

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO E TIPO DE GELATINA NO PROCESSO DE SÍNTESE E ESTABILIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO

Pedro G. Dubiela^{1*}, Luana Z. Silva¹, Marcos R. Mauricio², Adley F. Rubira³

1. Estudante da Universidade Estadual de Maringá (UEM)

2. Professor do DQI/UEM – Departamento de Química /Co-orientador

3. Professor do PQU/UEM - Programa de Pós Graduação em Química/ Orientador

Resumo

Neste trabalho realizou-se a síntese de nanopartículas de ouro (NPsAu) utilizando diferentes concentrações de gelatinas tipo A e tipo B como agentes redutores. O principal objetivo era avaliar o efeito da variação da concentração e tipo de gelatina com relação a forma e o tamanho das nanopartículas obtidas. A caracterização do material obtido foi feita por meio de análises de Uv-vis e a morfologia foi analisada por meio de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM). Para a gelatina tipo A foi observado que o aumento da concentração de gelatina tem influência direta no tamanho e morfologia das NPsAu. Para a gelatina tipo B o fator concentração tem maior influência em relação a dispersão e ao tamanho médio das NPsAu sintetizadas, sendo observado que com concentração de 3,0% de gelatina tipo B foi gerado as nanopartículas com menor tamanho médio.

Em relação a estabilidade, para ambas as gelatinas foram obtidas soluções coloidais estáveis em uma ampla faixa de pH, sendo este efeito verificado por meio das análises do potencial Zeta. Os resultados obtidos demonstram a elevada capacidade da gelatina em atuar como eficiente agente redutor e estabilizante de nanopartículas metálicas e permite explorar aplicações diretas das soluções coloidais em diversas áreas.

Palavras-chave: autorredução; metais; nanomateriais.

Apoio financeiro: CNPq

Trabalho selecionado para a JNIC: Universidade Estadual de Maringá -UEM

Introdução

O crescente avanço nos estudos com nanopartículas metálicas tem proporcionado a descoberta de inúmeras aplicações que podem colaborar com a vida do homem, em especial as nanopartículas de ouro, que devido à suas propriedades físico-químicas, podem ser empregadas como, sensores colorimétricos, carreadores de fármacos, análises clínicas, aplicações biomédicas e em processos de catálise.^{1;2;3}

As propriedades físico-químicas das NPsAu provém de um efeito denominado Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR), que está intimamente relacionado à morfologia delas, por isso a síntese das NPsAu requer um controle rigoroso sob seu tamanho, formato e estado de agregação.¹

Existem uma variedade de métodos de síntese de NPsAu que utilizam diferentes agentes para reduzir o sal de ouro, no entanto o processo de autorredução é pouco explorado. A gelatina que é um biopolímero natural destaca-se como potencial redutor e estabilizador na síntese de nanopartículas metálicas, devido a presença de grupos aminos e carboxilos, além de apresentar biocompatibilidade, relativo baixo custo e ser biodegradável. Outra vantagem no uso da gelatina como agente redutor e estabilizador, se deve a não geração de substâncias nocivas, permitindo futuras aplicações em sistemas biológicos por exemplo.²

Neste trabalho exploramos o uso das gelatinas tipo A (origem suína) e B (origem bovina) na síntese de nanopartículas de ouro (NPsAu), sendo avaliado o efeito da concentração de gelatina em relação ao tamanho e formato destas NPs sintetizadas.

Metodologia

Para realizar a síntese das NPsAu, 1,0 mL da solução de ácido cloroáurico (HAuCl₄) 6,75 mM foi adicionada sobre 2,65 mL de soluções de gelatina tipo A ou tipo B, nas concentrações de 1,5, 3,0 e 6,0% m/v sob aquecimento de 80 °C, e sistema estático durante 2 horas. A formação das NPsAu foi avaliada por meio de 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 e o tamanho médio das NPsAu foi obtida por meio da contagem manual utilizando o software SizeMeter.

As melhores condições para se obter o controle do tamanho e formato das NPsAu foram utilizadas na determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ).⁴ A estabilidade coloidal foi avaliada analisando o potencial zeta das NPsAu em função da variação de pH à temperatura de 35 °C.

Resultados e Discussão

O processo de síntese utilizando as gelatinas em diferentes concentrações foi monitorada por UV-Vis, Figura 1. Analisando a Figura 1(a) referente a síntese empregando a gelatina tipo A, nota-se que para as NPs a 1,5% há um alargamento do espectro SPR, o que sugere uma relativa heterogeneidade quanto ao formato das nanopartículas, e a medida que se aumenta a concentração de gelatina há um deslocamento e estreitamento do pico SPR, sugerindo melhor homogeneidade quanto a forma e tamanho destas NPs. Com a gelatina tipo B,

Figura 1(b), é observado que o pico SPR não apresenta deslocamento significativo em seu comprimento de onda em função da concentração de gelatina. Neste caso é observado um significativo alargamento da banda para as concentrações 1,5% e 6,0%, sugerindo maior heterogeneidades das NPsAu sintetizadas nestas concentrações.

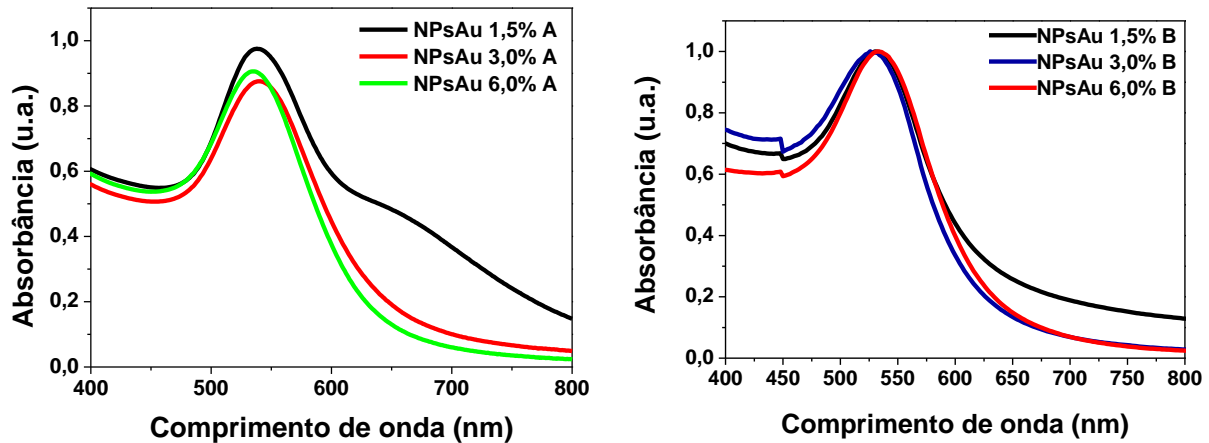


Figura 1. UV-Vis das NPsAu sintetizadas em concentrações diferentes de gelatina sendo: (a) Tipo A e (b) Tipo B.

A morfologia das NPsAu foi verificada por imagens de TEM, Figura 2. Analisando a Figura 2 (a, a' e a'') para a gelatina tipo A, as evidências observadas no UV-Vis são confirmadas, sendo que para as concentrações de gelatina 1,5% e 3,0% imagem (a) e (a') são observadas nanopartículas com diferentes formatos e tamanhos. Para a amostra (a'') onde foi utilizada de concentração 6,0% de gelatina, as NPsAu apresentam tanto tamanho quanto formato homogêneo, indicando ser a concentração ideal para controle da homogeneidade da amostra. No caso da gelatina tipo B, imagens (b, b' e b''), fato semelhante ao obtido com a gelatina A é observado para a condição de 3,0% de gelatina tipo B, onde é observado que as NPsAu apresentam formato e tamanho homogêneo e boa dispersão, enquanto que, para as condições de 1,5% e 6,0% é observado as NPsAu aglomeradas e de maior tamanho, com elevada heterogeneidade. A análise das imagens de TEM juntamente com os resultados de UV-Vis indicam as melhores condições de síntese para cada gelatina.

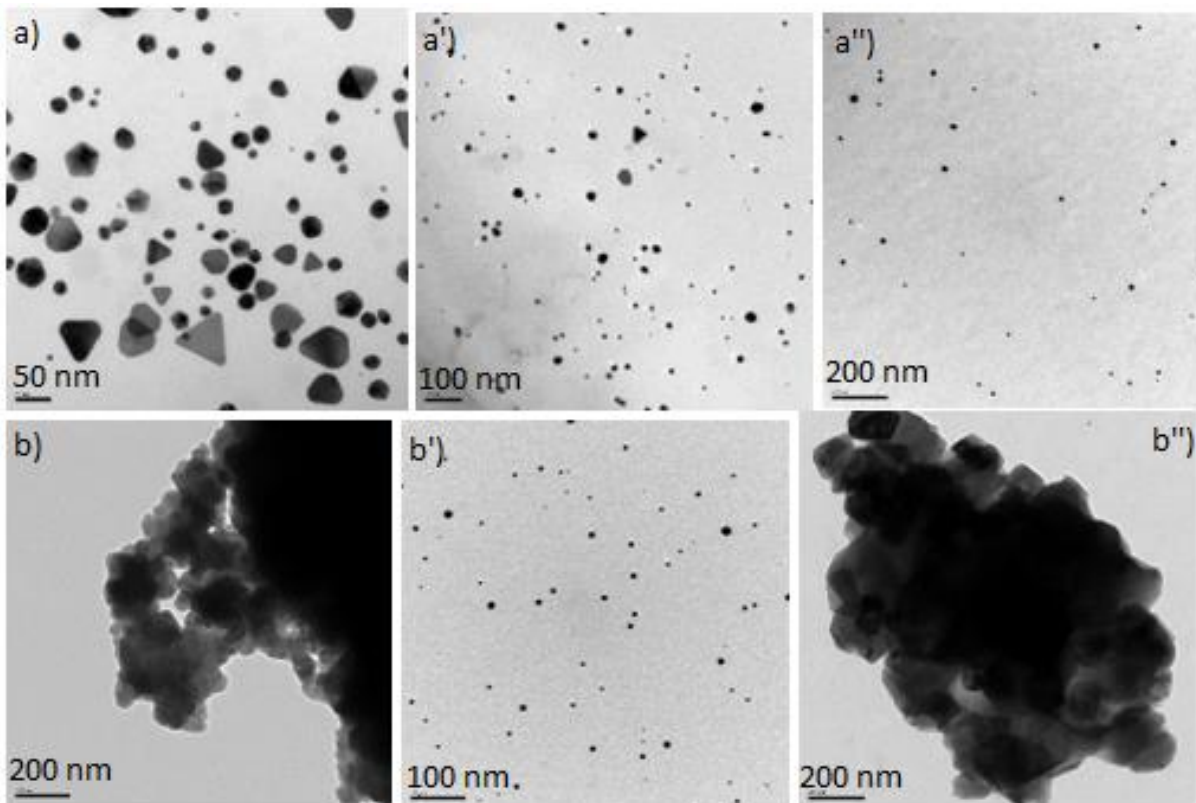


Figura 2. Imagens de TEM das NPs tipo: A, a) 1,5%; a') 3,0% e a'')6,0% e tipo :B, b) 1,5%; b')3,0% e b'') 6,0%.

Utilizando as duas melhores condições de síntese foi determinado a absorvidade molar, ϵ , das soluções coloidais de acordo com a correlação linear da lei de Lambert-Beer. O valor foi obtido com relação ao

tamanho das NPsAu sintetizadas e a concentração real da solução coloidal, conforme referência de Xiong, L “et al” (2007). A Figura 3 apresenta os valores obtidos. Analisando os valores de ϵ é observado que a ordem de grandeza é similar a de corantes orgânicos, fator que confere elevada coloração para as soluções mesmo quando em baixas concentrações de NPsAu.

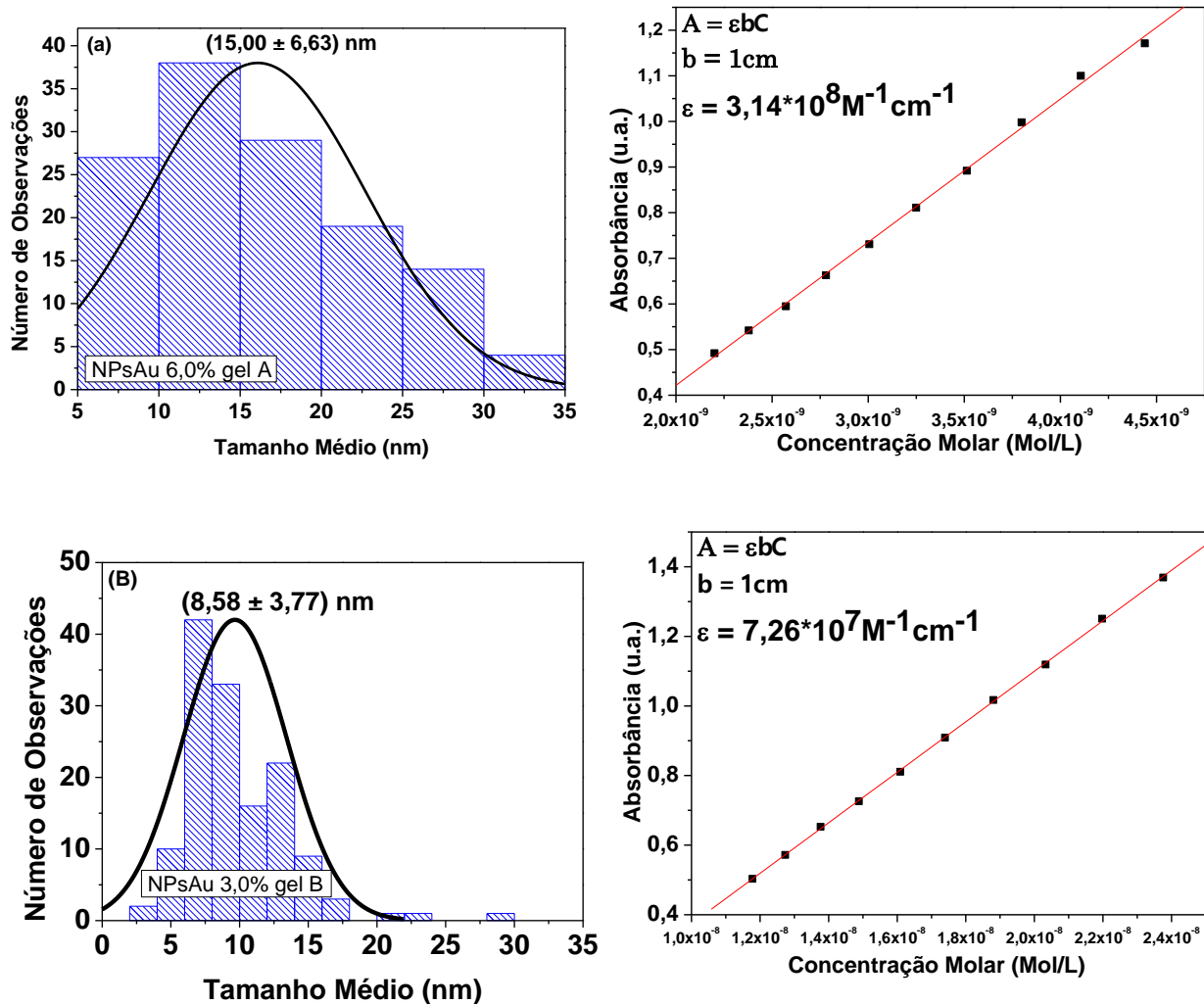


Figura 3. (a) Distribuição de tamanho das NPsAu na condição de 6,0% de gelatina tipo A e determinação da absorvidade molar e (b) Distribuição de tamanho das NPsAu na condição de 3,0% de gelatina tipo B e determinação da absorvidade molar.

Outra característica que podemos observar é que o valor de ϵ se altera com o tamanho da nanopartícula, sendo que NPsAu maiores apresentam absorvidade maiores comparadas as NPsAu de menor tamanho, como observado neste caso em relação a diferença de tamanho entre as NPsAu obtidas com a gelatina tipo A e tipo B. Os valores de ϵ obtidos foram comparados ao trabalho de Xiong, L “et al” (2007) em relação as nanopartículas de tamanhos próximos aos sintetizados neste trabalho, Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro médio e coeficiente de absorvidade molar obtidos neste trabalho, e obtidos por Xiong, L “et al” (2007) (*).⁴

Agente Redutor	Diâmetro Médio (nm)	Coef. Absorvidade (ϵ) $M^{-1}cm^{-1}$
NPsAu-3,0%B (este trabalho)	8,58	$7,26 \cdot 10^7$
NPsAu-Oleilamina*	8,76	$8,79 \cdot 10^7$
NPsAu-6,0%A (este trabalho)	15,00	$3,14 \cdot 10^8$
NPsAu-Citrato de sódio*	20,60	$8,78 \cdot 10^8$

*Xiong, L “et al” (2007).⁴

Comparando os valores de ϵ com os reportados para outras condições de síntese é observado que os valores são muito próximos, indicando que o estabilizante presente junto as NPsAu possui pouca interferência sobre a absorvidade molar das nanopartículas e o maior efeito observado é relacionado ao tamanho das NPsAu.

A Figura 5 apresenta os resultados da estabilidade das soluções coloidais em função da variação de pH do meio. A análise foi realizada sob temperatura constante de 35 °C e o pH foi ajustado utilizando soluções de HCl ou NaOH. Analisando as soluções de gelatina tipo A e B e as soluções coloidais, é observado comportamento similar em relação a variação do potencial Zeta com relação a mudança de pH, sendo este

efeito relacionado a ionização dos grupos principais da estrutura da gelatina, como os grupamentos amina e carboxílicos.

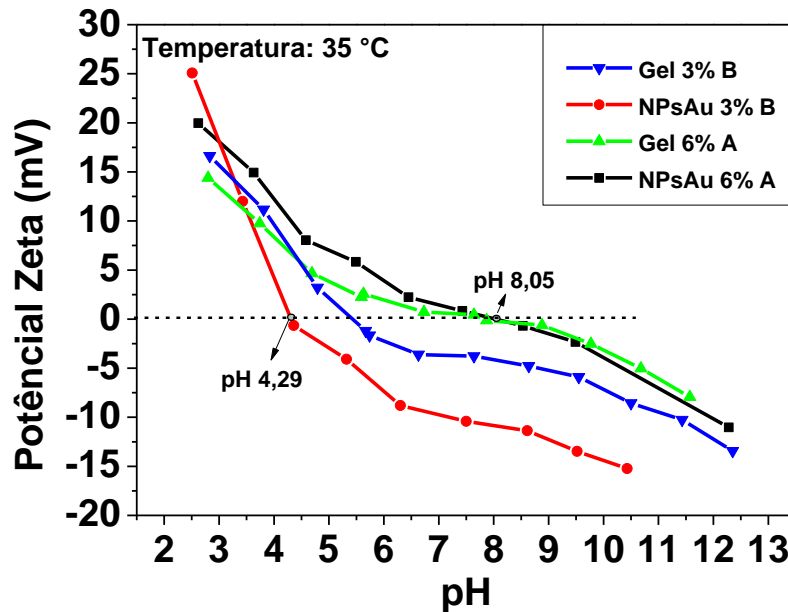


Figura 5. Variação do potencial zeta em função do pH para as gelatinas tipo A e B e das soluções coloidais nas respectivas concentrações de 6,0% de gelatina tipo A e 3,0% de gelatina tipo B.

Apesar do comportamento similar é observado que o ponto isoelétrico da solução coloidal obtida com a gelatina tipo B apresenta uma elevada variação em relação a solução de gelatina pura, podendo este efeito ser relacionado as NPsAu estarem complexadas com os grupos ativos da gelatina. Para a solução coloidal gerada com a gelatina tipo A não é evidenciado diferença no comportamento do potencial zeta, fato que pode ser atribuído à maior concentração de gelatina empregada na síntese.

Conclusões

A eficácia na síntese das NPs, demonstrou o alto poder redutor das gelatinas A e B para o sal de ouro, sendo que o fator para a estabilização e controle de tamanho das NPs depende da concentração utilizada na síntese.

Para a gelatina tipo A o aumento da concentração favorece a formação de NPs menores, totalmente dispersas e com morfologia esféricas e homogêneas. No caso das NPsAu sintetizadas com gelatina tipo B, as mesmas apresentam praticamente o mesmo SPR em função da concentração, no entanto, com relação ao fator de dispersão e morfologia das nanopartículas, a condição de 3,0% de concentração de gelatina tipo B gerou o melhor resultado.

Analisando as duas melhores amostras, pode-se concluir, em comparação com a literatura, que o agente redutor do sal de ouro não possui relevância na magnitude do coeficiente de absorvidade molar das NPs, sendo o fator tamanho o maior interferente na absorvidade molar. Por fim, o estudo do potencial Zeta em função da variação do pH demonstrou que as NPsAu sintetizadas na condição de 6,0% de gelatina tipo A apresentam ponto isoelétrico superior às NPsAu com 3,0% de gelatina tipo B.

Referências bibliográficas

- 1 DONDAPATI, S. K. et al. Label-free Biosensing Based on Single Gold Nanostars as Plasmonic Transducers. **Acs Nano**, v. 4, n. 11, p. 6318-6322, Nov 2010.
- 2 SUARASAN, S. et al. One-pot, green synthesis of gold nanoparticles by gelatin and investigation of their biological effects on Osteoblast cells. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 132, p. 122-131, Aug 2015.
- 3 ZHANG, Y. et al. Colorimetric sensor for cysteine in human urine based on novel gold nanoparticles. **Talanta**, v. 161, p. 520-527, Dec 2016.
- 4 XIONG, L. et al. Extinction coefficient of gold nanoparticles with differentsizes and different capping ligands. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 58, p. 3-7, Jul 2007.