

Introdução

No decorrer dos últimos anos houve um acréscimo no estudo da química de superfície de sistemas mesoporosos, visando conjugações com diferentes moléculas (polímeros, peptídeos, etc). A síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa pelo método de Stöber é bem conhecida, porém várias funcionalizações em suas superfícies, a partir de diferentes silanos, são possíveis. A funcionalização com grupos amina superficiais é interessante pois a mesma pode ser explorada por reações de amidação com moléculas que contenham ácidos carboxílicos. Um dos métodos mais usados para amidação é com o uso das carbodiimidas, como por exemplo o cloridrato de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC). O processo de conjugação com PEG é utilizado para aumentar a estabilidade coloidal e biodistribuição, com diminuição de toxicidade e interações não específicas de biomoléculas na superfície das nanopartículas. O estudo dessa conjugação visa a futura produção de sistemas multifuncionais aplicados na área de drug-delivery.

Experimental

1-) Síntese e funcionalização das nanopartículas de sílica mesoporosa:

Para a síntese das nanopartículas foi utilizado etanol como co-solvente, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como *soft-template*, que é utilizado para modular os poros. Foram usados 2 precursores de silícios: tetraetilortosilicato (TEOS) e trimetilfenilsilano (TMFS) que, por interações hidrofóbicas com a cadeia apolar do CTAB, é direcionado para dentro dos poros. A reação foi feita a 60°C durante duas horas e o sistema foi deixado em refluxo para evitar perdas do co-solvente. Após a síntese as partículas foram lavadas com etanol e secas a 60°C.

Para a funcionalização das nanopartículas foram utilizadas diferentes quantidades de aminopropiltrietoxissilano (APTES), na tabela 1 encontram-se as condições de funcionalização. As reações foram feitas por 2h a 60°C com as partículas suspensas em etanol

Tabela 2: Parâmetros utilizados para estudo da estabilidade das suspensões:

| Amostra | NP | NF5 | NF10 | NF25 |
|------------------------|----|------|-------|-------|
| %-mol (de Si) de APTES | - | 5,0% | 10,0% | 25,0% |

2-) Conjugação das nanopartículas mesoporosas funcionalizadas com

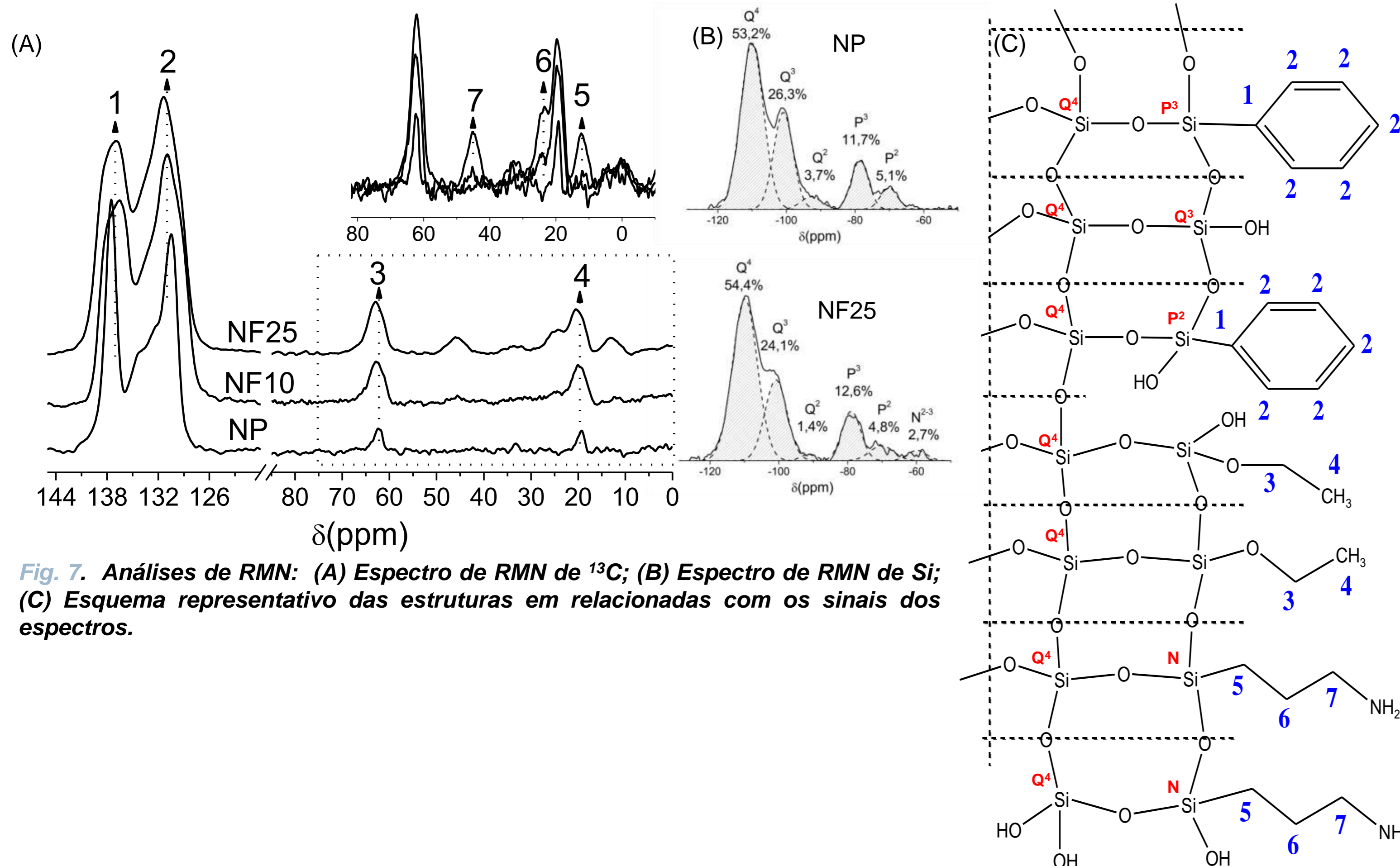
A amostra NF25 foi utilizada para a reação de conjugação com o PEG. Na tabela 2 encontram-se as condições das reações de conjugação. As reações foram feitas a temperatura ambiente por 24h.

| Amostra | NF25PEG25 | NF25PEG50 |
|--------------|-----------|-----------|
| NF25 /mg | 100 | 100 |
| PEG-COOH /mg | 25 | 50 |
| EDC / mg | 39 | 78 |

Resultados

Síntese e funcionalização das nanopartículas de sílica mesoporosa:

Ressonância Magnética Nuclear



Resultados

Adsorção – Dessorção de N₂

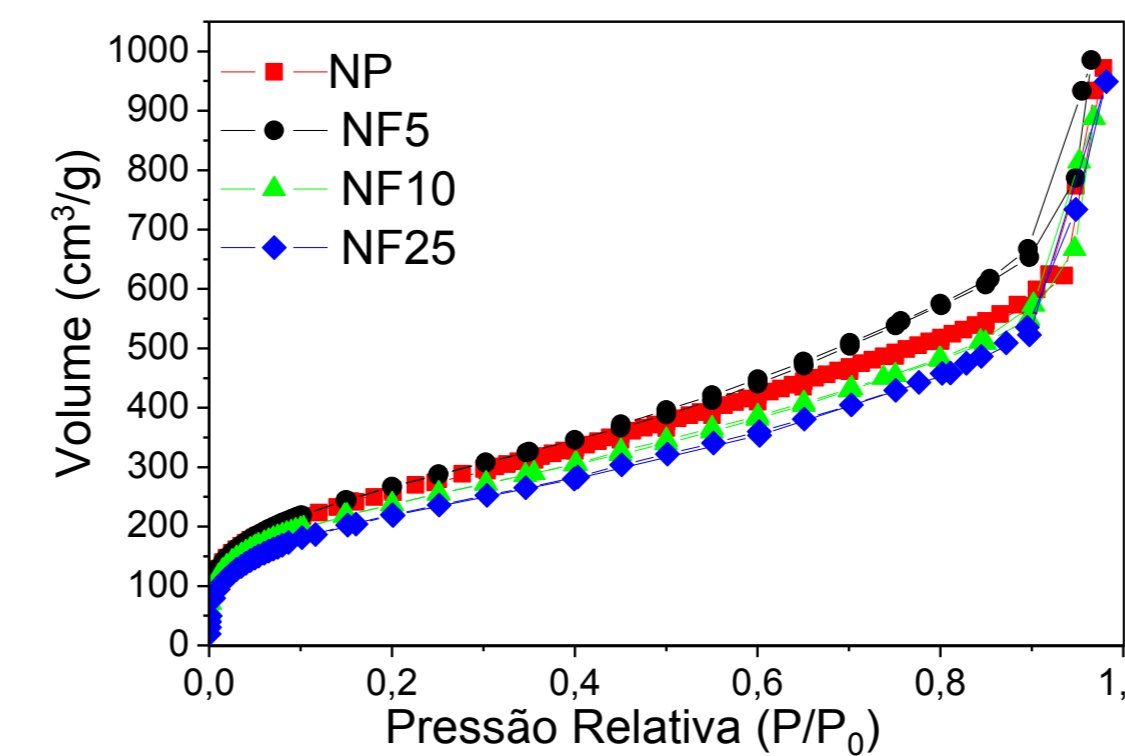


Fig. 5. Isotermas de adsorção-desorção de N₂

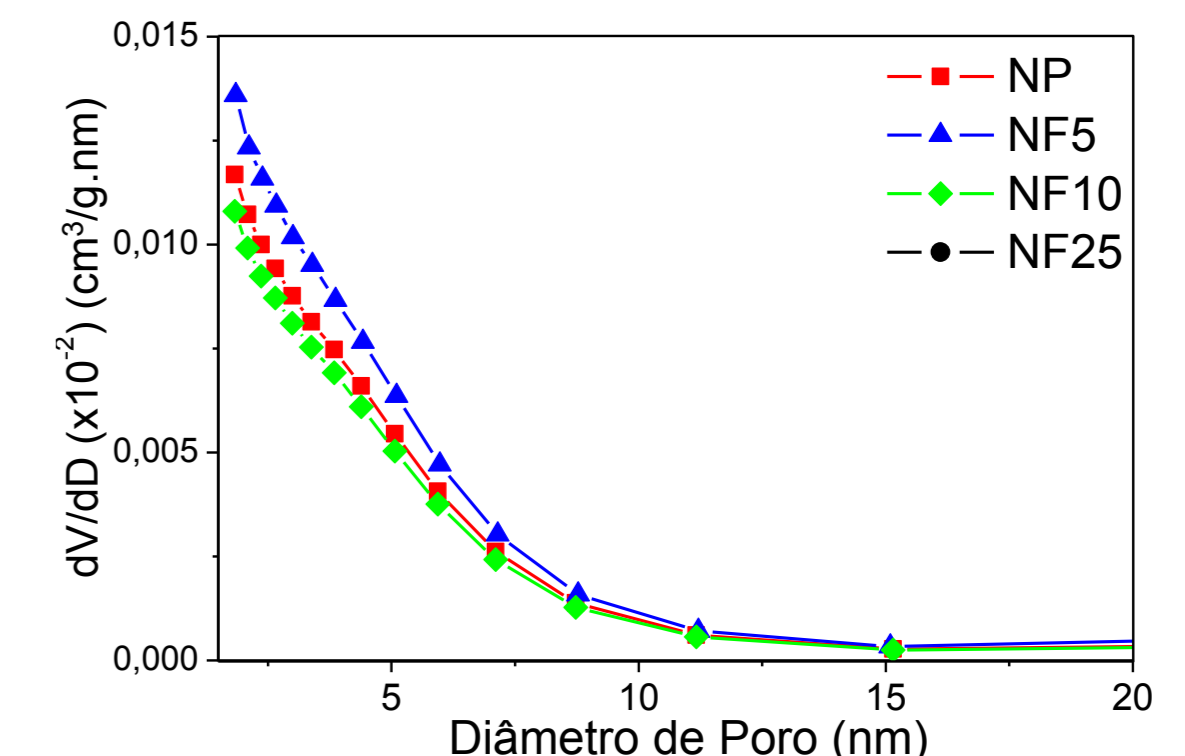


Fig. 6. Distribuição de tamanhos dos poros

Tabela 3: Dados da adsorção – desorção de N₂.

| Amostra | NP | NF5 | NF10 | NF25 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| Área superficial (m ² /g) | 954 | 989 | 928 | 898 |
| Volume de poro (cm ³ /g) | 1,50 | 1,43 | 1,53 | 1,38 |

Espectroscopia de Infravermelho

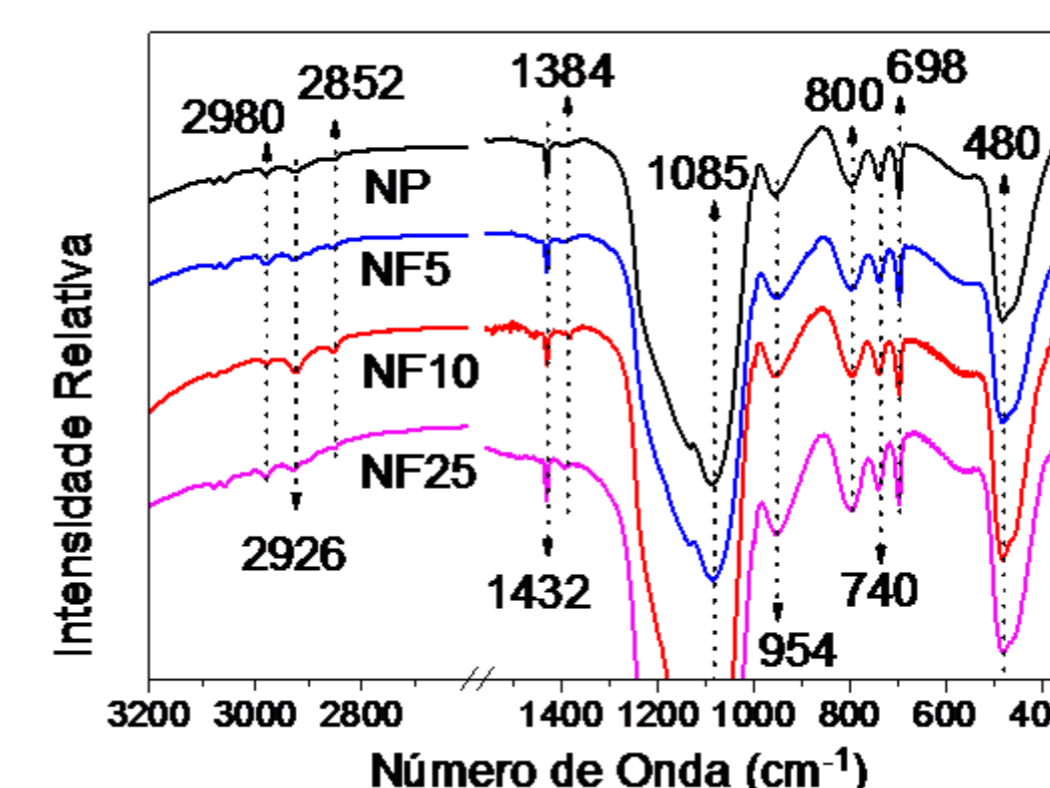


Fig. 1. Espectros de Infravermelho das nanopartículas.

Análise Termogravimétrica

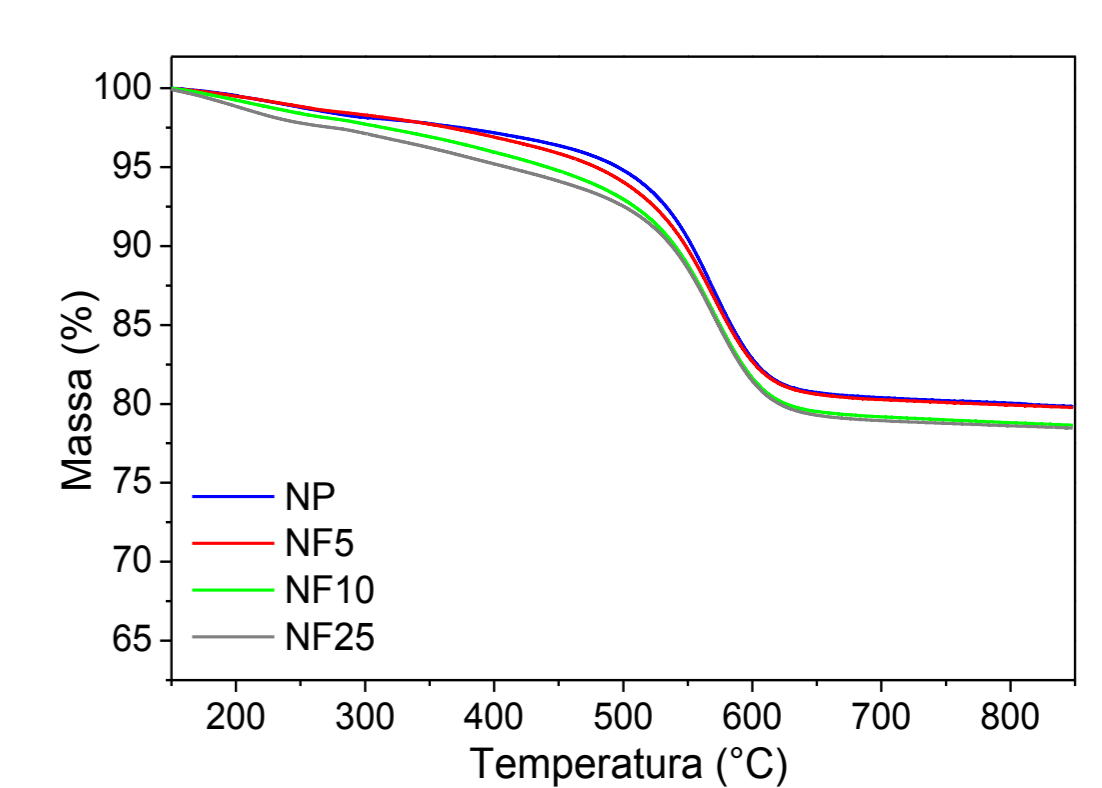


Fig. 2. Gráficos das análises termo-gravimétricas.

Imagens

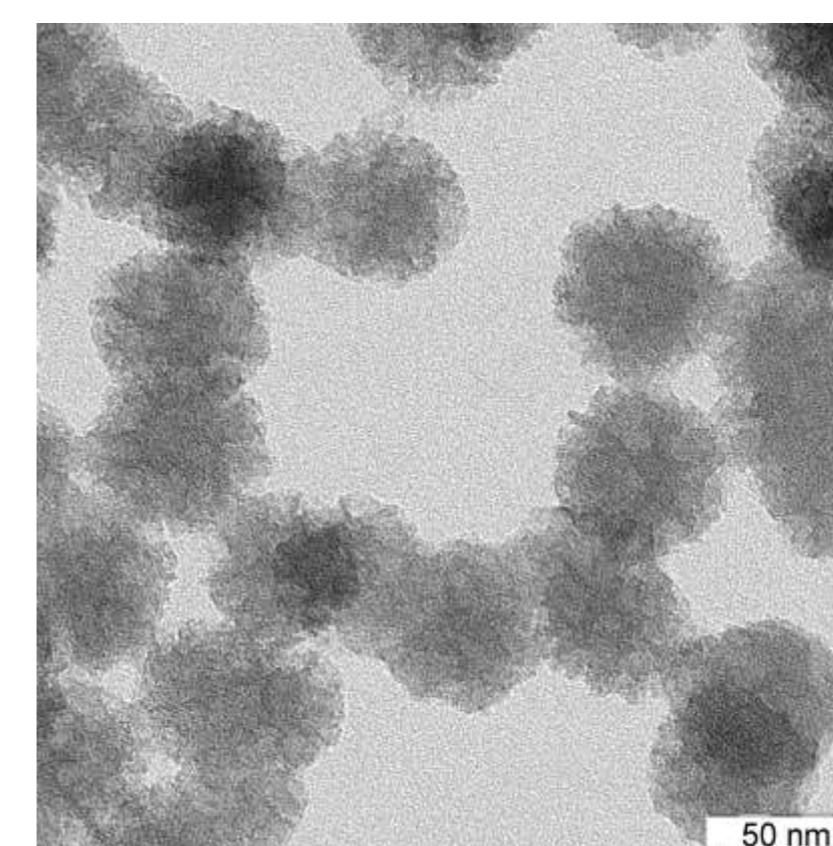


Fig. 4. Imagem de TEM da amostra NP.

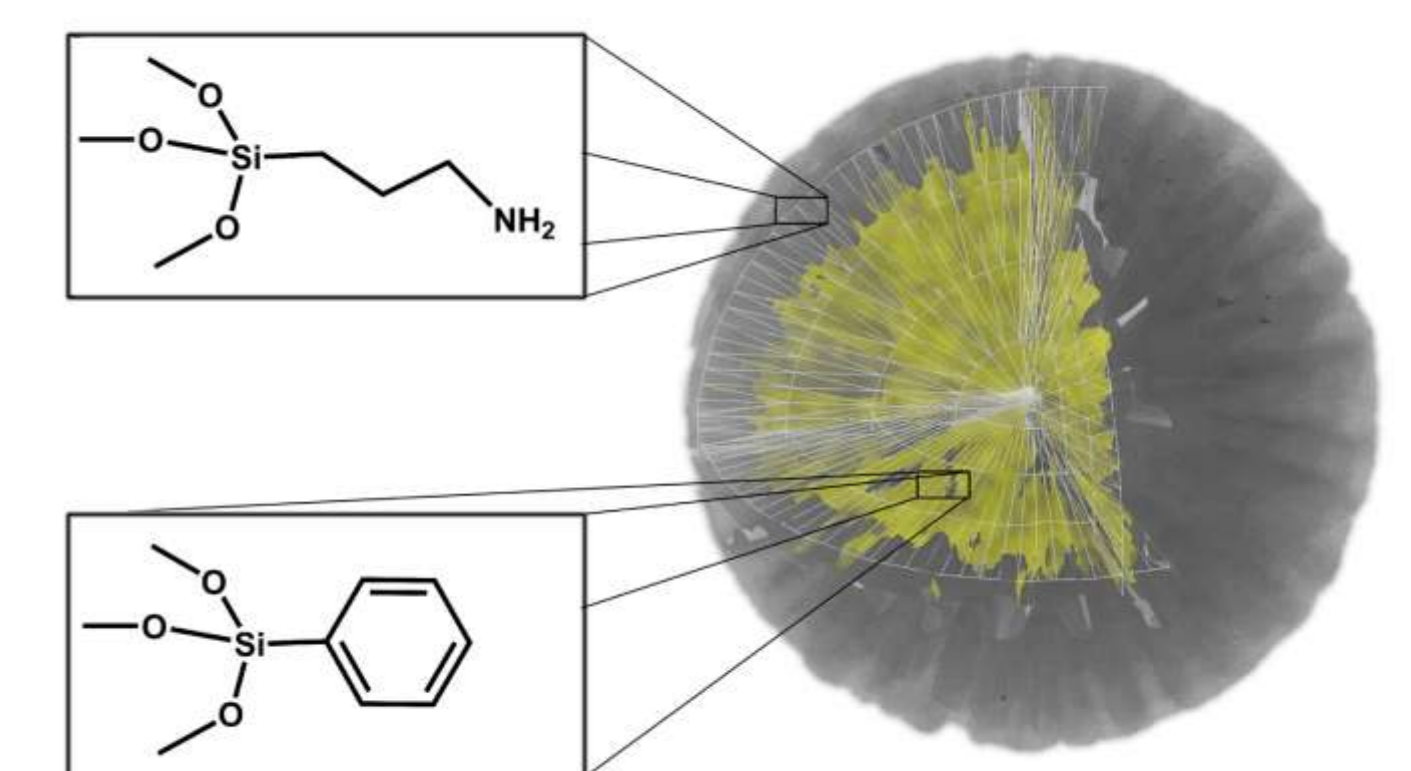


Fig. 3. Esquema estrutural das nanopartículas.

Conjugação das nanopartículas com PEG-COOH:

Espectroscopia de Infravermelho

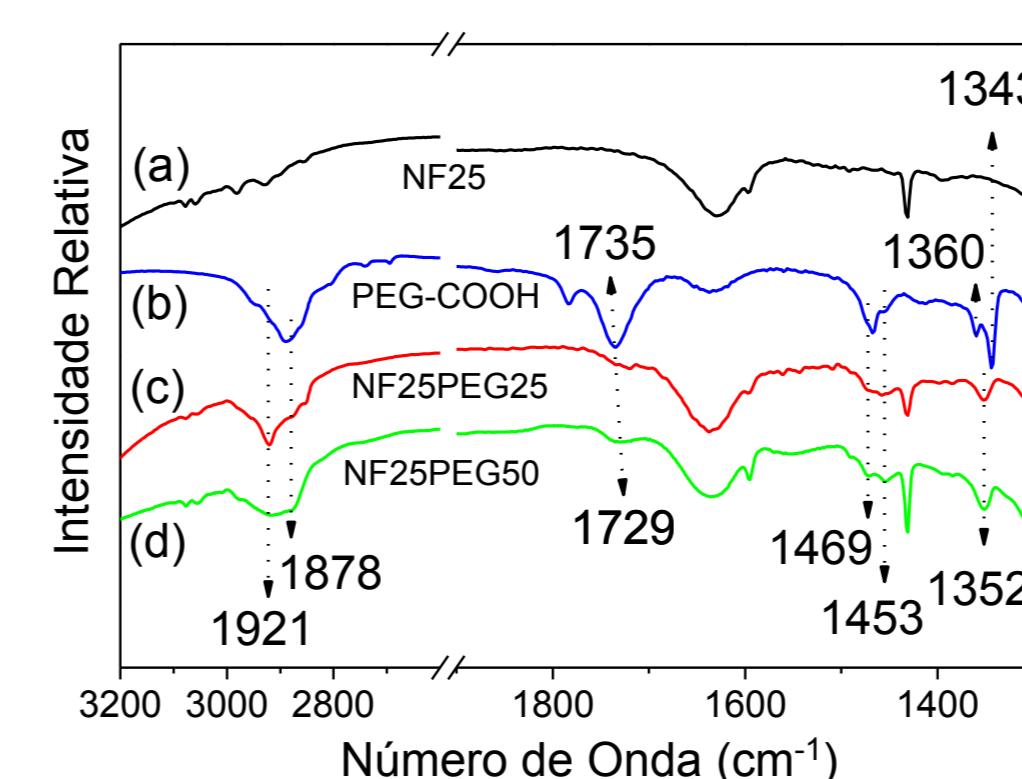


Fig. 8. Espectros de Infravermelho das nanopartículas após conjugação com PEG.

Análise Termogravimétrica

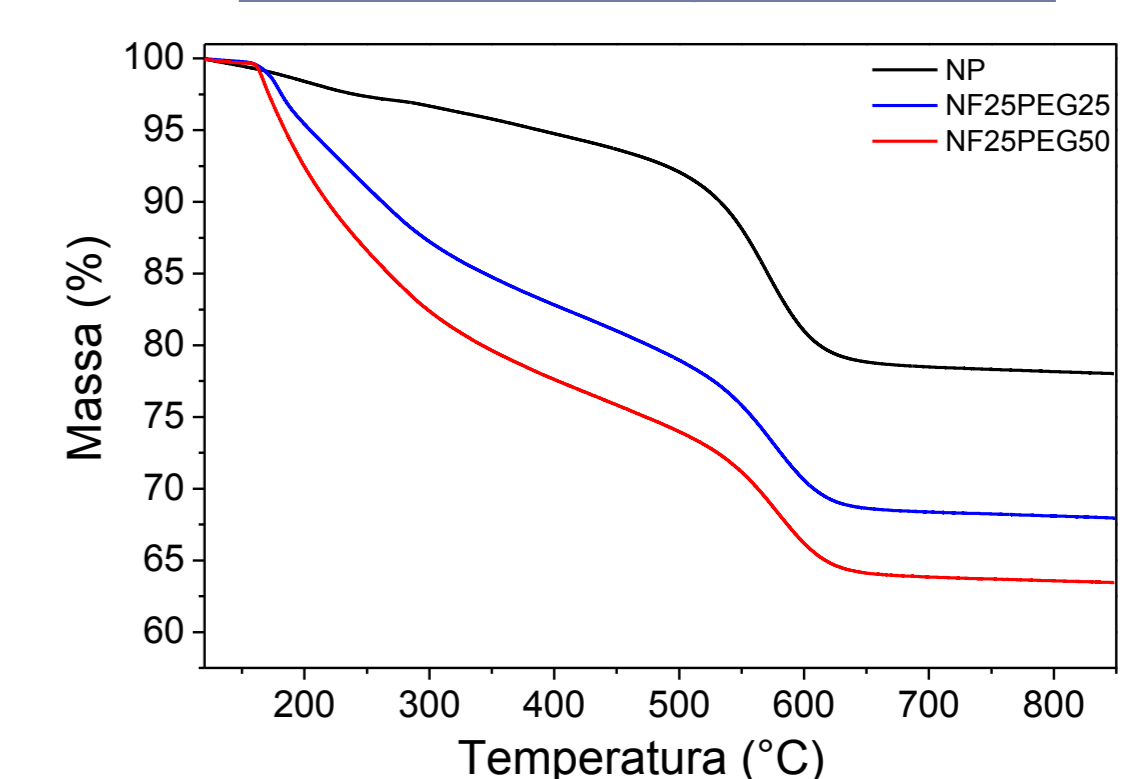


Fig. 9. Gráficos das análises termogravimétricas após conjugação com PEG.

Conclusões

- O grau de funcionalização das nanopartículas está diretamente relacionado com a quantidade de APTES adicionado, como observado pelas análises de RMN;
- A funcionalização altera apenas a superfície das partículas, mantendo sua estrutura porosa, como observado pelas análises de adsorção-desorção de N₂;
- A conjugação das nanopartículas com PEG foi bem sucedida, confirmado pelas análises de infravermelho.

Agradecimentos: