.4212-4217, 1999.
- El-Sayed, A. M.; Lee, S. K.; Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n.39, p.19220-19225, 2006.
- El-Sayed, A. M.; Huang, X.; Gold Nanoparticles: Optical Properties and Implementations in Câncer Diagnosis and Photothermal Therapy. **Journal of Advanced Research**, v.1, p.13-28, 2010.
- Gearheart, L.; Jana, R. K.; Murphy, J. C. Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v.13, n7, p.2313-2322, 2001.
- Goomanovsky, M.; Holder, D.; Karakouz, T.; Rubinstein, I.; Vaskevich, A.; Morphology and Refractive Index Sensitivity of Gold Island Films. **Chemistry of Materials**, v.21, n.24, p.5875-5885, 2009.
- Guo, S.; Wang, E. Synthesis and Electrochemical Applications of Gold Nanoparticles. **Analytica Chimica Acta Elsevier**, v.598, p.181-192, 2007.
- Irudayaraj, J.; Yu, C. Quantitative Evaluation of Sensitivity and Selectivity of Multiplex NanoSPR Biosensor Assays. **Journal Biophysical**, v.93, n.10, p.3684-3692, 2007.
- Kiemle, D. J.; Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro, Capítulo 2, p 89, **2007.**)
- Stanford, L. J.; Determination of Surface-Film Thickness from Shift of Optically Excited Surface Plasma Resonance. **Journal of the Optical Society of America**, v.60, n.1, p.49-53, 1970.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a profa. Dra. R. G. Jacob pelas amostras orgânicas e aos profs. Dr. M. J. L. Santos e Dr. J. Dupont pelo acesso aos laboratórios.