

INTERAÇÃO E SENSORIAMENTO DE L-CISTEÍNA POR HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

Júlio César de O. Ribeiro (IC)*¹, Renato Rosseto (PQ)².

*juliocesartelestribeiro@gmail.com

Universidade Estadual de Goiás: Br 153 nº 3.105 – Fazenda Barreiro do Meio - Caixa Postal:
459. CEP: 75.132-903.

Resumo

Sensores são dispositivos que permitem coleta de dados utilizando pequena parte de amostras, que quando em contato com a substância a ser analisada gera uma informação. Sensores que visam à detecção de moléculas enzimáticas geram grandes investimentos em pesquisa e inovação. Os hidróxidos duplos lamelares se mostram bons candidatos no sensoriamento de espécies em solução aquosa, pois possibilitam a intercalação de uma gama de íons em sua região interlamelar, podendo resultar em alterações de algumas características a depender do composto a ser estudado. Sua síntese é relativamente simples e de baixo custo, sendo que o material pode ser biocompatível. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar vários tipos de hidróxidos duplos lamelares modificando sua estrutura a fim de interagir com a L-cisteína, visto que a cisteína é considerado um importante aminoácido para diversas ações biológicas. Foram realizados testes de solubilidade da L-cisteína e estudos de adsorção, analisando o perfil de interação entre o HDL e o aminoácido.

Palavras-chave: Argilas aniônicas. Cinética de adsorção. Aminoácidos essenciais.

Introdução

Definem-se sensores como sendo dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado (LOWINSOHN & BERTOTTI, 2006). Um sensor químico é aquele que quando exposto a um determinado tipo de substância, o analito, transforma informações químicas em um sinal analiticamente mensurável, como resistência elétrica, condutividade, diferença de potencial ou de frequência (YOGESWARAN & CHEN, 2008).

Os sensores têm melhorado o desempenho dos sistemas convencionais de ferramentas analíticas, têm eliminado a preparação lenta e o uso de reagentes caros, providenciando ferramentas analíticas de baixo custo. Baratos, portáteis, e ferramentas analíticas simples de se operar, os sensores podem ter vantagens em relação aos instrumentos analíticos convencionais (WANG et al., 2008).

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são compostos do tipo hidrotalcita, também conhecidos como argilas aniônicas, com estruturas bidimensionais, poros



flexíveis e alta capacidade de incorporar espécies negativas na região interlamelar de modo a neutralizar as cargas positivas das lamelas.

Estruturalmente, os HDL são compostos lamelares de fórmula mínima: $[M^{2+}_{(1-x)} M^{3+}_x (OH)_2 (A^{n-})]_{x/n} \cdot Z H_2O$, sendo: M^{2+} : cátion divalente, M^{3+} : cátion trivalente e A^{n-} : ânion intercalado com carga n^- . Assim o trabalho tem como objetivo modificar a estrutura dos HDL utilizando prata, para que o mesmo possa ser utilizado em testes de interações com L-cisteína, visando futuros testes de sensoriamento.

Metodologia

2.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Os HDL foram sintetizados de forma análoga ao procedimento descrito na literatura (KHAN et al., 2009) através do método de coprecipitação. Uma solução de 9,50 g de Na_2CO_3 (0,089 mol) e 6,7 g de NaOH (0,16 mol), dissolvida em 100 mL de água deionizada, foi gotejada lentamente a uma solução de 12,42 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,042 mol) e 5,25 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0,014 mol) dissolvidos em 100 mL de água deionizada. O pH do meio foi ajustado para 10 e em seguida a solução foi colocada sob agitação e aquecimento a 70°C durante 18 horas. O sólido formado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com água deionizada (5 x 200 mL) e em seguida seco a 100 °C por duas horas, e quando necessário calcinado a 500 °C por duas horas. Os demais HDL do tipo Zn/Al foram sintetizados de forma análoga a este procedimento.

Para a incorporação de Ag^+ , 1 g de HDL Zn/Al foi dispersado em 50 mL de água deionizada. As soluções aquosas de $AgNO_3$ (0,44 g, 2,5 mmol, 25 mL água) de KSCN (0,99 g, 10 mmol, 25 mL de água) foram adicionadas simultaneamente à suspensão de HDL. O sistema foi deixado à temperatura ambiente e agitação por um período de 72 horas, em seguida o precipitado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com água deionizada (5 x 100 mL), e seco a 100 °C durante 2 horas. Quando necessário, parte do sólido foi calcinada a 500 °C durante 4 horas. As incorporações de prata nos demais HDL sintetizados foram realizadas de forma análoga a este procedimento. Os compostos preparados foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado ao espectrômetro de energia dispersiva (EDS).

REALIZAÇÃO



O Quadro 1 compila as sínteses dos HDL.

Quadro 1. Preparação dos HDL.

HDL	Reagentes de partida	Massa após Secagem	Aspecto do Produto final
JCR-2	Na_2CO_3 (0,089 mol), NaOH (0,16 mol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,042 mol), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0,014 mol).	5,7300 g 100 °C / 2 h	Sólido branco
JCR-10	HDL- Zn/Al , AgNO_3 (0,25 mmol), KSCN (1,0 mmol).	0,500 g 100 °C / 2 h	Sólido cinza claro
JCR-15	Na_2CO_3 (134 mmol), NaOH (251 mmol), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (124 mmol), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (42,0 mmol).	24,500 g 100 °C / 2 h	Sólido branco

2.3 Adsorção de L-cisteína em solução de NaOH 0,01 mol L^{-1} por HDL

Em um erlenmeyer foram adicionados 100 mL da solução de cisteína (2,5 mmol L^{-1}), em seguida foram pesados 10 mg de JCR-15 não calcinado e adicionados ao erlenmeyer. As cinéticas de adsorção foram realizadas à temperatura ambiente e agitação constante. Foram retiradas alíquotas para análise por espectroscopia eletrônica no UV-vis entre 200 e 800 nm, nos tempos: 0h; 15 min; 30 min e 1h. Para cada alíquota foram retirados cerca de 5 mL da solução, centrifugada durante 5 minutos, sendo 2 mL da solução centrifugada direcionadas para a análise no UV-vis e os 3 mL restantes foram devolvidos ao erlenmeyer acrescidos com mais 2 mL de água.

Resultados e Discussão

3.1 Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares

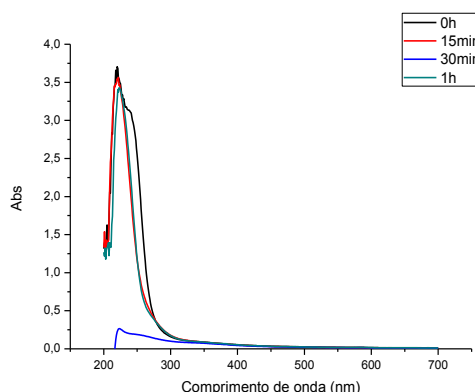
As caracterizações por MEV-EDS confirmaram a presença de prata nos HDL sintetizados. Partindo da ideia da prata incorporada aos HDL, ensaios de adsorção foram realizados com os HDL na presença e ausência de prata.

3.2 Adsorção de L-cisteína em solução de NaOH 0,01 mol L^{-1} por HDL.

A solução de L-cisteína foi preparada utilizando uma solução de NaOH para promover a solubilização total do aminoácido. Então foram realizadas cinéticas

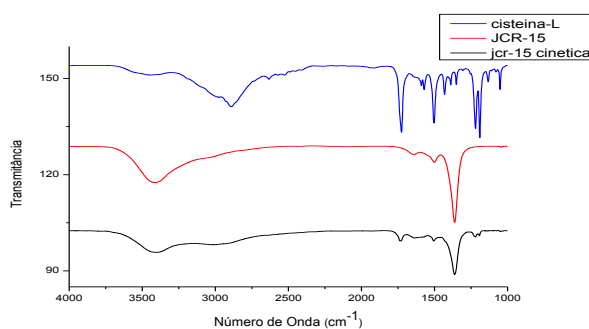
utilizando um HDL puro e um HDL com a presença de prata. A Figura 1 a seguir mostra a redução da banda da L-cisteína utilizando o HDL puro.

Figura 1. Redução da banda de absorção da L-cisteína utilizando o HDL JCR-15.



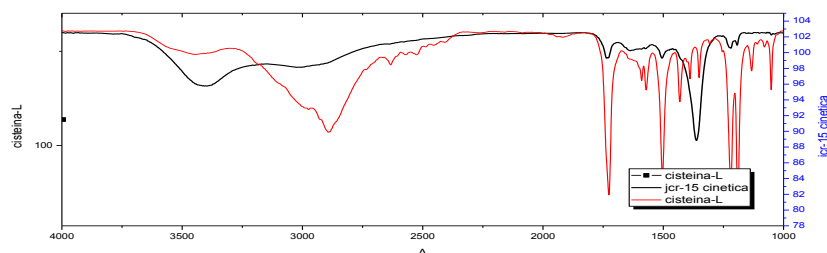
Observando o gráfico é possível ver uma diminuição da banda em relação ao tempo inicial, o que pode indicar que o HDL teve interação com o aminoácido. Após a cinética, foi realizada uma análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, onde foram feitas análises para o HDL, L-cisteína e da possível interação sólido HDL-cisteína (Figura 2).

Figura 2. Espectros no Infravermelho da L-cisteína, HDL e HDL/cisteína



Ao realizar o infravermelho pode-se observar os picos de cada composto, se sobreposmos os gráficos do pico da Cisteína e HDL/Cisteína, veremos que os picos característicos da Cisteína se misturaram com os do HDL, podendo indicar uma interação entre eles (Figura 3).

Figura 3. Sobreposição dos picos da L-cisteína, e HDL/Cisteína.



Os resultados contendo HDL impregnado com prata foram semelhantes quando comparados ao HDL puro.

Considerações Finais

A partir das análises realizadas, e com o auxílio das técnicas de UV-vis e Infravermelho, foi possível observar que os HDL sintetizados tiveram interação com a L-Cisteína. Os resultados abrem perspectivas para o uso do HDL como biosensores, incluindo futuros testes no monitoramento de glicose, amônia, etanol entre outras moléculas.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás pelo Programa de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-UEG), PIVIC/UEG, Pró-Programas PrP/UEG.

Referências

- CUNHA, V.R.R.; Ferreira, C.M.A.; Constantino, V.L.R. Hidróxidos duplos lamelares: Nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, 33: 159-171, 2009
- KHAN, A.; RAGAVAN, A.; FONG, B.; MARKLAND, C.; O'BRIEN, M.; DUNBAR, T.G.; WILLIAMS, G.R.; O'HARE, D. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. **Industrial Engineering Chemical Research**, 48: 10196-10205, 2009.
- LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, 29: 1318-1325, 2006.
- WANG, G., HE, X., WANG, L., GU, A., HUANG, Y., FANG, B., GENG, ZHANG, X. 2013. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. **Microchimica Acta**, 180:161-186, 2013.
- WANG, J. Electrochemical glucose biosensors. **Chemical Review**, 108: 814-825, 2008.
- YOGESWARAN, U.; CHEN, S.M. A review on the electrochemical sensors and biosensors composed of nanowires as sensing material. **Sensors**, 8: 290-313, 2008.