

SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO UTILIZANDO GELATINA TIPO A E B

Pedro Gasparine Dubiela (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Luana Zulli Silva
(PIBIC/CNPq/FA/UEM), Marcos R. Mauricio (Co orientador), Adley Forti
Rubira (Orientador), e-mail: afrubira@uem.br

Universidade Estadual de Maringá /Departamento de Química /Maringá, PR.

Química/ Físico-Química.

Palavras-chave: gelatina, nanopartículas, ouro.

Resumo

Neste trabalho foi realizada a síntese de nanopartículas de ouro-NPAus, explorando as gelatinas tipo A e B em três concentrações. A formação das NPsAu foi elucidada por meio da análise de UV-Vis monitorando a banda de ressonância plasmônica característica das NPsAu. As imagens de TEM demonstraram que as concentrações de 3,0 e 6,0% m/v de gelatina tipo B e A respectivamente, foram as melhores condições para controle do tamanho e forma geométrica das nanopartículas sintetizadas.

O poder catalítico das NPsAu nas melhores condições de síntese foi avaliado na reação de redução do 4-nitrofenol para 4-aminofenol. O processo de redução foi analisado aplicando o modelo de pseudo-1º-ordem demonstrando que a presença de gelatina não interfere no poder catalítico das NPsAu.

Introdução

Atualmente há alguns trabalhos explorando polímeros naturais tais como quitosana, amido, gelatina, e alginato como eficazes agentes redutores do ácido cloroaurico (HAuCl_4) na síntese “verde” das nanopartículas de ouro - NPsAu. A gelatina se encontra disponível em duas formas que variam em peso molecular e nas especificidades de substrato diferentes. A gelatina tipo A é extraída por via ácida com uma rápida quebra do colágeno da pele suína enquanto a gelatina tipo B é extraída por meio do pré-tratamento alcalino e desnaturação térmica do colágeno da pele bovina para proporcionar melhor rendimento.^{1,2}

Neste trabalho avaliamos o emprego da gelatina tipo A e B para síntese de NPsAu pelo método da auto redução analisando a dependência da variação de concentração de gelatina em relação ao tamanho e forma das NPsAu. A aplicação das NPsAu sintetizadas foi avaliada no processo de catálise do 4-nitrofenol para 4-aminofenol avaliando o efeito da gelatina sobre o poder catalítico das nanopartículas sintetizadas.

Materiais e métodos

Para o processo de síntese das NPsAu, 1,0 mL da solução estoque de ácido cloroáurico (HAuCl_4) 6,75 mM foi adicionada sobre 2,65 mL de solução de gelatina A ou B, nas concentrações de 1,5, 3,0 e 6,0% m/v sob aquecimento de 80 °C. A formação das NPsAu foi acompanhada por meio da análise de UV-Vis monitorando a banda de ressonância plasmônica, SPR. A morfologia das nanopartículas foi avaliada por meio da técnica de Microscopia de Transmissão Eletrônica - TEM.

A análise do poder catalítico das NPsAu foi verificado explorando a reação de redução do 4-nitrofenol, 4-NF, para 4-aminofenol, 4-AF. Nesta etapa uma solução de 4-NF de concentração 0,2 mM foi colocada em contato com uma solução previamente preparada de NaBH_4 0,035 M, juntamente com a solução coloidal de ouro. A concentração de NPsAu utilizada no processo foi de 0,04 mg/mL. O processo de catálise foi acompanhado por meio de análise UV-Vis monitorando o comprimento de onda máximo do 4-NF em 400 nm e com o auxílio de uma curva de calibração foi verificado a quantidade de 4-NF convertido em função do tempo.

Resultados e Discussão

A formação das NPsAu foi acompanhada pela análise da banda SPR intensa originada na região entre 400-700 nm. Esta banda fornece importantes informações sobre as nanopartículas uma vez que é sensível ao tamanho e morfologia das NPsAu. A Figura 1 apresenta os espectros obtidos para as NPsAu sintetizadas empregando as duas gelatinas em diferentes concentrações. Analisando a Figura 1(a) é observado que a banda SPR das NPsAu geradas com a gelatina A apresentam um deslocamento na região entre 534-539 nm em função da concentração de gelatina. Esse deslocamento é evidenciado visualmente pela coloração das soluções coloidais, onde as soluções com absorção em 538 e 539 nm, atribuídas as concentrações 1,5 e 3,0 % respectivamente, apresentam tonalidade azulada enquanto a banda em 534 nm, referente à concentração de 6,0%, confere uma tonalidade vinho intensa para a solução coloidal. A Figura 1(b) apresenta os espectros para as soluções coloidais geradas com a gelatina tipo B. Neste caso é observada que a banda SPR se encontra centrada em 532 nm em todas as condições de concentração avaliada de gelatina tipo B. Um ponto a ser observado neste caso é o maior alargamento da banda SPR para as concentrações de 1,5% e 6,0%, sugerindo maior heterogeneidade das nanopartículas sintetizadas. Efeito similar pode ser evidenciado para a gelatina A na concentração de 1,5%.

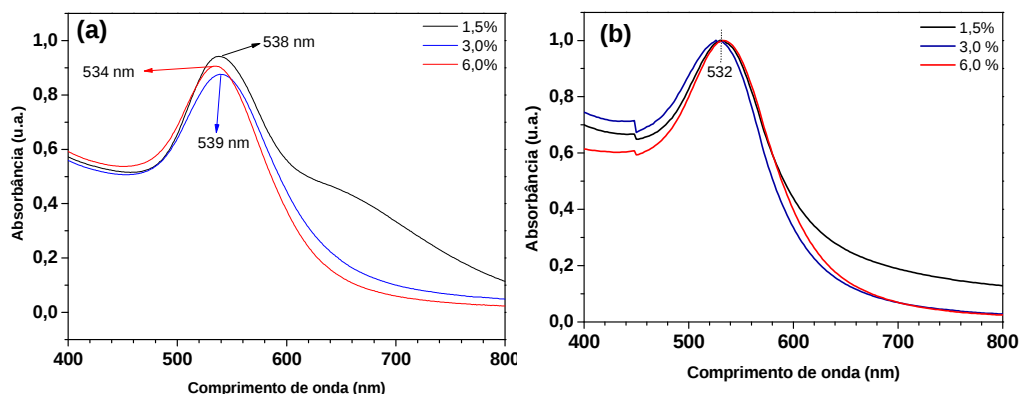


Figura 2 – Espectro de UV-Vis para: (a) NPsAu sintetizadas com a gelatina A e (b) NPsAu sintetizadas com a gelatina B ambas nas diferentes concentrações de 1,5%, 3,0%; e 6,0% respectivamente.

O efeito da concentração de gelatina em relação à morfologia das NPsAu foi analisado por meio de imagens de TEM, Figura 2. As imagens da série (a) correspondem as NPsAu obtidas com a gelatina tipo A e a série (b) correspondem as NPsAu geradas com a gelatina tipo B nas diferentes concentrações, 1,5, 3,0 e 6,0% respectivamente. Analisando as imagens é possível observar que as NPsAu obtidas com a gelatina tipo A se apresentam mais dispersas em relação as nanopartículas geradas com a gelatina tipo B, que se apresentam na forma de aglomerados presas a estrutura do biopolímero. Ainda com relação à gelatina A é evidente o efeito da concentração da gelatina em relação a morfologia das NPsAu. Neste caso é possível evidenciar que o aumento da concentração de gelatina favorece nanopartículas menores e homogêneas em relação ao tamanho e formato esférico. Este efeito corrobora com o deslocamento da banda SPR observado na Figura 1(a). Para as NPsAu geradas com a gelatina tipo B não é evidenciado o efeito da concentração em relação ao tamanho e formato das nanopartículas devido a aglomeração das nanopartículas com a estrutura da gelatina. Este efeito também corrobora com o observado no espectro UV-Vis da Figura 1(b), uma vez que em todas as concentrações é observada a banda SPR no mesmo comprimento de onda e o alargamento da banda sugere a formação destes aglomerados.

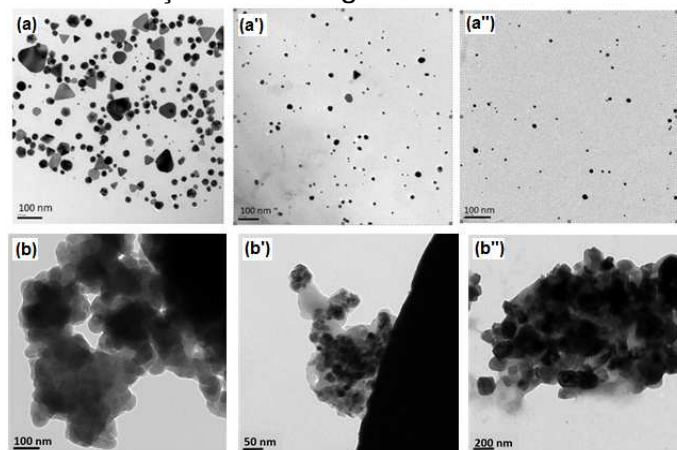


Figura 2 – Imagens de TEM para as NPsAu obtidas em diferentes concentrações de gelatina tipo A, sendo: (a) 1,5%, (a') 3,0%, (a'') 6,0% e gelatina tipo B, sendo: (b) 1,5%, (b') 3,0%, (b'') 6,0%.

Com base nos espectros de UV-Vis e nas imagens de TEM foi observado que as melhores condições de síntese para as NPsAu foi a concentração de 6,0% para a gelatina tipo A e 3,0% para a gelatina tipo B, sendo estas duas condições avaliadas em relação a catálise do 4-NF, Figura 3. O processo de catálise foi analisado com base no modelo de pseudo-1º-ordem e o ajuste linear gerou a constante de velocidade $k = 0,005 \text{ s}^{-1}$ para o processo envolvendo a gelatina A e $k = 0,010 \text{ s}^{-1}$ para a catálise das NPsAu geradas com a gelatina B indicando que as NPsAu permanecem ativas mesmo na presença da gelatina como estabilizante.

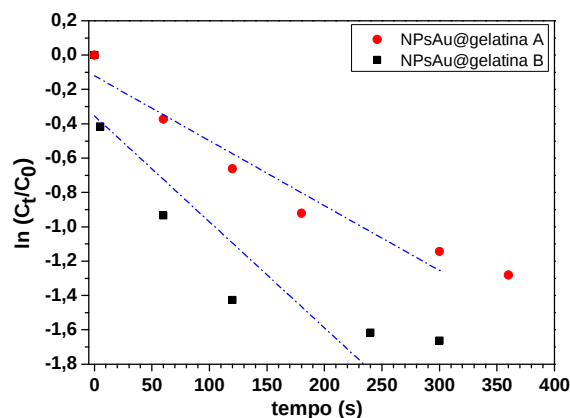


Figura 3– Gráfico $\ln(C_t/C_0)$ versus tempo para o processo de redução do 4-NF na presença das NPsAu sintetizadas e estabilizadas com gelatina A e B.

Conclusões

A utilização das gelatinas tipo A ou B foram efetivas para o processo de redução do sal de ouro e obtenção das nanopartículas metálicas, sendo observado que o fator concentração tem maior interferência para a gelatina A. A aplicação das NPsAu no processo de catálise de 4-NF demonstrou que as nanopartículas permanecem ativas mesmo com a formação de aglomerados e a presença de gelatina sobre as NPsAu.

Agradecimentos

À bolsa concedida pelo CNPq, à UEM/COMCAP e a Fundação Araucária.

Referências

- ¹NOSSIER, A. I. et al. **Gelatin-modified gold nanoparticles for direct detection of urinary total gelatinase activity: Diagnostic value in bladder cancer**. Talanta, v. 161, p. 511-519, Dec 2016.
- ²MAHOR, A. et al. **Development, in-vitro and in-vivo characterization of gelatin nanoparticles for delivery of an anti-inflammatory drug**. Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 36, p. 55-61, Dec 2016.