

NANOCONJUGADOS FLUORESCENTES DE PONTOS QUÂNTICOS DE ZnS ESTABILIZADOS POR CARBOXIMETILCELULOSE

Fernanda G. de Carvalho¹, Alexandra A. P. Mansur¹, Herman S. Mansur¹

e-mail: hmansur@demet.ufmg.br

1 - Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, 31.270-901, Belo Horizonte – MG, Brasil

RESUMO

Nesse estudo foram sintetizadas nanopartículas de ZnS via rota aquosa a temperatura ambiente. A carboximetilcelulose foi utilizada como agente de estabilização com o objetivo garantir a solubilidade em pH fisiológico visando aplicações como marcadores fluorescentes na área biomédica. Espectroscopia de Ultravioleta-visível (UV-Vis), fotoluminescência (PL), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram utilizadas para caracterizar as nanopartículas e a estabilidade do nanoconjugado polímero-núcleo inorgânico. Os resultados demonstram a formação de nanopartículas de ZnS em regime de confinamento quântico (pontos quânticos), com tamanho médio entre 3-4 nm, e fluorescência na região do visível. Além disso, foi possível notar a interação das nanopartículas com a carboximetilcelulose.

Palavras chave: pontos quânticos, biopolímero, semicondutor.

INTRODUÇÃO

Pontos quânticos (*quantum dots*) são nanopartículas semicondutoras que possuem dimensões inferiores ao raio de Bohr do éxciton. Esses materiais possuem os pares elétrons buracos em um estado de confinamento quântico que faz com que apresentem

propriedades físicas e químicas importantes para uso em dispositivos opto-eletrônicos, fotovoltaicos, aplicações biomédicas, dentre outros.⁽¹⁾

A síntese de pontos quânticos via rota aquosa em temperatura ambiente tem sido de grande interesse visto que essas condições conferem ao material baixa toxicidade, menor custo e garantem a solubilidade deste em sistemas biológicos.⁽²⁾ Nesse tipo de síntese, carboidratos têm sido frequentemente escolhidos como agente estabilizante por serem abundantes e apresentarem propriedades compatíveis para uso na área biomédica.⁽³⁾ Um desses carboidratos é a carboximetilcelulose.

Atualmente, os pontos quânticos mais utilizados contém Cd^{2+} que é extremamente tóxico aos seres vivos por se acumular em tecidos e órgãos. Diante disso, uma boa alternativa têm sido pontos quânticos de zinco que é um metal comumente encontrado na natureza.⁽⁴⁾

Nesse contexto, esse trabalho teve por objetivo a síntese e caracterização de pontos quânticos de ZnS via rota aquosa a temperatura ambiente tendo a carboximetilcelulose como agente de estabilização.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram preparadas soluções aquosas de nitrato de zinco hexahidratado de concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e sulfeto de sódio nonahidratado de concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ para serem utilizadas como precursores de zinco e enxofre respectivamente.

Uma solução de 1,0 % p/v (10 g/L) de sal de sódio de carboximetilcelulose (CMCel, Fluka, viscosidade média, grau de substituição 0,84), utilizada como agente de estabilização, foi preparada em água deionizada sob agitação magnética até a completa dissolução do polímero.

Após o preparo das soluções, 2 mL da solução de carboximetilcelulose foi adicionada em 30mL de água deionizada. O pH do sistema foi então medido sob agitação magnética e se encontrava próximo de 7,0. Em seguida, foram adicionadas lentamente ao sistema, ainda sob agitação, 20 mL da solução nitrato de zinco e 4 mL da solução sulfeto de sódio. A agitação foi mantida por 10 minutos após esse procedimento.

Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foi utilizada a fim de se detectar a formação das nanopartículas e avaliar suas dimensões. A análise foi feita 5 dias após a síntese utilizando-se o equipamento Perkin-Elmer (Lambda EZ-210) na faixa de comprimento de onda de 600 a 190nm.

As medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas utilizando um módulo de laser de diodo violeta com $\lambda_{excitação} = 405 \text{ nm}$ (150 mW, Roithner LaserTechnik, GmbH) acoplado a um espectrofotômetro (USB4000 VIS-NIR, Ocean Optics).

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi feita no equipamento Nicolet 6700 – Thermo Scientific usando o método de refletância difusa numa faixa compreendida entre 4000-500 cm^{-1} com 64 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução. Para a análise por espectroscopia de infravermelho, a amostra foi lavada com água deionizada e filtrada utilizando uma membrana filtrante com corte em 50.000 Da (filtros Amicon, Millipore) afim de se aumentar a concentração das nanopartículas. Posteriormente, a solução final foi gotejada em KBr e o sistema secou em uma estufa a 40°C por 24horas.

As análises de microscopia de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento Tecnai – G2-20-FEI com tensão de 200 kV. A amostra foi purificada com água deionizada e centrifugada utilizando membrana filtrante com corte em 100.000 Da (filtros Amicon, Millipore). A solução final foi então diluída em água deionizada numa razão de 1:5 (v/v) e depositada em um grid de cobre de 400 mesh recoberto por um filme fino de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-Vis)

O espectro de absorção das nanopartículas de ZnS sintetizadas com carboximetilcelulose está mostrado na Fig. 1A. Foi observado para as nanopartículas o comprimento de onda de absorção excitônica médio de 288 nm correspondente à transição óptica do primeiro estado excitado. A Fig. 1B apresenta a curva $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, onde α representa o coeficiente de absorção nos comprimentos de onda correspondentes, h a constante de Planck e ν a frequência da radiação. Essa curva é

utilizada para obtenção do valor da energia da banda proibida, E_{QD} , das nanopartículas.⁽⁴⁾ A partir do valor de E_{QD} , é possível estimar o tamanho da nanopartícula sintetizada por meio de modelos empíricos da literatura que relacionam essa grandeza ao raio da nanopartícula (r) conforme Eq (A).⁽⁵⁾ O tamanho obtido para a nanopartícula foi de $3,31 \pm 0,1$ nm.

$$r(E_{QD}) = \frac{0,32 - 2,9 \times (E_{QD} - 3,49)^{1/2}}{2 \times (3,50 - E_{QD})} \quad (A)$$

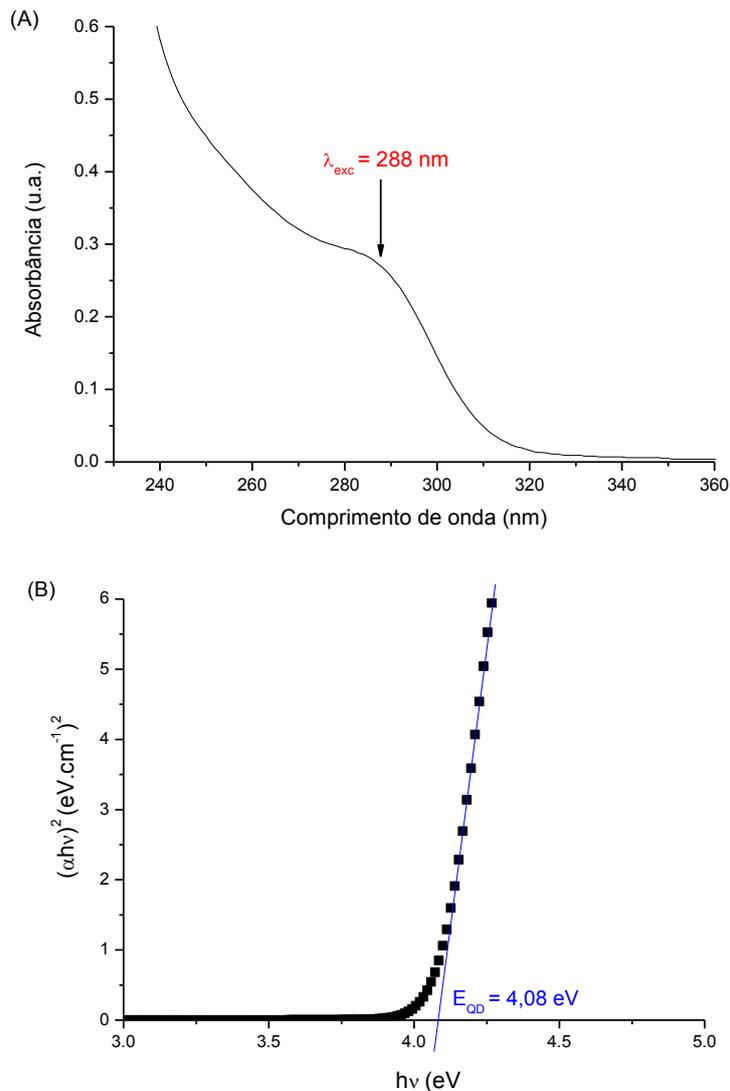


Figura 1 – (A) Espectro de absorção de UV-Vis e (B) Relação entre $(\alpha h\nu)^2$ e $h\nu$ para as nanopartículas de ZnS sintetizadas.

Fotoluminescência (PL)

O espectro de fotoluminescência das nanopartículas de ZnS está apresentado na Fig. 2. É possível perceber que as nanopartículas apresentaram uma maior emissão entre 500 e 550 nm, o que corresponde a faixa do verde (500-565nm) no espectro de radiação eletromagnético. Essas emissões estão predominantemente associadas à presença de defeitos tais como buracos de enxofre na estrutura do nanocristal já que a houve um excesso de deste elemento na síntese.⁽⁵⁾

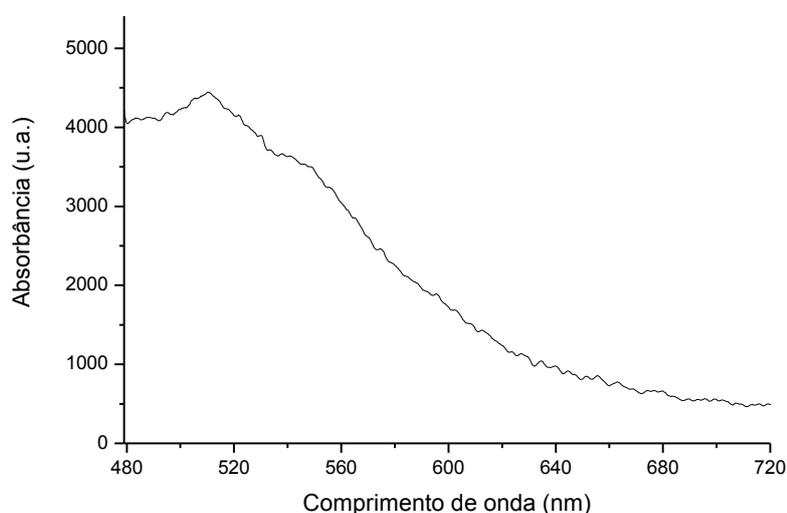


Figura 2 - Espectro de fotoluminescência das nanopartículas de ZnS sintetizadas.

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para a carboximetilcelulose pura e para e para as nanopartículas de ZnS estabilizadas com esse biopolímero estão apresentados na Fig. 3. Pode-se observar no espectro de FTIR da CMCel (Fig. 3A) uma larga banda compreendida entre 3650 e 3050 cm^{-1} correspondente ao estiramento O-H. Em torno de 2909 cm^{-1} há uma banda que é atribuída ao estiramento do C-H. A deformação de estiramento assimétrico referente ao íon COO^- está na região de 1600 cm^{-1} . Em 1416 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} encontram-se os estiramentos simétricos do COO^- e a banda em 1057 cm^{-1} é associada ao estiramento C-O do álcool secundário.⁽⁶⁾ No espectro da Fig. 3B observam-se as mesmas bandas, porém, é possível perceber que houve uma diminuição do número de

ondas de alguns grupos funcionais como a hidroxila e o carboxilato. Essa diminuição confirma a existência de interações entre os pontos quânticos e a carboximetilcelulose.

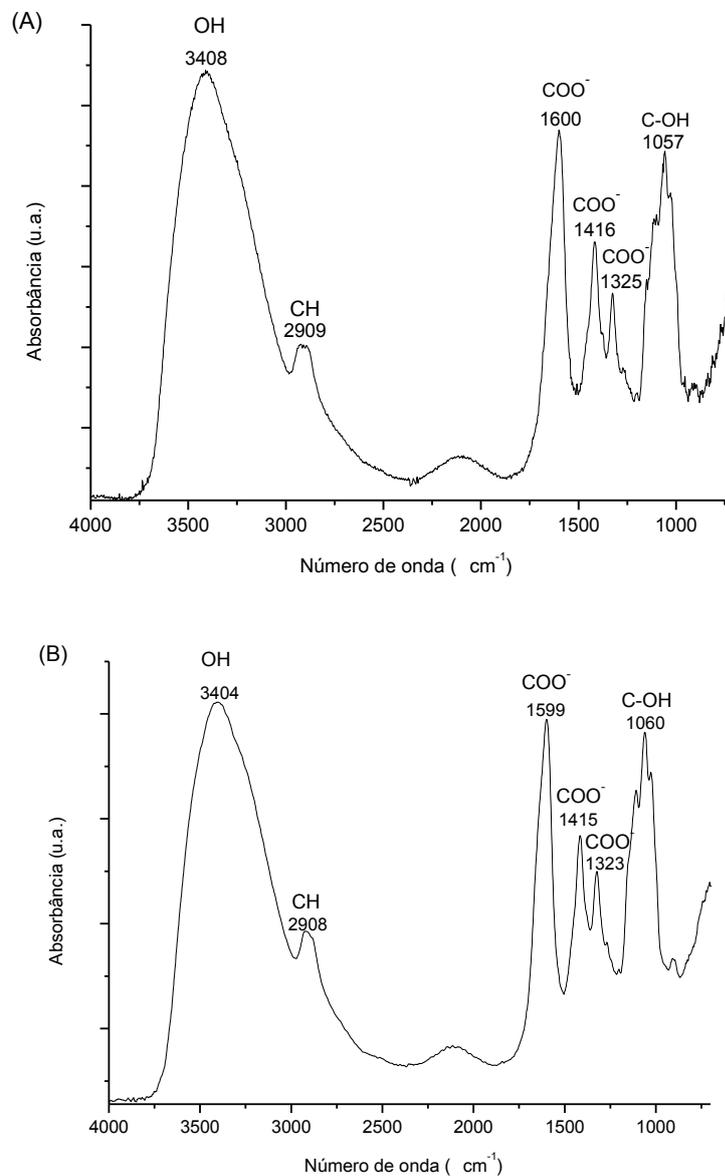


Figura 3 – Espectros FTIR para (A) Carboximetilcelulose pura e (B) ZnS + carboximetilcelulose.

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Fig. 4 apresenta as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e o histograma de distribuição de diâmetros dos pontos quânticos de ZnS. Os resultados

obtidos revelam que as nanopartículas apresentaram um diâmetro médio de 2,96 nm, o que é coerente ao encontrado pela Eq. (A) (3,31 nm).

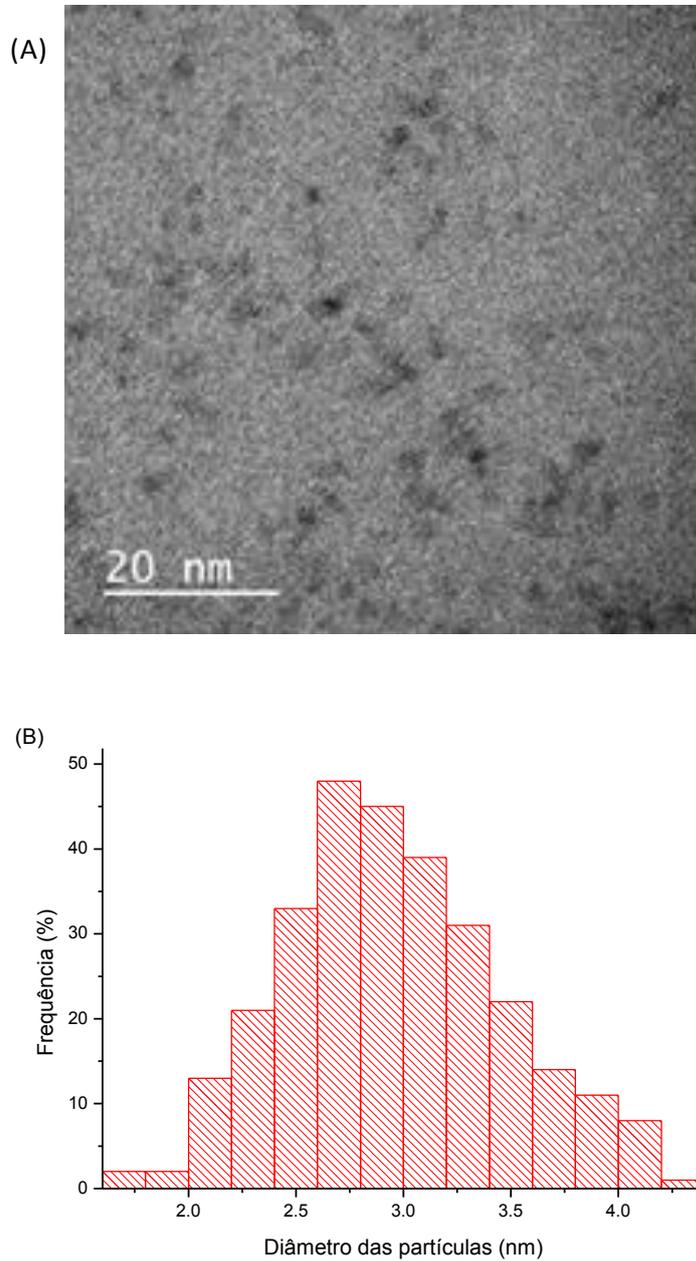


Figura 4 - (A) - Imagem de TEM e (B) histograma de distribuição de diâmetros para o ZnS

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos evidenciam a formação de pontos quânticos de ZnS por rota coloidal aquosa estabilizadas com carboximetilcelulose. Por meio da técnica de espectroscopia de ultravioleta-visível foi possível estimar o tamanho das nanopartículas e confirmar seu regime de confinamento quântico. A fotoluminescência permitiu observar emissão das nanopartículas na região do visível. Os resultados de FTIR indicaram interações dos pontos quânticos com o biopolímero. Por fim, o histograma obtido pelas imagens de MET mostraram tamanhos semelhantes ao encontrado pelo cálculo a partir do espectro de UV-Vis. Assim, esses resultados indicam a potencial utilização dos pontos quânticos em diversas aplicações nas áreas da nanomedicina e da engenharia.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e Fapemig pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. MANSUR, H. S., Quantum dots and nanocomposites, ***WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology***, v.2, p. 113-129, 2010
2. QIAN, H.; LI, L.; REN, J. One-step and rapid synthesis of high quality alloyed quantum dots (CdSe–CdS) in aqueous phase by microwave irradiation with controllable temperature. ***Materials Research Bulletin***, 2005, v. 40, p. 1726-1736.
3. TAN, W. B.; HUANG, N.; ZHANG, Y. Ultrafine biocompatible chitosan nanoparticles encapsulating multi-coloured quantum dots for bioapplications. ***J. Colloid Interface Sci.***, v. 310, p. 464-470, 2007
4. MANSUR, H. S.; MANSUR, A. A. P. Nano-photocatalysts based on ZnS quantum dots/chitosan for the photodegradation of dye pollutants. ***IOP Conference Series: Materials Science and Engineering***, v. 76, p. 012003, 2015.

5. RAMANERY, F. P.; MANSUR, A. A. P.; MANSUR, H. S. One-step colloidal synthesis of biocompatible water-soluble ZnS quantum dot/chitosan nanoconjugates. ***Nanoscale Research Letters***, v. 8, p. 512-520, 2013
6. SANTOS, N. F. ***Preparação e estudos de filmes automontados de quitosana e carboximetilcelulose sobre substrato de poli (ácido láctico)***. 2013. 76p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.

FLUORESCENT NANOCONJUGATES OF ZnS QUANTUM DOTS STABILIZED WITH CARBOXYMETHYLCELLULOSE

ABSTRACT

In this study ZnS nanoparticles were synthesized via aqueous route at room temperature. The carboxymethylcellulose was used as stabilizing agent with the objective to achieve the solubility at physiological pH targeting applications as fluorescent biomarkers. Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), photoluminescence (PL), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the nanoparticles and their stability. The results demonstrate the formation of ZnS nanoparticles in quantum confinement regime with an average size of 3-4 nm and fluorescence in the visible region. Moreover, it was possible to observe the interaction of the nanoparticles with the carboxymethylcellulose.

Key-words: quantum dots, biopolymer, semiconductor