



Controle da Química de Superfície para Adsorção de *Bis*-Chalconas em Nanopartículas de Prata

Vitória B. Costa^{1*}(PG), Alexandre M. R. Teixeira²(PQ), Hécio S. Santos²(PQ), Antonio Carlos Sant'Ana¹(PQ)

¹ Universidade Federal de Juiz de Fora, ² Universidade Estadual do Ceará

*vitoria.basilio@estudante.ufjf.br

RESUMO

As *bis*-chalconas (BCs) são compostos bioativos com potencial anticancerígeno. Neste estudo, seis derivados foram associados a nanopartículas de prata (AgNPs), previamente funcionalizadas com tióis (propanotiol, propanoditioi e mercaptoetanol), visando otimizar a adsorção e ampliar suas aplicações biomédicas. A funcionalização foi monitorada por espectroscopia UV-VIS, evidenciando diminuição da banda de ressonância de plasmon de superfície localizado (LSPR – *Localized Surface Plasmon Resonance*), indicando interação Ag–S. Através da espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) foram observadas bandas marcadoras da adsorção seletiva das BCs. As amostras foram testadas contra células normais (L929) e tumorais (B16F10 e MDA-MB-231), com e sem AgNPs funcionalizadas, para avaliar efeitos sinérgicos. Os resultados indicam potencial terapêutico das BCs em sistemas nanoestruturados.

Palavras-chave: Funcionalização de superfície, espectroscopia SERS, Entrega de Fármacos, Nanodispositivos.

Introdução

As *bis*-chalconas (BCs) são compostos bioativos com estrutura 1,3-diaril-2-propen-1-ona, composta por dois anéis aromáticos conectados por um sistema α,β -insaturado. Essa configuração promove deslocalização eletrônica, conferindo alta polarizabilidade, comportamento cromóforo e diversas atividades biológicas, como ação antioxidante, anti-inflamatória e anticancerígena (1,2).

A combinação de BCs com nanopartículas de prata visa potencializar esses efeitos farmacológicos, uma vez que as AgNPs facilitam a internalização celular e o direcionamento aos tecidos tumorais (2). Além disso, suas propriedades plasmônicas intensificam os sinais na espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS), permitindo uma caracterização molecular mais sensível das BCs (2).

Para melhorar a interação entre BCs e AgNPs, a funcionalização da superfície metálica com grupos tiol (–SH) tem se mostrado eficaz. Esses grupos formam ligações covalentes Ag–S, aumentando a ancoragem, a estabilidade coloidal e a formação de hot spots, fundamentais para intensificação SERS (3). Os tióis utilizados, foram: 1,2-propanoditioi, 1-propanotiol e 2-mercaptoetanol (3).

Essa estratégia busca otimizar a funcionalização superficial para melhorar a adsorção das BCs e ampliar as aplicações biomédicas das AgNPs, com destaque para seu uso em diagnósticos, terapias direcionadas e estudos estruturais dos nanodispositivos.

Experimental

Nanopartículas de prata foram sintetizadas segundo o método de Creighton (4), utilizando soluções resfriadas de AgNO_3 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e NaBH_4 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), com adição rápida sob agitação em banho de gelo. A formação das AgNPs foi indicada pela coloração amarela intensa.

A funcionalização foi realizada adicionando 100 μL de soluções dos

tióis (propanotiol, mercaptoetanol ou propanoditioi a $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a 900 μL de AgNPs (proporção 1:9), resultando em uma concentração final de tiol de $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A modificação foi acompanhada por espectroscopia UV-VIS por 3 horas e 40 minutos, com espectros registrados a cada 20 minutos.

Após a funcionalização, foram adicionados 100 μL das BCs diluídas a 900 μL da solução funcionalizada, mantendo a proporção 9:1. A solução final foi utilizada para espectroscopia Raman (SERS). Também foram obtidos espectros UV-VIS dos tióis isolados, dos solventes das BCs e das misturas AgNP + BCs para controle e comparação.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 observa-se que os espectros UV-VIS das AgNPs puras apresentaram uma banda de LSPR centrada em 391 nm, característica das AgNPs com distribuição homogênea e sem agregação significativa. As BCs puras, por sua vez, apresentaram bandas características no UV-VIS, permitindo a identificação da linha laser adequada para experimentos de espectroscopia Raman servindo como referência para comparações futuras.

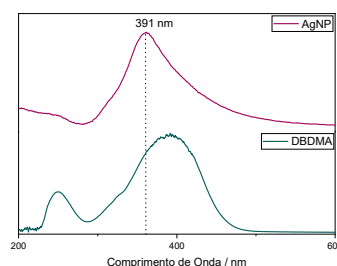
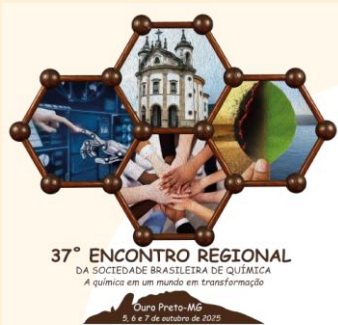


Figura 1. Espectros UV-Vis da AgNP e de uma classe de BC DBDMA.



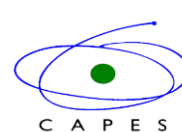
Considerações Finais

Esses resultados demonstram a efetividade dos modificadores de superfície na ancoragem das BCs nas AgNPs, evidenciada tanto pela análise espectroscópica UV-VIS quanto pelos espectros SERS distintos obtidos para cada combinação de tiol e derivado de BCs. A funcionalização controlada da superfície das AgNPs possibilitou a modulação da interface nanopartícula-ligante, favorecendo interações específicas com os compostos orgânicos.

Além disso, a diversidade espectral observada entre os sistemas funcionalizados reforça a seletividade das interações e abre perspectivas para aplicações avançadas em estudos estruturais e identificação molecular. No contexto biomédico, os derivados de

BCs avaliados neste estudo foram submetidos a ensaios de atividade citotóxica *in vitro*, tanto na ausência quanto na presença das AgNPs funcionalizadas, contra células humanas normais (fibroblastos L929) e células tumorais (melanoma B16F10 e câncer de mama MDA-MB-231). Tais testes permitem compreender os efeitos sinérgicos e seletivos dos sistemas, contribuindo para o desenvolvimento de novas estratégias terapêuticas com potencial anticancerígeno.

Agradecimentos



Referências

- (1) GOMES, H. I. O.; MARTINS, C. S. M.; PRIOR, J. A. V. Silver nanoparticles as carriers of anticancer drugs for efficient target treatment of cancer cells. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), v. 11, n. 4, p. 964, 2021.
- (2) DE OLIVEIRA, M. M. et al. Full spectroscopic characterization and cytotoxicity activity of synthetic dibenzalacetone derivatives. *Journal of molecular structure*, v. 1231, n. 129670, p. 129670, 2021.
- (3) KUDELSKI, A. Chemisorption of 2-mercaptoethanol on silver, copper, and gold: Direct Raman evidence of acid-induced changes in adsorption/desorption equilibria. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, v. 19, n. 9, p. 3805–3813, 2003.
- (4) CREIGHTON, J. A.; BLATCHFORD, C. G.; ALBRECHT, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *Journal of the Chemical Society*, v. 75, p. 790, 1979.

Para avaliar a interação entre as AgNPs e os modificadores de superfície propanotiol, propanoditiol e mercaptoetanol, com a adsorção de uma BC, foi realizado um acompanhamento espectrofotométrico ao longo de 3 horas e 40 minutos, com coleta de espectros a cada 20 minutos (Fig. 2). Observou-se uma diminuição progressiva na intensidade da banda LSPR, sem alteração significativa em seu comprimento de onda. Tal comportamento sugere que houve adsorção dos tióis na superfície das AgNPs, formando uma camada protetora sem induzir agregação rápida, consistente com interações do tipo Ag–S, na concentração utilizada.

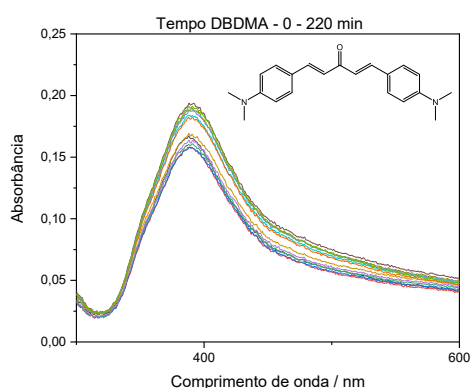


Figura 2. Acompanhamento espectrofotométrico de AgNP com o modificador de superfície mercaptoetanol e DBDMA ao longo de 3 horas e 40 minutos.

A análise por SERS das AgNPs funcionalizadas com os três modificadores de superfície (propanotiol, mercaptoetanol e propanoditiol) e sua posterior interação com seis derivados diferentes de BCs revelou bandas distintas para cada sistema, indicando que a adsorção dos compostos foi bem-sucedida e dependente da natureza do tiol utilizado. Essa diferenciação espectral entre os sistemas sugere variações na orientação, afinidade e interação molecular dos derivados de BCs com a superfície funcionalizada das AgNPs.

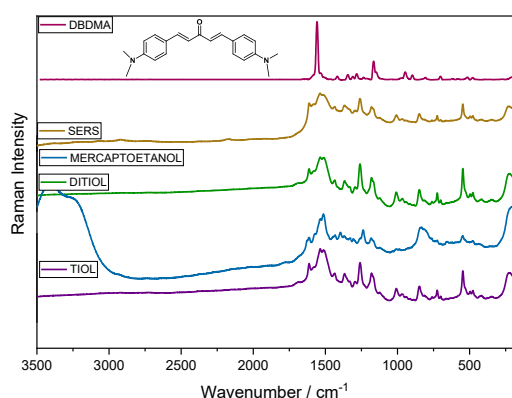


Figura 3. Espectros Raman sólido e SERS de uma BC adsorvido em AgNP com diferentes modificadores de superfície.