Estudo da viscosidade absoluta de soluções aquosas de F127 e sua influência no diâmetro hidrodinâmico de nanocompósitos AuNP-F127

Aline B. S. Santos (IC)^{1*}, Deizilene S. B. Gomes (PG)^{1,2}, Maria A. G. Soler (PQ)¹
santos.alinebeatriz@gmail.com

¹Universidade de Brasília, Laboratório de Nanofilmes e Nano Dispositivos, Instituto de Física, Brasília-DF, Brasil.

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Rondônia, Ji-Paraná-RO, Brasil.

Palavras-chave: nanopartículas de ouro, Pluronic F127, diâmetro hidrodinâmico, viscosidade, nanocompósito.

Introdução

O uso de nanomateriais se mostra cada vez mais importante, por causa de suas diversas aplicações no campo medicinal, na agricultura, meio ambiente, e na eletrônica. Tudo isso é possível devido às suas propriedades diferenciadas, tais como térmicas, eletrônicas, ópticas, magnéticas dentre outras. As nanopartículas de ouro estudadas, apresentam um baixo custo na sua produção, podem ser amplamente empregadas no campo medicinal, por não apresentarem caráter tóxico. Não necessitam de elevadas temperaturas, ou de adição de catalisadores na sua produção. A síntese é feita apenas com copolímero tribloco Pluronic F127, e o ácido cloroáurico tri-hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); gerando um produto ambientalmente amigável, estável e limpo¹. O presente trabalho apresenta-se como alternativa simples e eficaz para interpretação dos dados de espalhamento dinâmico de luz de nanopartículas de ouro sintetizadas com Pluronic F127 em temperatura ambiente evitando-se a necessidade de alteração do nanocompósito com diluições.

Metodologia

Os reagentes utilizados neste trabalho, fornecidos pela Sigma-Aldrich (Brasil) e usados sem purificação adicional foram: o copolímero tribloco Pluronic F127 ($12.600 \text{ g.mol}^{-1}$) e o ácido cloroáurico tri-hidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $393,83 \text{ g.mol}^{-1}$). As soluções de F127 ($0,1$ a 10 mmol.L^{-1}), e a de HAuCl_4 (2 mmol.L^{-1}) foram preparadas com água ultra-pura de resistividade de $18 \text{ M}\Omega\text{.cm}$ fornecida por um purificador Millipore (Mili-Q). Para o estudo da viscosidade absoluta das soluções de F127 o tempo de escoamento de cada solução e do líquido padrão (água), foi medido em um viscosímetro de Ostwald a 25°C , utilizando um cronômetro. Após medição, obteve-se o tempo médio para cada concentração, e determinou-se a densidade de cada solução polimérica e da água utilizando a massa de um volume fixo (1mL). Com os dados de tempo de escoamento (t_{F127} e $t_{\text{água}}$) e densidade (ρ_{F127} e $\rho_{\text{água}}$) das soluções de F127 e da água (líquido padrão), a viscosidade absoluta (μ_{abs}), em unidades de cP, pode ser determinada pela equação (1)²: $\mu_{\text{abs}} = \mu_{\text{água}} (t_{\text{F127}} \rho_{\text{F127}}) / t_{\text{água}} \rho_{\text{água}} (1)$.

Para a síntese dos nanocomplexos AuNP-F127 foi adotado o protocolo de Sakai et al³ onde mistura-se soluções de F127 (variando concentração) e HAuCl_4 (fixa 2 mmol.L^{-1}) numa proporção em volume de 10:1 (F127: HAuCl_4) mantidas em repouso sob luz e temperatura ambiente (23°C) até a formação das nanopartículas de ouro por até 4 horas. Os valores de diâmetro hidrodinâmico (D_H) dos nanocomplexos AuNP-F127 foram medidos utilizando um equipamento Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments) com análise da radiação espalhada sob ângulo de 173° a 25°C .

Resultados e Discussão

Nanopartículas de ouro foram sintetizadas em várias concentrações de F127 pelo método Sakai et al³. Ao caracterizar os nanocomplexos AuNP-F127 por espalhamento dinâmico de luz um abrupto aumento foi observado nos valores do D_H , que para

nanocomplexos sintetizados com 10 mmol.L^{-1} de F127 ultrapassou 300 nm , como mostra a Fig 1 (b). Então, a viscosidade absoluta (μ_{abs}) das soluções de F127 foi determinada pela equação 1 e um crescimento exponencial foi observado com o aumento da concentração de F127 (Fig. 1 (a)). Esse comportamento é causado pela resistência interna das soluções de F127 ao escoar pelo capilar proporcionados pelo aumento da quantidade de polímero em solução. Ao utilizarmos esse valor de viscosidade no software da Malvern as medidas de D_H foram corrigidas e o resultado encontrado está apresentado na Fig. 1 (c).

Fig. 1. Viscosidade absoluta das soluções de F127 em função da concentração de polímero a 25°C . Diâmetro hidrodinâmico dos nanocomplexos em função da concentração de F127: (a) sem diluição utilizando a viscosidade da água e em (b) utilizando a viscosidade do meio obtida em (a).

Desta forma, os valores de D_H dos nanocompósitos são mais reais confirmando o resultado obtido na Fig 1. Essa alteração nos valores de D_H ocorreu devido a relação inversa entre a viscosidade do meio e o D_H dada pela equação de Einstein-Stokes⁴.

Conclusões

Os dados de viscosidade das soluções de F127 foram utilizados para corrigir a discrepância encontrada nos dados de D_H dos nanocomplexos AuNP-F127 ($\sim 300 \text{ nm}$ para $\text{F127} > 8 \text{ nm}$). Com esta correção os novos valores encontrados para D_H permanecem próximos de 50 nm quando o regime micelar é atingido mantendo praticamente constante. Isto sugere que micelas de F127 ($D_H \sim 40 \text{ nm}$) aumentam de tamanho para acomodar as AuNP's. Dados apresentados na literatura (2 mmol.L^{-1} de F127) após diluição deste sistema em água apresentam $D_H \sim 42 \text{ nm}$ ⁵. Desta forma, este trabalho permite uma interpretação mais autêntica do nanocomplexo polimérico AuNP-F127 abrangendo em uma ampla faixa de concentrações de polímero.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq, a CAPES, a FAPERQ, e aos técnicos e professores do Lab. de Ens. de Físico-Química do IQ-UnB.

Referências

- ¹T. Sakai, P. Alexandridis, Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature, *Langmuir*. 20 (2004) 8426–8430
- ² CRC Handbook of Chemistry and Physics; 58th Edition, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio; Editor: Robert C. Weast; 1977-1978.
- ³T. Sakai, P. Alexandridis, Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambiente conditions, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 7766–7777.
- ⁴Berne, J. B. & Pecora, R. Dynamics Light Scattering. (DOVER SCIENCE, 2000).
- ⁵Simon, T., Boca, S. C. & Astilean, S. Pluronic-Nanogold hybrids: Synthesis and tagging with photosensitizing molecules. *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 97 (2012), 77–83.