

ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE QUANTUM DOTS DE CDTE MODIFICADOS COM AMINOÁCIDOS

Rayany Kelly Vieira dos Santos¹; Marcelo Navarro²

¹Estudante do Curso de Química- CCEN – UFPE; E-mail: rayany.vieira@gmail.com,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: navarro@ufpe.br.

Sumário: Sintetizar *quantum dots* (QDs) com eficácia, de maneira rápida, e principalmente que não permita a formação de subprodutos inutilizáveis, tóxicos, além de favorecer propriedades luminescentes, vem sendo uma alternativa verde e com grande biocompatibilidade. A metodologia eletroquímica nos permite resolver todos esses problemas, pois, é o método mais limpo, simples e barato visto até hoje na literatura. No projeto proposto, QDs são sintetizados eletroquimicamente e suas propriedades ópticas são estudadas na presença de dois diferentes aminoácidos: L-arginina e L-glutamina. A adição desses aminoácidos nos QDs foi estudada em formas zwitteriônicas, pois destas formas ocorrem interações com outras biomoléculas e até com os cristais em si. Estes QDs foram caracterizados ópticos e estruturalmente mostrando que melhoras de propriedades luminescentes foram observadas além da diminuição de defeitos, observado através da FWHM. O efeito da co-estabilização dos aminoácidos aumentaram a estabilidade do sistema retardando o crescimento dos nanocristais.

Palavras-chave: aminoácidos; luminescência; nanocristais semicondutores; quantum dots

INTRODUÇÃO

Quantum Dots (QDs) são nanocristais semicondutores em escala manométrica (1-10 nm) que estão submetidos a um forte confinamento quântico, proporcionando propriedades ópticas únicas dependentes do tamanho dos nanocristais. Estes QDs vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos devido à vasta aplicabilidade, como por exemplo, no desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos e optoeletrônico, aplicado a detecção de metais em bio-imagem e biomedicina, entre outras [1]. A modificação da superfície destes nanocristais é uma alternativa para torna-los biocompatíveis, assim como melhorar suas propriedades ópticas e estabilidade.

Estas modificações podem ser feitas com pequenas moléculas, macromoléculas, polímeros orgânicos e inorgânicos, além de complexos inorgânicos, entre outros. A metodologia que foi desenvolvida pelo nosso grupo [2], de interesse neste trabalho, é uma metodologia eletroquímica simples, limpa e rápida e visa diminuir o uso de agentes redutores facilitando a utilização em aplicações biológicas.

Os aminoácidos desempenham um papel central fazendo parte da construção das estruturas de proteínas e também como intermediários no metabolismo, por isso a sua utilização no desenvolvimento de biomarcadores específicos apresenta muitas vantagens [3]. Nesse trabalho, serão realizados estudos sobre o comportamento dos QDs na presença de aminoácidos incluindo modificações da superfície e mudanças nas propriedades dos nanocristais.

MATERIAIS E MÉTODOS

A eletrossíntese dos QDs foi realizada em uma única etapa (*one-pot*) em cela eletroquímica de cavidade (Figura 1). A célula de cavidade é constituída de um uma barra de grafite (1,0 cm x 5,0 cm) que funciona como conexão com o catodo, que é formado de uma mistura de grafite em pó (matriz) e pó de telúrio elementar em uma proporção de 1:10

em massa, em todos os experimentos foram mantido 0,05 mmol de telúrio. Como ânodo utilizamos uma barra de cádmio (precursor de cádmio), imersa no compartimento central, onde estão 25 mL de uma solução de NaClO_4 0,2 M e o estabilizante 12 μL de ácido 3-mercaptopropiônico (AMP), em $\text{pH} = 7$ (figura 1). O catodo é separado da solução do compartimento central por um vidro poroso, os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (argônio), sobre corrente constante de -30 mA durante 984 s, necessário para obter uma proporção entre os reagentes de 1:3:2,4 (Te:Cd:AMP).



Figura 1: Cella de cavidade utilizada no processo de síntese de QDs.

Após a síntese eletroquímica, os QDs foram submetidos à etapa de crescimento dos nanocristais através do aquecimento em diferentes pHs na presença dos aminoácidos L-Arginina e Glutamina. Diferentes testes foram realizados inicialmente para adição do aminoácido L-arginina a superfície dos QDs de acordo com a tabela 1.

Tabela 1. Testes com QDs envolvendo dois aminoácidos com 1h de aquecimento.

TESTES	Arginina	Glutamina
Teste 1	Adição em diferentes proporções de AMP:Arg variando de 0 a 200% aquecimento a 90°C.	-
Teste 2	Diferentes pHs de 9 e 13 foram ajustados com com NaOH (0,2M) utilizando a proporção de 1:1 de AMP:Arg, aquecimento a 90°C.	Diferentes pHs de 8 e 10 foram ajustados com com NaOH (0,2M) utilizando a proporção de 1:1 de AMP:Glu, aquecimento a 90°C.

Os dados ópticos e estruturais dos materiais modificados com os aminoácidos foram comparados com os QDs sem a presença dos aminoácidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A síntese dos QDs de CdTe-AMP pelo método em uma única etapa (*one-pot*), apresentou alta reprodutibilidade, pois o QD foi obtido por um método totalmente eletroquímico onde o Cd^{2+} e Te^{2-} foram gerados pela oxidação do Cd^0 e redução do Te^0 . Os QDs apresentaram luminescência satisfatória, e posteriormente tiveram esta propriedade óptica alterada pela adição dos aminoácidos Arginina e glutamina a sua superfície.

Sob diferentes pH's os aminoácidos (Arginina e Glutamina) apresentam formas aniônicas e zwitteriônicas (Figura 2) e estas formas podem interagir diferentemente com os nanocristais. Essas diferenças foram observadas experimentalmente através dos espectros de absorção e emissão, descritos na figura 2.

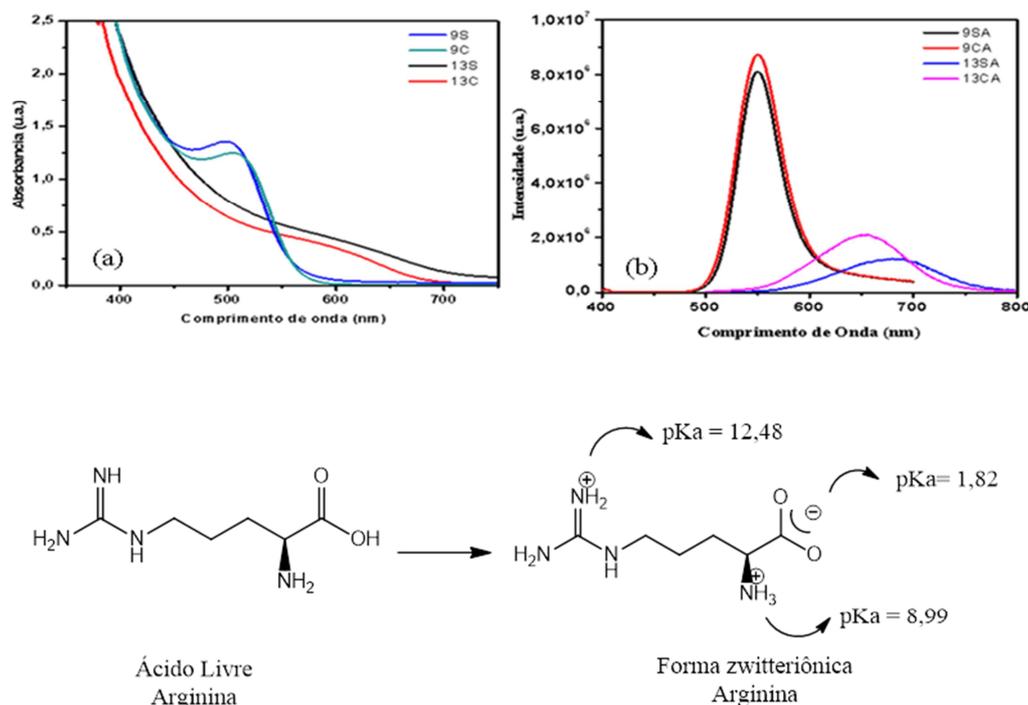


Figura 2: Espectros de absorção (a) emissão (b) de QDs de CdTe-AMP com e sem arginina em pH 9 e 13,

Quando a arginina foi adicionada observamos que em pH 9 ocorre uma diminuição da intensidade de emissão. Já em pH 13 observamos um deslocamento bastante pronunciado para menores comprimentos de onda quando a arginina é adicionada, isso se deve a presença da estrutura zwitteriônica que leva a maior estabilização dos nanocristais e retarda o crescimento destes nanocristais. A intensidade é maior quando adicionada a arginina em ambos os pH's, neste caso, os nanocristais estão menos polidispersos, pois o valor de largura a meia altura apresenta um valor menor (51,19 nm para pH9 e 98,74 nm para o pH 13). O que pode está relacionado com a estrutura do estabilizante AMP ($pK_a(\text{SH}) = 10,2$) nesses respectivos pH's. Em relação à glutamina, estudos ainda estão sendo realizados, pois ocorrem diminuições de intensidades de luminescência com a adição deste aminoácido.

Na caracterização estrutural dos QDs o DRX de pó foi realizado para comparar as bandas da estrutura cristalina com a literatura[2], para isso, foram sintetizados QDs de CdTe-AMP com 1h de aquecimento. No DRX há bandas específicas que são relevantes para a determinação da estrutura cristalina de uma amostra. No difratograma analisado (figura 3) são observadas três bandas em 25°, 40° e 47,5°, equivalentes aos planos (111), (200) e (311) que caracterizam a estrutura como cúbica do tipo blenda de zinco. Também vemos que independente do pH tanto os planos três estão visíveis e sobrepostos, mostrando que essa diferença de pH não altera a estrutura cristalina dos QDs. Os pico em 27° no DRX de QDs em pH 13 com arginina estão presentes devido a presença de óxido de cádmio formado durante o processo de precipitação e secagem. A espectroscopia de infravermelho. (figura 7), é possível observar as bandas referentes ao estiramento do grupo COOH em 1684 e 1645 cm^{-1} presentes em ambos os espectros. As bandas de máximo em 3173 cm^{-1} ,

3303 cm^{-1} e 3385 cm^{-1} (bandas referentes ao grupo N-H de um aminoácido) não são observadas devido a grande quantidade de água presente, sendo sobrepostas por uma larga banda em 3200 a 3400 cm^{-1} .

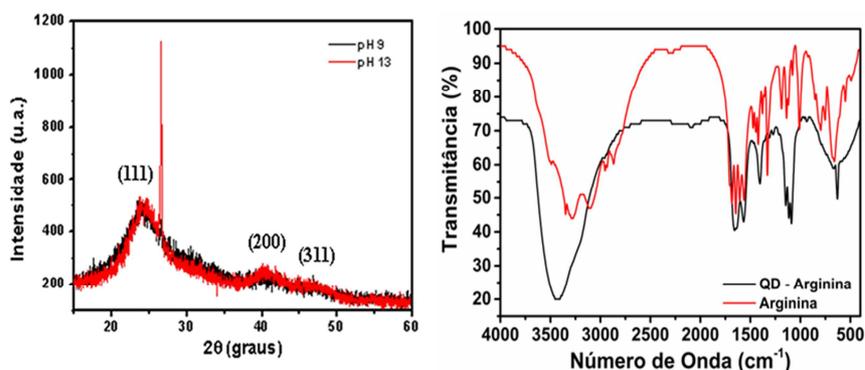


Figura 3: DRX das amostras de CdTe-AMP-Arg.

Com os resultados obtidos foi possível mostrar que as formas zwitteriônicas dos aminoácidos tendem a melhorar a estabilidade dos QDs por apresentarem cargas positivas e negativas na sua estrutura. Mais dados ópticos juntamente com o estudo de outros aminoácidos estão sendo realizados.

CONCLUSÕES

A rota de síntese eletroquímica foi utilizada para a produção de QDs de CdTe-AMP em meio aquoso de alta qualidade sem a utilização de agentes redutores tóxicos. A adição de aminoácidos na superfície dos QDs de CdTe foi estudada e observamos a modificação nas propriedades ópticas dos QDs, onde os QDs de CdTe modificados apresentaram maior estabilidade e aumento na intensidade de luminescência, esta melhora se dá através da diminuição dos defeitos superficiais do QDs. Por aumentar a estabilidade e intensidade de luminescência, aplicações biológicas podem ser obtidas com maior qualidade, utilizando de nanopartículas mais biocompatíveis, através dos sítios ativos dos aminoácidos ou até mesmo de bioconjugações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a CNPQ pela bolsa concedida, a minha instituição de ensino UFPE, ao meu orientador Prof. Dr. Marcelo Navarro e a todos os amigos, do laboratório e fora dele, que me ajudaram para a realização deste projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] Gabonik, N.; Talapin, D.V.; Rogach, A.L.; Hoppe, K.; Shevchenko, E.V.; Kornowski A.; Eychmüller, A.; Weller, H., *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7177-7185.
- [2] Ribeiro, R. T., *et al. Green Chemistry*, 15, 1061, 2013.
- [3] Mobarraz, M.; *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2012, 96, 801–804.