



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”**

**CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES NANOPLASMÔNICOS
PRODUZIDOS COM OS POLÍMEROS PDMA E PAA.**

MICAELA GISOLDI RIBEIRO

Monografia apresentada ao Instituto de
Biociências, Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” –
UNESP, Campus de Botucatu, para
obtenção do título de Bacharel em
Física Médica

Orientador: Valber de Albuquerque Pedrosa
Departamento de Química e Bioquímica

BOTUCATU

2012

CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES NANOPLASMÔNICOS PRODUZIDOS COM OS POLÍMEROS PDMA E PAA.

MICAELA GISOLDI RIBEIRO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Biociências da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” -
Câmpus de Botucatu, para obtenção do grau de
Física Médica.

Orientador: Valber de Albuquerque Pedrosa
Departamento de Química e Bioquímica

BOTUCATU

2012

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORMAÇÃO
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CAMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: **ROSEMEIRE APARECIDA VICENTE**

Ribeiro, Micaela Gisoldi.

Caracterização de sensores nanoplasmonicos produzidos com os polimeros pdma e paa / Micaela Gisoldi Ribeiro. – Botucatu : [s.n.], 2012

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física Médica) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Botucatu

Orientador: Valber de Albuquerque Pedrosa

Capes: 90300009

1. Polímeros. 2. Nanopartículas. 3. Biossensores. 4. Biotecnologia.

Palavras-chave: LSPR; Nanosensores; Polímeros escova; Sensores nanoplasmonicos.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS
CÂMPUS DE BOTUCATU

TERMO DE APROVAÇÃO

MICAELA GISOLDI RIBEIRO

CARACTERIZAÇÃO DE SENSORES NANOPLASMÔNICOS PRODUZIDOS COM OS POLÍMEROS PDMA E PAA

Relatório final aprovado como requisito para obtenção de créditos na disciplina Estágio Curricular do curso de graduação em Física Médica do Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho – UNESP, pelos seguintes examinadores:

Orientador: Prof. Dr. Valber de Albuquerque Pedrosa
Departamento de Química e Bioquímica.

Profa. Dra. Luciana Francisco Fleuri
Departamento de Química e Bioquímica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitária, mas que em todos os momentos é o maior mestre que uma pessoa pode conhecer, sem Ele nada sou.

Aos meus pais, Silvana Maria Gisoldi Ribeiro e José de Oliveira Ribeiro, por sempre me apoiarem e por permitirem que eu chegasse até aqui, com muito amor e carinho.

Ao meu irmão João Vitor, por todo amor e carinho. Aos meus tios, tias, avó e primos que sempre estiveram presentes, ainda que à distância. Ao meu namorado, André, por todo amor, carinho, paciência e compreensão que tem me dedicado.

Ao Prof. Valber de Albuquerque Pedrosa pela ajuda e paciência e atenção que sempre teve em relação a mim, que permitiu a finalização desse trabalho.

Aos professores Diana Miranda, José Ricardo, Vladimir e todos os outros que tive, pela contribuição na minha vida acadêmica e por tanta influência na minha futura vida profissional.

Aos meus colegas de classe, em especial Tamara, Vinicius, Ronaldo, Bruna e Ana Julia a quem aprendi a amar e construir laços eternos. Obrigada por todos os momentos em que fomos estudiosos, brincalhões e cúmplices. Porque em vocês encontrei verdadeiros irmãos. Obrigada pela paciência, pelo sorriso, pelo abraço, pela mão que sempre se estendia quando eu precisava. Esta caminhada não seria a mesma sem vocês.

Aos meus amigos Mayla, Camila e Narah por todo apoio e cumplicidade. Porque mesmo quando distantes, estavam presentes em minha vida.

Obrigada a todos que, mesmo não estando citados aqui, tanto contribuíram para a conclusão desta etapa e para a Micaela que sou hoje.

“O senhor é meu pastor e nada me faltará!”(Quase) Física Médica, Micaela Gisoldi Ribeiro.

RESUMO

A combinação de polímeros com nanopartículas de metais nobres resultam na formação de filmes finos, que podem ser utilizado na fabricação de nanosensores. Esses filmes finos possuem propriedades exclusivas, que causam ressonância plasmônica de superfície pela mudança conformacional dos mesmos. Essa variação conformacional é causada pela interação com analito ou por estímulo externo, podendo ser analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-vis. Este simples e econômico meio de transdução do sinal apresenta-se como uma ferramenta bastante promissora, e se combinado com a alta seletividade encontrada em reações biológicas, torna-se ainda mais promissora no desenvolvimento de sensores.

Os esforços desse projeto foram concentrados para o desenvolvimento dos sensores que respondam a estímulos externo e baseado na utilização de polímeros escovas. Este trabalho de conclusão de curso foi baseada na produção de sensores nanoplasmônicos, que na presença de fatores externos causam modificação estrutural dos filmes finos poliméricos depositados sobre um substrato e dão um resposta altamente seletiva. As mudanças conduzirão à geração de sinais ópticos ou eletroquímico, que serão medidos por transmissão de ressonância plasmônica de superfície ou via eletroquímica.

Foram realizados experimentos de voltametria cíclica e impedância eletroquímica em pH=3 para avaliar a capacidade de eletródica deste material. Também foram efetuados experimentos por espectrofotometria de absorção na região de ultravioleta-visível em pHs variando de 3 a 7 para se analisar o efeito plasmônico do material.

Pode-se notar que em pH mais ácidos o polímero se mostrou mais condutor e de acordo com a literatura este efeito é causado pela expansão polimérica que deixa o mesmo em seu estado ativo ON (expandido). Já em pH mais básicos os polímeros demonstraram um comportamento inverso por os mesmo se contraem, estarão no seu estado inativos OFF (contraído), e dificultam a passagem eletrônica.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	7
2. Materiais e Métodos.....	11
2.1 Materiais.....	11
2.2 Métodos.....	12
2.2.1 Preparação da solução de ouro coloidal.....	12
2.2.2 Desenvolvimento do eletrodo.....	12
2.2.3 Modificação do eletrodo.....	12
2.2.4 Medições Eletroquímica.....	13
2.2.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	14
3. Resultados e Discussões.....	15
4. Conclusão.....	20
Referências.....	21

1. INTRODUÇÃO

A modificação de superfícies por filmes finos poliméricos condutores é uma metodologia amplamente utilizado para adaptar as propriedades de superfície de tais materias como a biocompatibilidade e resistência à corrosão. Na superfície de tais filmes finos pode-se depositar o polímero por diversas técnicas como: deposição ou pulverização a partir de solução [1]. Alternativamente, os polímeros com grupos funcionais reativos podem ser enxertados sobre as superfícies, resultando em chamados polímeros escovas. A vantagem de escovas de polímero em relação a métodos de modificação de superfície é a sua robustez mecânica e química, juntamente com um elevado grau de flexibilidade sintética para a introdução de uma variedade de grupos funcionais. Há também um interesse cada vez maior de uso de escovas de copolímero dibloco ou funcionais para superfícies 'inteligentes' ou responsivo, que podem mudar de uma propriedade física (biocompatibilidade) mediante um estímulo externo, tal como o calor, pH e a concentração de sal.

Comumente, os polímeros escovas são preparados por deposição em uma superfície modificada, que através da formação de ligação química entre os grupos reativos na superfície e grupos reativos do polímero, se adsorvem. Esta técnica é muito difícil de alcançar altas densidades de enxerto devido à aglomeração estérica de sítios reativos na superfície dos polímeros já adsorvidos. Além disso, a espessura do filme é limitada por meio de pesos moleculares do polímero em solução. Há não presença de grupos reativos na superfície a se modificar torna a adsorção um processo reversível e não são estáveis nestas condições, forçando a quebra da ligação polimérica. Por isso nesse trabalho iremos utilizar a técnica conhecida de enxerto polimérico por meio de iniciadores ligados a superfícies. Esta é uma alternativa poderosa para controlar a funcionalidade, densidade e espessura das escovas de polímeros com uma precisão quase molecular. Em primeiro lugar, o substrato de eleição (ITO) é modificado com iniciador de suporte de monocamadas auto. Estas monocamadas podem ser formadas em praticamente qualquer superfície, desde que a funcionalidade da escova é escolhida à direita (por exemplo: Tióis em ouro, silanos sobre vidro, Si/SiO₂ e polímeros plasmáticos oxidados). As superfícies de iniciador são então expostas a soluções contendo catalisador e o monômero. A fim de alcançar o máximo de controle sobre a densidade da escova poliméricas, a polidispersão e composição, permitem ao mesmo tempo

a formação de copolímeros na superfície, criando uma polimerização controlada que é altamente desejável.

A descoberta dos polímeros condutores aconteceu por acidente. Em meados dos anos 70, o químico japonês Hideki Shirakawa prescreveu a rota da síntese do poliacetileno - o polímero de estrutura química mais simples hoje existente (a sua fórmula estrutural é formada somente por carbono e hidrogênio) - a um de seus assistentes, de nacionalidade chinesa, chamado, Shirakawa. Este tinha um fraco domínio da língua japonesa e por isso errou na composição molar de uma mistura catalítica importante no processo de síntese. Como consequência, obteve uma película polimérica escura e de brilho metálico, quando deveria produzir uma certa quantidade de pó infusível. Shirakawa guardou cuidadosamente o "estranho filme polimérico" - um pequeno pedaço de plástico - e alguns anos mais tarde mostrou a "curiosidade" ao professor Alan G. MacDiarmid que estava em visita ao Japão.

Imediatamente este percebeu que estava diante de um material que pela sua constituição mecânica, cor e brilho, era um sistema até então desconhecido. Convidou, então, Shirakawa para trabalhar com ele na Universidade da Pensilvânia, e junto com o professor Heeger iniciaram os estudos químicos e físicos sobre o poliacetileno. Dessa interação científica foram produzidos os primeiros artigos científicos na área, entre os anos de 1978 e 1981, lançando a base de toda uma enorme linha de pesquisa hoje existente em muitos centros de pesquisa no mundo: a dos polímeros eletronicamente ativos [2].

Diferentes metodologias vêm sendo empregadas para projetar novos polímeros com características estímulo-responsivo, dentre os quais se incluem: (a) síntese de polímeros funcionais com composição específica; (b) mistura de material polimérico por adição de aditivo molecular; e (c) modificação de polímeros por diferentes tratamentos físico-químicos.

Alguns estudos mostram a preparação e caracterizações relacionadas com estruturas/propriedades desses filmes poliméricos estímulo-responsivos depositado sobre diferentes superfícies [3,4]. O Grupo do Prof. Nicolas Peppas foi um dos primeiros a relatar o desenvolvimento de um nanosensor utilizando polímeros escova para análise de pH, e os resultados mostraram uma deflexão de 1 nm para cada variação de $5 \times 10^{-5} \Delta \text{pH}$ [5].

Polímero escova é um dos tipos mais eficientes de filme fino com propriedades estímulo-responsivas para o desenvolvimento de nanosensores, pois sua topologia apresenta propriedades de dilatação e contração não encontrada em outras estruturas [6,7]. Essas mudanças conformacionais na sua estrutura têm levado a um aumento da sensibilidade para detecção de alguns compostos [8-10]. Há diversos parâmetros que foram testados para controlar tais propriedades: densidade dos compostos, comprimento das cadeias poliméricas, dispersidade e composição química dos grupos funcionais.

Adicionalmente, as propriedades de contração e dilatação também foram relatadas para polieletrólitos e polímeros orgânicos de cadeias longas [11-12]. Em contraste com as estruturas e propriedades físico-químicas encontradas em filmes poliméricos neutros, os polieletrólitos escovas são controlados exclusivamente por interações eletrostáticas. Uma mútua repulsão entre as cargas dos polímeros e a pressão osmótica presente nos contra-íons das escovas afetam fortemente as propriedades físico-químicas do filme. Polieletrólitos escovas também possuem propriedades estímulo-responsivas, e apresentam capacidade de mudança conformacional quando recebem um estímulo externo causado por variação de pH, temperatura, força iônica e por mudança da polaridade do solvente [13].

Espectroscopia de ressonância plasmônica de superfície localizado

A técnica de ressonância plasmônica de superfície (SPR) baseia-se em propriedades ópticas e pode ser empregada para estudos de fenômenos de superfície, monitorando a mudança do índice de refração devido, por exemplo, a ligação de uma camada orgânica à superfície de um metal [14]. O efeito de ressonância plasmônica de superfície é criado pela oscilação da densidade de carga longitudinal, ao longo da interface de dois meios com constantes dielétricas de sinais opostos, onde um é metal e outro um dielétrico. Normalmente SPR é aplicado em superfícies planares, já a ressonância plasmônica de superfície localizada (LSPR, do inglês Localized Surface Plasmon Resonance) é utilizada para estruturas com dimensões nanométricas como nanopartículas ou nanoilhas de metais nobres [15,16]. LSPR se manifesta na forma de espectros altamente intensos da extinção (isto é, absorção + dispersão).

A ressonância plasmônica de superfície localizada tem sido utilizada em estudos de metais nanoestruturados depositados (nanopartículas ou nanoilhas de metais nobres) em substratos transparentes como o vidro-ITO. Neste caso, adota-se o termo T-SPR (transmissão de ressonâncias plasmônica de superfície) para se referir especificamente a esta configuração. As faixas de absorção de LSPR dessas nanoestruturas são dependentes do tamanho, da forma, da organização espacial, e das propriedades dielétricas da solução [17]. A intensidade e a posição da faixa de absorção plasmônica obtidas para nanoestruturas (geradas pela luz em um determinado comprimento de onda onde ocorre a ressonância plasmônica nas nanopartículas ou nanoilhas depositadas) são características de cada tipo de material utilizado, e são altamente sensíveis aos ambientes que os cercam. Os primeiros estudos sistemáticos dos efeitos T-SPR em materiais fixados e automontados usando nanoestruturas de ouro (evaporados em quartzo ou em mica) foram relatados pelo grupo do Prof. Israel Rubistein [17-20]. Van Duyne e co-autores [21,22] relataram uma nova metodologia utilizando UV-vis para medir o efeito da LSPR em nanopartículas de prata. O uso de nanoestruturas de metais nobres em experimentos de LSPR tem grandes vantagens espectroscópicas, pois o efeito plasmônico resultante dessas partículas apresentam um ultra brilho (uma partícula de 80 nm de diâmetro tem um fluxo da dispersão que corresponda a 10^6 moléculas de fluorescente) fazendo da aplicação óptica atrativos para sensores nanoplasmonico [20,23].

Logo, os esforços desse trabalho de conclusão de curso foram concentrados para o desenvolvimento de sensores plasmônicos que respondam a estímulos externos e baseados na utilização de polímeros escovas. Os sensores aqui desenvolvidos foram caracterizados pelas técnicas de: UV-vis e por técnicas eletroquímicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Tabela 1. Reagentes utilizados e seus respectivos peso molar e procedência.

Reagentes	Peso molar	Procedência
Álcool etílico absoluto	46,07	Impex
MEK (2-Butanone)	—	Sigma-Aldrich
Tolueno	92,14	Chemis
GPS (3-Glycidyloxypropyl Trimethoxysilane)	236,34	Sigma-Aldrich
Ammonium Hydroxide	211,256	J.T.Baker
Peróxido de Hidrogênio	34,01	Vetec
Cloreto de Potássio	74,555	Carlo Erba
Ácido Clorídrico	36,46	Sigma-Aldrich
PAA (Poly (Acrylic acid))	1700	Polymer Source Inc.
PDMA (Polydimethylaminoethylmethacrylate)	3100	Polymer Source Inc.
Gold(III) Chloride Trihydrate	258,03	Sigma-Aldrich

O tampão fosfato pH 7,0 foi preparado com ácido fosfórico e monohidrogeno fosfato dissódico na concentração de 10×10^{-3} mol/L. O pH foi ajustado conforme o necessário com NaOH 1 mol/L ou com H_3PO_4 1 mol/L. Todas as soluções foram preparadas com água purificada, em sistema Milli-Q, procedência Millipore Corporation.

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação da solução de ouro coloidal

Aqueceu-se até a ebulição 100,0 mL de uma solução $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L de HAuCl_4 em um Erlenmeyer, com agitação. Adicionou-se rapidamente 5,0 mL de solução 1% de citrato de sódio e manteve-se a solução em ebulição, por 10 min, ainda sob agitação. Decorrido esse tempo, o aquecimento do sistema foi suspenso e a agitação mantida por mais 15 min em outra placa de agitação, porém sem aquecimento. A barra magnética foi, então, removida e a solução foi resfriada à temperatura ambiente sem a utilização de banho de gelo. Obteve-se imediatamente o espectro eletrônico da suspensão resultante.

2.2.2 Desenvolvimento do eletrodo

O primeiro passo foi cortar o ITO em pedaços de 1,0 mm de largura e 3,0 mm de comprimento, tamanho este adequado para que possam ser realizadas as medidas eletroquímicas. Após esta primeira etapa os mesmos foram imersos em álcool absoluto e deixados no ultrassom por 5 min para esterilização. Posteriormente, foram lavados com água Milli-Q e imersos em uma solução contendo butanona para completa remoção de material orgânico presente, por mais 5 minutos. Após os 5 min os eletrodos foram lavados novamente com água Milli-Q. Foram então inseridos em um terceiro béquer para mais uma etapa de limpeza numa solução contendo: 6 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), 8 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e 6 mL de água Milli-Q, por 30 minutos. Transcorrido o tempo, os eletrodos foram lavados em água Milli-Q por 20 min, e em seguida secados no nitrogênio.

2.2.3 Modificação do eletrodo

Os eletrodos foram quimicamente modificados com PAA e PDMA, de acordo com o procedimento que será descrito a seguir:

- Os eletrodos foram modificados em uma solução contendo 1% de 3-3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPS) em tolueno, por 12 horas à temperatura ambiente. Após esta etapa, foram lavados com tolueno para remover o excesso de GPS que não reagiu.
- Adicionou-se então 60 μL do polímero PAA e PDMA (solução de 0,01 % em butanona) às superfícies dos ITOs, para se obter um filme fino. A reação dos polímeros com o GPS foi feita no forno a vácuo 1 bar, à temperatura de 140° C por 5 horas. Passado esse tempo, os eletrodos foram lavados com butanona para retirar os polímeros não ligados.
- Após a etapa de modificação com polímero, foram depositadas nanopartículas de ouro coloidal sob as superfícies dos eletrodos por 5 horas. Decorridas as horas, os eletrodos foram lavados com água Milli-Q para retirar o excesso de ouro.

2.2.4 Medições Eletroquímica

Para a realização das medidas eletroquímicas de voltametria cíclica e por impedância utilizou-se uma célula eletroquímica composta por três eletrodos: eletrodo modificado como eletrodo de trabalho, eletrodo de referência Ag/AgCl e contraeletrodo de platina.

Nesta célula, colocou-se uma solução de 20 mL de KCl de concentração 0,1 mol e variou-se o pH da mesma com adição de HCl. Foram obtidos voltamogramas cíclicos antes e durante a modificação em $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L para a observação do comportamento do eletrodo de ouro em função da modificação. Também foram realizados estudos por voltametria cíclica utilizando os eletrodos modificados em diferentes valores de pH para verificar o comportamento dos mesmos com relação ao pH do meio.

Todas as medidas eletroquímicas foram obtidas utilizando a interface $\mu\text{Autolab III/FRA 2}$. Para a medida de voltametria cíclica, empregou-se o software GPES 4.9 e para a de impedância o software FRA 4.9.

2.2.5 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para as medidas de espectroscopia UV-Vis, foram inseridos eletrodos em cubetas contendo soluções com pH variando de 3 à 7. Estas, por sua vez, foram colocadas no espectrômetro e as medidas foram registradas pelo software Acquire Toolbar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A voltametria cíclica (VC) compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a concentração do analito são derivadas a partir das medidas de corrente em função do potencial aplicado sob condições de completa polarização do eletrodo de trabalho, através do uso de microeletrodos. Neste experimento, através da técnica de voltametria cíclica estudou-se as espécies eletroativas do sistema reversível $\text{Fe}_3(\text{CN})_6^{-3}$ / $\text{Fe}_2(\text{CN})_6^{-4}$, utilizando como eletrodo de trabalho o sensor modificado com PDMA e PAA, como eletrodo de referência o eletrodo Ag/AgCl e como contra-eletrodo o eletrodo de platina.

Observa-se que é possível gerar eletroquimicamente as espécie $\text{Fe}_2(\text{CN})_6^{-4}$ a partir da espécie $\text{Fe}_3(\text{CN})_6^{-3}$ e isto é indicado pela corrente catódica (redução). No sentido de variação inversa e potencial, a espécie $\text{Fe}_2(\text{CN})_6^{-4}$ é oxidada a $\text{Fe}_3(\text{CN})_6^{-3}$ e isto é indicado pela corrente anódica (oxidação). Assim através da voltametria cíclica é possível estudar o mecanismo de eletro-oxidação de espécies eletroativas. Parâmetros importantes extraídos do voltamograma cíclico: o potencial de pico catódico (E_{pc}); o potencial de pico anódico (E_{pa}); a corrente de pico catódico (i_{pc}) e a corrente de pico anódico (i_{pa}).

Primeiro foi estudado o efeito da variação da velocidade por voltametria cíclica. A **Figura 1A** mostra a separação dos picos obtidos por VC. Como podemos notar, a corrente aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade de varredura. Observa-se que os picos das correntes são proporcionais à raiz quadrada das velocidades de varredura. Esta é uma característica de processos regulados por controle difusional que confirmou ainda mais que as espécies redox não estão restritas à esfera deste sensor. E também podemos notar um deslocamento dos potenciais de pico para regiões mais positivas, sendo este fato também característico de processos irreversíveis. A **Figura 1B** mostra as variações das velocidades de varredura de 0 a 250 mV/s pelos picos de correntes que, estas por sua vez, são proporcionais à raiz quadrada das velocidades de varredura, para pH = 3 e o polímero PAA indicando processo controlado por difusão das espécies.

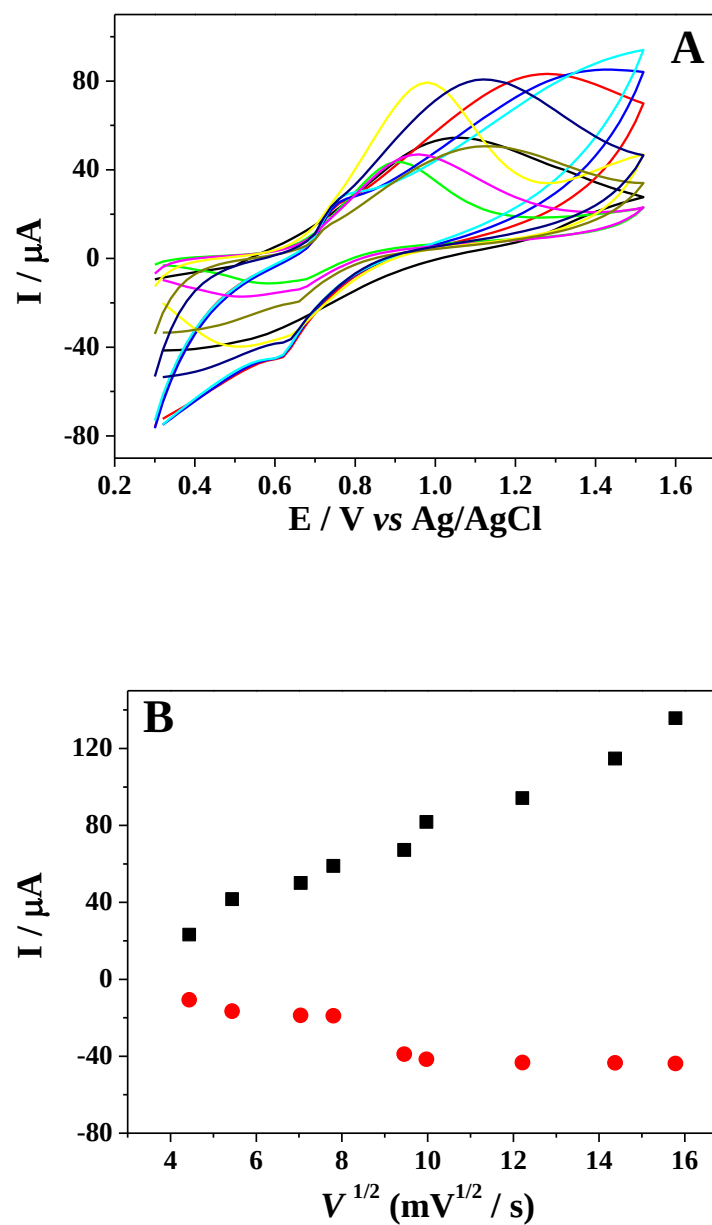


Figura 1. A) Influência da variação da velocidade de varredura no aspecto geral dos voltamogramas do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4/3}$, utilizando o eletrodo ITO modificado com o polímero PAA e nanopartículas de ouro em pH 3 (em solução de KCl 0,1 mol). B) Dependência do pico de corrente em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura.

Utilizou-se o mesmo eletrodo para se observar o efeito de LSPR pela mudança do pH do meio. Na **Figura 2** podemos notar a máxima absorção do espectro LSPR, na presença da escova PAA e nanopartículas de ouro, foi de 22 nm entre pH 3,0 e 7,0 (564-586 nm).

Uma vez que uma mudança de 2,0 nm no máximo de absorção é facilmente observável, uma mudança tão pequena como 0,5 nm de contração (ou encolhimento) do polímero é facilmente detectável por espectroscopia LSPR. Esta sensibilidade é do mesmo nível mensurável por técnicas mais complexas (em termos de instrumentos e de processamento de dados), tais como a elipsometria, SPR, ou a rotulagem de fluorescência. Esse processo de expansão ou contração do polímero mostrou-se ser completamente reversíveis. Repetimos alteração do pH 3,0-7,0 por cinco vezes e obtive resultados idênticos ópticos.

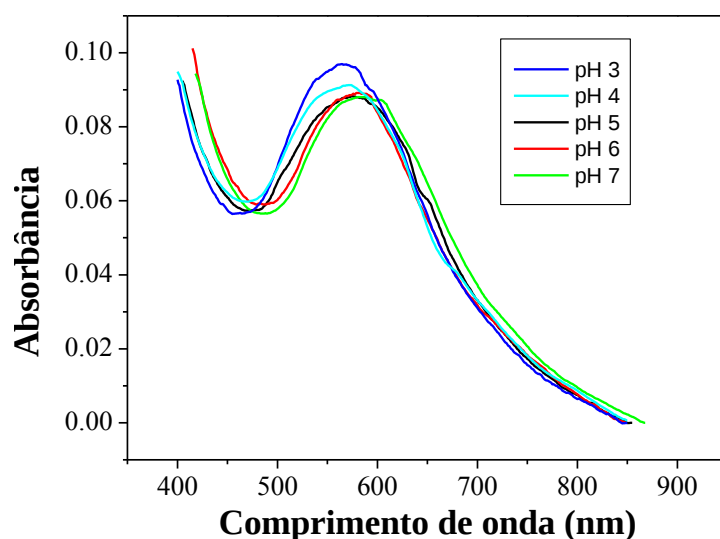


Figura 2. Espectro LSPR do eletrodo modificado PAA com adsorção de nanopartículas de ouro em sua superfície para valores de pH variando de 3 à 7.

O próximo passo foi estudar o polímero PDMA. A **Figura 3** mostra as variações das velocidades de varredura de 0 a 250 mV/s. Analisando os picos de correntes obtidos podemos notar que os mesmos são proporcionais à raiz quadrada das velocidades de

varredura, para $\text{pH} = 3$. Também se notou que com o aumento da velocidade há um deslocamento do potencial de pico de oxidação para regiões mais positivas, sendo este um fato também característico de processos reversíveis controlados por difusão.

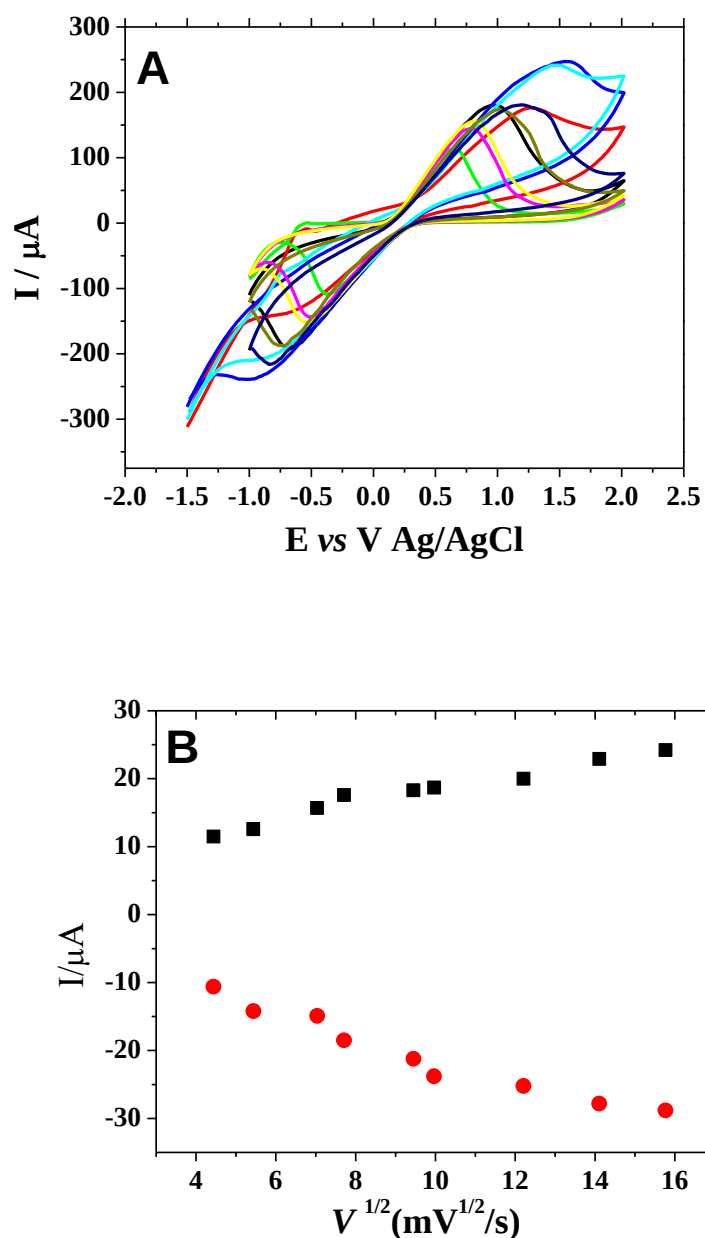


Figura 3. A) Influência da variação da velocidade de varredura no aspecto geral dos voltamogramas do sistema $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4/3}$, utilizando o eletrodo ITO modificado com o polímero PDMA e nanopartículas de ouro em $\text{pH} 3$ (em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}$). B) Dependência do pico de corrente em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura.

Foram realizadas medições de UV-vis conduzidos em pH para elucidada a gama de sensibilidade e dinâmica da resposta óptica. A **Figura 4** mostra que a banda de absorção apareceu originalmente (pH 3,0) com uma absorvência máxima a 564 nm, quando as escovas se encontram expandido. Quando as escovas de polímero foram imersos em solução pH 7,0, a banda de absorção foi observada a aparecer a 590 nm, mostrando a mudança dramática azul de 26 nm em relação ao de nanopartículas de ouro sobre o PDMA. Este efeito pode ser atribuída a contração induzido por pH da cadeias poliméricas e uma menor mobilidade das suas extremidades livres, o que causou um aumento da encurtamento das nanopartículas de Au. Vale ressaltar que essa mudança de pH induzido em máximos de absorção de nanopartículas imobilizadas Au é completamente reversível, resultado igual ao encontrado com PAA. Estes resultados revelam que as posições da banda de absorção são controlados pH da solução.

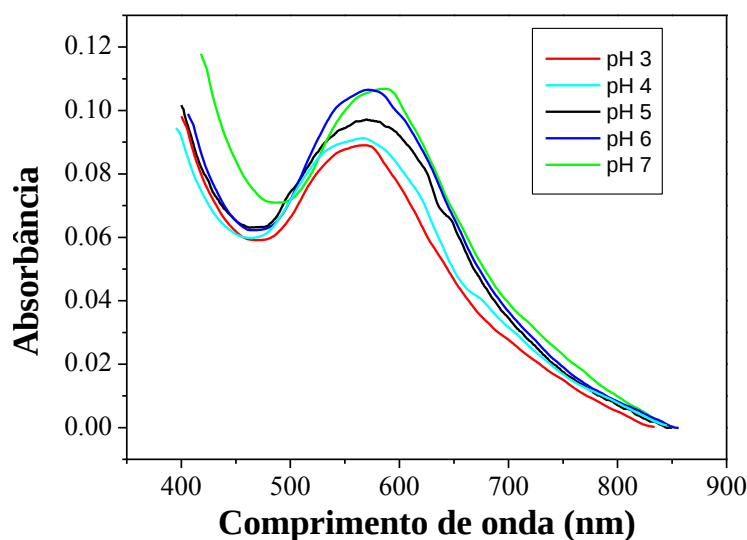


Figura 4. Espectro LSPR do eletrodo modificado PDMA com adsorção de nanopartículas de ouro em sua superfície para valores de pH variando de 3 à 7.

4. CONCLUSÃO

Aqui demonstramos a fabricação de um nanosensor extremamente simples, mas altamente sensível, baseado e induzido via pH ocorrida nas nanopartículas de ouro juntamente com os polímeros PDMA e PAA. Além disso, a metodologia descrita demonstra uma maneira eficaz para a organização homogênea e adaptada de nanopartículas em superfícies macroscópicas. O desenvolvimento desses nanosensores terá impacto em diversas áreas como bioanalítica, físico-química e biociência, e poderá ser aplicada no futuro no monitoramento da qualidade do ar, análise de efluentes e em outros sistemas biológicos.

REFERÊNCIAS

- [1] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Departamento de Engenharia de Materiais. **Carreira:** Ciências e Engenharia de materiais. Disponível em: <<http://www.demar.eel.usp.br/EM.html>>. Acesso em: 8 nov. 2012.
- [2] MACRO 2006. **Química e Derivados**, n.452, ago. 2006. Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/quimica/index.php?sessao=reportagem&id=36&pagina=5>>. Acesso em: 8 nov. 2012.
- [3] PRUCKER, O.; RÜHE, Polymer layers through self-Assembled monolayers of initiators. **J. Langmuir**, v. 14, p. 6893-6898, 1998.
- [4] NAKAYAMA, Y.; MATSUDA, T. Surface macromolecular architectural designs using photo-graft copolymerization based on photochemistry of Benzyl N,N-Diethyldithiocarbamate. **Macromolecules**, v. 29, p. 8622-8630, 1996.
- [5] LABORATÓRIO DE BIOMATERIAIS, DRUG DELIVERY E BIONANOTECNOLOGIA. Nanoparticulate gold-polymer systems for externally-controlled delivery. Disponível em: <<http://www.che.utexas.edu/research/biomat/index.htm>>. Acesso em: 8 nov. 2012.
- [6] HANDLEY, D.A. **Colloidal gold: principles, methods, and applications**. New York; Academic Press, 1989.
- [7] COLLIER, C.P.; VOSSMEYER, T.; HEATH, J.R. Nanocrystal Superlattices. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 49, p. 371, 1998.
- [8] FELDHEIM, D.L. et al. Layer-by-layer self-assembly: the contribution of hydrophobic interactions. **Am. Chem. Soc.**, v. 118, p. 7640, 1996.
- [9] SCHMITT, J. et al. Metal nanoparticle/polymer superlattice films: Fabrication and control of layer structure. **Adv. Mater.**, v. 9, p. 61, 1997.
- [10] ZHAO, B.; BRITTAIN, W.J. Synthesis of polymer brushes on silicate substrates via reversible addition fragmentation chain transfer technique. **Prog. Polym Sci.**, v. 25, p. 677, 2000.
- [11] BIGGS, S.; SELB, J.; CANDAU, F. Copolymers of acrylamide N-alkylacrylamide in aqueous solution: the effects of hydrolysis on hydrophobic interactions. **Polymer**, v. 34, p. 580-591, 1993.
- [12] LACIK, I.; SELB, J.; CANDAU, F. Compositional heterogeneity effects in hydrophobically associating water-soluble polymers prepared by micellar copolymerization. **Polymer**, v. 36, p. 3197-3211, 1995.
- [13] SOO, P.L.; EISENBERG, J.A. pH-sensitive vesicles based on a biocompatible zwitterionic diblock copolymer. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, n. 51, p. 17982-17983, 2005.

- [14] HUTTER, E.; FENDLER, J. H. Exploitation of localized surface plasmon resonance. **Adv. Mater**, v. 16, p. 1685-1706, 2004.
- [15] KREIBIG, U. et al. Optical properties of cluster-matter: influences of interfaces. **Phys. Status Solidi A**, v. 175, p. 351-366, 1999.
- [16] ROY, D.; FENDLER, J. Reflection and absorption techniques for optical characterization of chemically assembled nanomaterials. **Adv. Mater**, v. 16, p. 479-508, 2004.
- [17] KALYUZHNY, G. et al. Transmission surface-plasmon resonance (T-SPR) measurements for monitoring adsorption on ultrathin gold island films. **Chem. Eur. J.**, v. 8, p. 3850-3857, 2002.
- [18] LAHAV, M.; VASKEVICH, A.; RUBINSTEIN, I. Biological sensing using transmission surface plasmon resonance spectroscopy. **Langmuir**, v. 20, p. 7365-7367, 2004.
- [19] DORON-MOR, I. et al. Ultrathin gold island films on silanized glass. Morphology and optical properties. **Chem. Mater**, v. 16, p. 3476-3483, 2004.
- [20] HAYNES, C.L.; VAN DUYNE, R.P. Nanosphere lithography: A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 5599-5611, 2001.
- [21] HAES, A.J.; VAN DUYNE, R.P. A nanoscale optical biosensor: sensitivity and selectivity of an approach based on the localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular silver nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 124, p. 10596-10604, 2002.
- [22] RIBOH, J.C. et al. A nanoscale optical biosensor: real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 1772-1780, 2003.
- [23] STEWART, M.E. et al. Nanostructured plasmonic sensors. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 494, 2008.