

Termodinâmica de adsorção de β -Lactoglobulina (β -Lg) em MWCNT: Efeito de sais caotrópicos e cosmotrópicos

Aparecida Barbosa Mageste^{1,*} (PG), Gabriel M. D. Ferreira¹ (PG), Guilherme M. D. Ferreira¹ (PG), Rodrigo L. Laval^{1,2} (PQ), Maria do Carmo Hespanhol da Silva¹ (PQ) e Luis Henrique Mendes da Silva (PQ) *aparecida.mageste@ufv.br

¹Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Departamento de Química, CCE, Universidade Federal de Viçosa; ²Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais.

Palavras Chave: íons, nanotubos, adsorção, proteína

Introdução

Nanotubos de carbono (CNTs) têm sido amplamente estudados devido a sua grande aplicabilidade. Entretanto seu uso é dificultado pelos desafios encontrados na estabilização da suspensão aquosa dessas nanoestruturas, geralmente feitas pela adsorção de moléculas. Proteínas são capazes de estabilizar CNTs em soluções aquosas, porém o mecanismo não é completamente conhecido. Este trabalho determina a termodinâmica de adsorção de β -Lg em nanotubos de carbono de paredes múltiplas MWCNT e investiga o efeito do eletrólito caotrópico, NaSCN e do sal cosmotrópico Na_2SO_4 sobre a interação das nanoestruturas proteína-CNTs.

Resultados e Discussão

Foram obtidas isotermas de adsorção pela dispersão de 10 mg de nanotubo em 10 mL de solução de proteína na faixa de concentração de 0,1 a 1 mg mL⁻¹ em pH 3 e 9. Avaliou-se o efeito dos eletrólitos Na_2SO_4 e NaSCN 1, 10 e 100 mmol L⁻¹. A figura 1 apresenta as isotermas de adsorção de β -Lg em MWCNTs em diferentes valores de concentrações de eletrólitos e de pH.

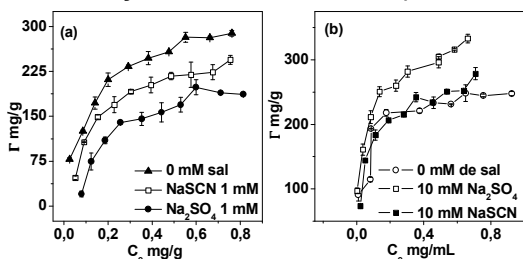


Figura 1. Isotermas de adsorção de β -Lg em MWCNTs (a) pH9 e (b) pH 3.

A quantidade de proteína adsorvida por g de CNT (Γ) é dependente do pH e da natureza e concentração do eletrólito, mostrando que interações eletrostáticas juntamente com hidrofóbicas e de dispersão contribuem para o processo de adsorção. Em pH 9 (fig. 1a) o efeito dos eletrólitos é maior que em pH 3 (fig. 1b). As propriedades termodinâmicas de adsorção foram determinadas pela aproximação do regime de diluição infinita ($\Delta_{\text{ads}}G^\circ$) e por medidas microcalorimétricas ($\Delta_{\text{ads}}H$) (fig. 2). Apesar de as

curvas de adsorção possuir dados ajustáveis às isotermas de Langmuir, dados de microcalorimetria (fig. 2) mostram a existência de diferentes sítios presentes na interface MWCNT/solução e/ou que mudanças conformacionais da proteína ocorrem simultaneamente à adsorção. Por extrapolação a concentrações muito baixas de proteína determinou-se o ($\Delta_{\text{ads}}H^\circ$).

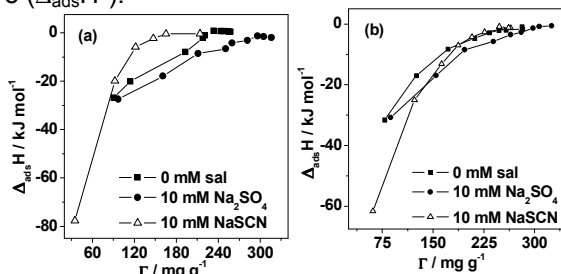


Figura 2. $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ de β -Lg em MWCNT: (a) pH3 e (b) pH9

A tabela 1 mostra os parâmetros termodinâmicos de adsorção obtidos para a β -Lg em pH 9. Comportamento similar foi observado para os demais sistemas. Em pH 9 o eletrólito cosmotrópico, Na_2SO_4 , reduz a adsorção da β -Lg enquanto o sal caotrópico, NaSCN, aumenta a adsorção. Entretanto, este efeito é pouco pronunciado nos valores de $\Delta_{\text{ads}}G^\circ$, mas intenso nos valores de $\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ e $\Delta_{\text{ads}}S^\circ$. A adsorção é entalpicamente dirigida e a liberação de energia é maior na presença do eletrólito NaSCN que por sua vez tem o efeito de reduzir mais a entropia do sistema durante o processo de adsorção.

Tabela 1 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

Sistema	$\Delta_{\text{ads}}G^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{ads}}H^\circ$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{ads}}S^\circ$ kJ mol ⁻¹
β -Lg	-18,92	-43,04	-24,76
β -Lg_ Na_2SO_4 100mM	-17,92	-30,10	-10,93
β -Lg_ NaSCN 100 mM	-19,17	-88,19	-70,23

Conclusões

Variações na carga líquida da proteína e na natureza do eletrólito alteram o processo de interação nanotubo-proteína. Esta adsorção ocorre com mudanças conformacionais da proteína.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCTAA