

Nanocompósito de quitosana/AgNP como substrato SERS 3D para análise de fármacos

Cassiane E. Souza^{(1)*}(G), Linus Pauling F. Peixoto⁽¹⁾(PG), Gabriela P. Oliveira⁽¹⁾(PG), Gustavo F. S. Andrade⁽¹⁾(PQ)

⁽¹⁾ Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas, Universidade Federal de Juiz de Fora

*cassiane.souza@estudante.ufjf.br.

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos substratos SERS 3D utilizando quitosana em diferentes concentrações (2,3,5 e 10) % m/v em meio ácido. Foram obtidas estruturas sólidas tipo esponja após liofilização. Os substratos foram imersos em suspensões de nanopartículas de Ag, sintetizadas utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. Após a preparação dos substratos foi avaliado o desempenho SERS utilizando azul do Nilo como molécula-prova utilizando a linha laser em 785 nm. Os resultados apresentaram uma tendência de melhor relação sinal/ruído com o aumento da concentração de quitosana. Posteriormente, esses substratos foram aplicados na detecção SERS de ácido acetilsalicílico (AA); os resultados mostraram que o AA apresentou espectro SERS mais intenso para o substrato obtido com 5 % de quitosana. Esses resultados demonstram que os substratos são promissores para a detecção de fármacos.

Palavras-chave: Quitosana, Substratos SERS 3D, AgNPs, Fármacos, Raman.

Introdução

A quitosana é um biopolímero derivado da desacetilação da quitina, catiônico em meios ácidos, não tóxica, biodegradável e biocompatível.⁽¹⁾ O espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS) consiste em intensificar o espalhamento Raman de moléculas próximas ou ligadas a nanoestruturas de metais nobres, como Cu, Au e Ag.⁽²⁾ Substratos SERS utilizando nanopartículas de Ag (AgNPs) incorporadas em matriz de quitosana demonstram alta sensibilidade para a detecção de uma ampla gama de analitos, incluindo corantes, pesticidas e produtos farmacêuticos, mesmo em concentrações traço.⁽³⁾ Substratos SERS 3D foram fabricados usando nanopartículas de prata incorporadas em uma matriz de quitosana tipo esponja usando diferentes concentrações.

Experimental

Substratos SERS 3D foram construídos utilizando soluções de quitosana de peso molecular médio da marca sigma-aldrich, em diferentes concentrações (2,3,5 e 10) % m/v em meio ácido, como esquematizado na Figura 1. Essas soluções foram liofilizadas por 30 h formando substratos sólidos com características semelhantes a esponjas. Após o processo de liofilização, as esponjas foram submersas em NaOH 2% m/v para remoção do excesso de ácido e lavadas com água ultrapura. Posteriormente, as esponjas de quitosana foram imersas em AgNP, previamente sintetizadas utilizando borohidreto de sódio como agente redutor, por 30 min em ultrassom, seguido de lavagem com água ultrapura. Os substratos foram liofilizados por 30 h para adquirir novamente a estrutura 3D de esponja. Para avaliação do desempenho SERS foi utilizado o azul do Nilo ($1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) para otimização do método. O analito de interesse foi o ácido acetilsalicílico (AA; $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹). Para obter os espectros SERS, as esponjas/AgNP foram imersas nas soluções de interesse por 30 min em banho ultrassônico. Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Bruker Senterra com $\lambda_0 = 785$ nm (1 mW) para o azul do Nilo e $\lambda_0 = 632,8$ (2 mW) para o AA.

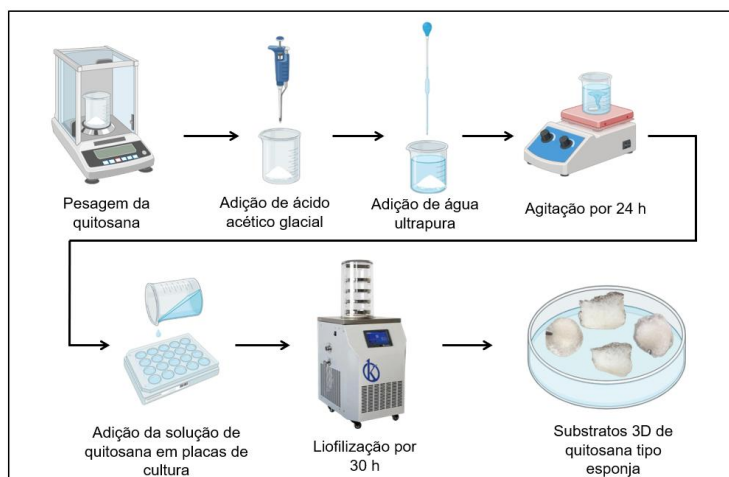


Figura 1. Preparo do substrato 3D de quitosana.

Resultados e Discussão

Os espectros SERS do azul do Nilo na Figura 2 apresentam a banda característica mais intensa do azul do Nilo em 590 cm⁻¹ em todas as amostras, com uma melhora na relação sinal-ruído e maior intensidade para os substratos obtidos com concentrações mais altas de quitosana. A Figura 3 apresenta os dados da aplicação dos substratos de esponja de quitosana com AgNP na detecção SERS do fármaco AA. Nos espectros SERS da Figura 3 é possível observar um fundo que pode ser de fluorescência ou à uma possível alteração da amostra (quitosana ou analito) em todos os espectros SERS, mas especialmente intensa na concentração mais alta de quitosana. Por outro lado, esse fundo é consideravelmente minimizado no substrato obtido com a concentração de 5% de quitosana, de modo que pode ser considerado que esse substrato apresentou os melhores resultados como substrato SERS. Esses resultados indicam a possibilidade de aplicação desses substratos SERS 3D na detecção de fármacos.

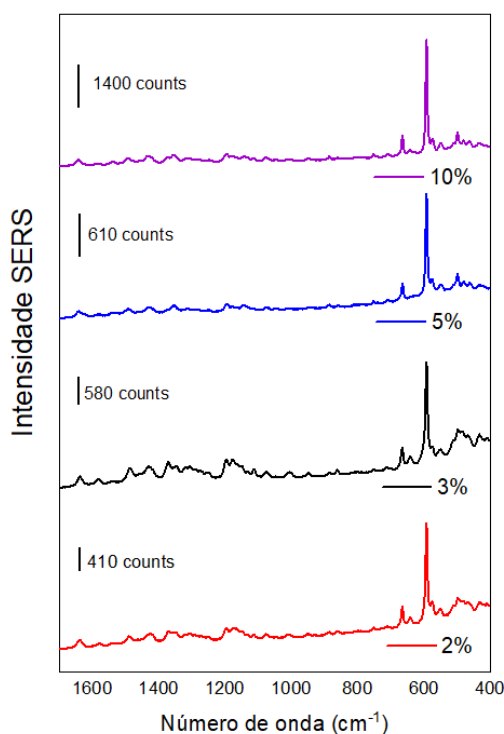


Figura 2. Espectros SERS do Azul do Nilo em diferentes esponjas de quitosana modificadas com AgNP, $\lambda_0 = 785$ nm.

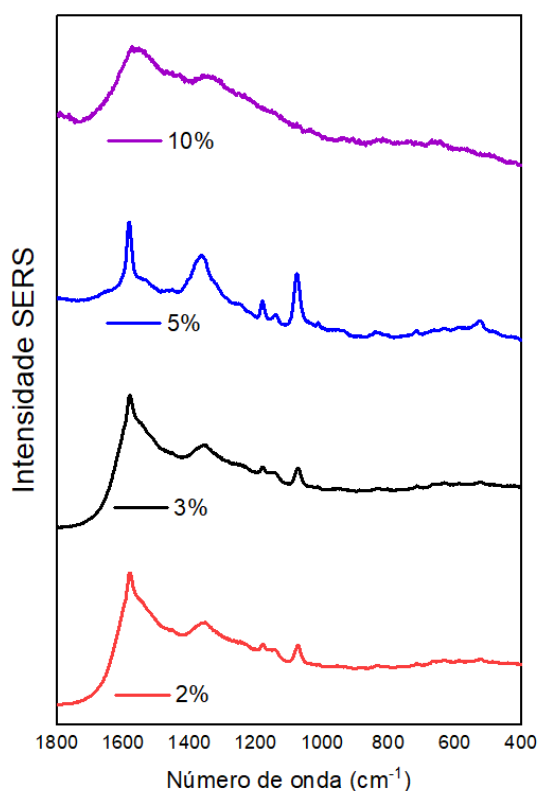


Figura 3. Espectros SERS do AA em diferentes esponjas de quitosana modificadas com AgNP, $\lambda_0 = 632,8$ nm.

Conclusões

Os substratos SERS 3D desenvolvidos a partir de quitosana e AgNP demonstraram ser eficientes na detecção de analitos, como o azul do Nilo e o ácido acetilsalicílico. Com esse estudo foi possível verificar que a variação da concentração de quitosana teve impacto direto no desempenho SERS. A concentração intermediária de quitosana, 5% m/v, proporcionou melhor relação sinal/ruído e bandas mais definidas nos espectros SERS, especialmente para o ácido acetilsalicílico. Esses resultados indicam que esses substratos SERS 3D possuem bons desempenhos e são promissores para análises de fármacos. Estão em andamento otimizações do preparo para ampliar a sensibilidade, limite de detecção, reprodutibilidade e aplicabilidade do método.

Agradecimentos



Referências

1. ÁGUILA-ALMANZA, E. et al. Facile and green approach in managing sand crab carapace biowaste for obtention of high deacetylation percentage chitosan. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 3, p. 105229, 2021.
2. FAN, M. et al. A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry. *Anal. Chim. Acta*, v. 1097, p. 1-29, 2020.
3. ZHANG, Q. et al. Synthesis of a 3D Ag-decorated chitosan film as a simple and stable flexible SERS substrate for the detection of pesticides in food. *ACS Agricultural Science & Technology*, v. 2, n. 2, p. 323-329, 2022.
4. SMITH, M. et al. Surface-enhanced vibrational investigation of adsorbed analgesics. *Vibrational Spectroscopy*, v. 49, n. 2, p. 288-297, 2009.