

## OBTENÇÃO DE NANOSSISTEMAS INTELIGENTES COM PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E FLUORESCENTES

Amandha H. A. de Lima<sup>1</sup>; Maurício F. S. Filho<sup>2</sup>; Thallys M. da Silva<sup>1</sup>; Eduardo P. Hernández<sup>3</sup>; Mariana P. Cabrera<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

<sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil.

**Palavras-Chave:** Nanomateriais, sistemas bimodais, teranóstica.

### Introdução

Nas ciências biomédicas e na engenharia, materiais híbridos funcionais são considerados promissores devido a sua ampla gama de aplicações, como em biossensores, entrega de drogas e materiais genéticos e na terapia fotodinâmica no infravermelho próximo. Sistemas bimodais (BNPs), constituídos por nanocomponentes com propriedades ópticas e magnéticas, por exemplo, têm se destacado nas ciências da vida devido às suas vantagens e aplicações, uma vez que oferecem potencial de detecção e tratamento simultâneo. Nesse contexto, a investigação e o aprimoramento das rotas de síntese dessas nanoestruturas são fundamentais para conduzir à otimização das propriedades, assim como à descoberta de novas aplicações (Lu *et al.*, 2018).

Os pontos quânticos (PQs) são nanocristais de semicondutores com propriedades ópticas únicas. Os PQs têm diâmetros de aproximadamente 2 a 10 nm e são caracterizados pelo estado de forte confinamento quântico, uma vez que apresentam dimensões menores que o raio de Bohr de semicondutores. Em decorrência desse confinamento, os PQs apresentam níveis de energia discretos e quantizados, inversamente proporcional ao seu tamanho, o que permite a absorção e emissão de radiação na região do visível, ultravioleta e infravermelho próximo. Os PQs de telureto de cádmio (CdTe) são materiais semicondutores do grupo II-VI, com uma ampla resposta espectral e potencial uso como marcadores luminescentes para imagem e detecção celular (Akbari *et al.*, 2020; Kadim *et al.*, 2020; Sobrinha, 2018).

As nanopartículas magnéticas (MNPs) de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), com diâmetro entre 10 e 100 nm, também têm sido utilizadas nas ciências biomédicas devido às notáveis propriedades superparamagnéticas, além da possibilidade de receber revestimento biocompatível. As MNPs são materiais do tipo SPION (*Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*), isto é, quando submetidas a um campo magnético externo e a posterior remoção do campo, o sistema magnético não apresenta magnetismo residual. Algumas das principais aplicações das MNPs são a separação e a detecção celular, agentes de contraste em imageamento por ressonância magnética (IRM), biossensores, entrega de drogas e hipertermia magnética. Essas aplicações dependem das características do material, sendo possível sintetizar MNPs com características desejadas (Arias *et al.*, 2018; Xiong *et al.*, 2022).

Nesse contexto, os processos de síntese, funcionalização e conjugação envolvidos na preparação de BNPs na maioria das vezes envolvem técnicas com várias etapas e desafios para a preservação das propriedades fluorescentes e magnéticas. Assim, a utilização da técnica de síntese *one-pot* (único frasco) mostra-se atrativa, uma vez que evita a formação de subprodutos e a perda de material de partida, que ocasionam aumento nos custos operacionais (Conceição, 2014). Portanto, o trabalho objetiva desenvolver uma rota de síntese pela técnica *one-pot* que permita obter BNPs com propriedades óptico-magnéticas robustas e investigar a interação entre os nanocomponentes.

## Material e Métodos

### Síntese das MNPs

Foram utilizadas MNPs em suspensão denominadas ferrofluido (FF). A síntese ocorreu por coprecipitação alcalina de sais de ferro (II) e (III), segundo metodologia reportada por Cabrera *et al.*, 2017. Para isto, soluções de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2:3) foram mantidas sob agitação e o agente precipitante foi adicionado até a mistura atingir o pH desejado. A solução permaneceu sob agitação e aquecimento em banho ultrassônico por 30 minutos. O material obtido foi lavado até alcançar pH neutro e armazenado a 4 °C para posterior utilização.

### Preparação dos BNPs

Os BNPs foram obtidos pela síntese dos PQs de CdTe em meio aquoso, na presença do FF, pela metodologia *one-pot*. Para isto, foi adicionado a um balão de duas bocas uma suspensão aquosa de FF. Após agitação, foram adicionados o cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) e o ácido mercaptosuccínico (AMS). O pH da suspensão foi ajustado usando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH). O telurito de sódio ( $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ ) e o borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) foram adicionados enquanto o sistema estava sob agitação e aquecimento. A reação prosseguiu sob atmosfera inerte de nitrogênio e agitação magnética a uma dada temperatura durante 5-6 horas. A razão molar dos elementos Cd:Te:AMS foi 5:1:6. A preparação dos PQs de CdTe-AMS sozinhos, isto é, sem a presença do FF, foi também realizada para a posterior comparação entre os sistemas, utilizando o mesmo protocolo de síntese.

### Caracterização dos BNPs

Os BNPs obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-visível (Espectrofotômetro Shimadzu - Modelo UV 1800), espectroscopia de emissão (Fluorímetro PerkinElmer – modelo LS 55) e medidas de potencial zeta (Nano ZS da Malvern). As análises foram realizadas utilizando os equipamentos disponíveis no Departamento de Química Fundamental (DQF), no Laboratório de Biofísica Química (LBQ) e no Instituto Keizo Asami (LIKA), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

## Resultados e Discussão

### Síntese das MNPs

A Figura 1 mostra o aspecto macroscópico das MNPs em suspensão obtidas, que exibiram um aspecto escuro, denso e uma boa estabilidade coloidal. A coloração escura da

suspensão permite inferir que a fase dominante do material magnético seja a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). As MNPs apresentaram uma resposta magnética excelente frente a aplicação do campo magnético externo (superímã de neodímio), com a separação imediata do material. Este comportamento é outro indício de que a magnetita se encontra como fase dominante no material magnético sintetizado. A boa estabilidade coloidal das MNPs, mesmo sem nenhum tratamento de superfície, indica o seu potencial uso em aplicações na nanomedicina.

Figura 1- Suspensão magnética de FF concentrado na ausência e na presença do campo magnético externo.



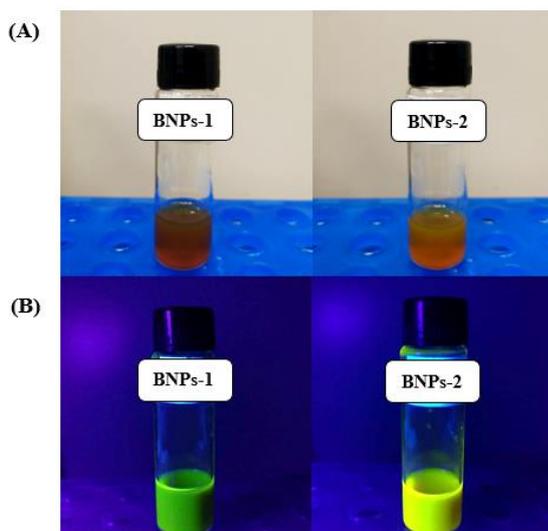
### Síntese e caracterização dos BNPs

Os experimentos envolvendo a síntese dos BNPs foram realizados investigando a temperatura e o tempo, com o objetivo de definir as melhores condições experimentais com preservação das propriedades magnéticas e fluorescentes. Assim, o BNPs-1 foi obtido a uma temperatura de 90 °C durante 5h, enquanto que o BNPs-2 foi obtido a uma temperatura de 110 °C durante 6h.

A Figura 2 apresenta o aspecto macroscópico dos BNPs obtidos. As amostras apresentaram uma diferença quanto à coloração sob luz ambiente, como mostra a Figura 2A. A presença do material magnético foi mais evidente na amostra BNPs-1, devido a coloração mais escura. A Figura 2B apresenta as amostras sob exposição à luz UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ), em que se torna ainda mais nítida a diferença entre os sistemas.

O BNPs-1 apresentou fluorescência com emissão no verde, enquanto o BNPs-2 apresentou fluorescência com emissão no amarelo. Essa diferença foi atribuída ao efeito do aumento da temperatura e tempo de síntese, que permitiu um maior crescimento dos nanocristais de PQs. Assim, quanto maior a temperatura e o tempo de síntese, mesmo na presença do FF, maior o tamanho dos PQs. Ainda, é importante destacar a boa estabilidade coloidal e a preservação de fluorescência de ambos os BNPs.

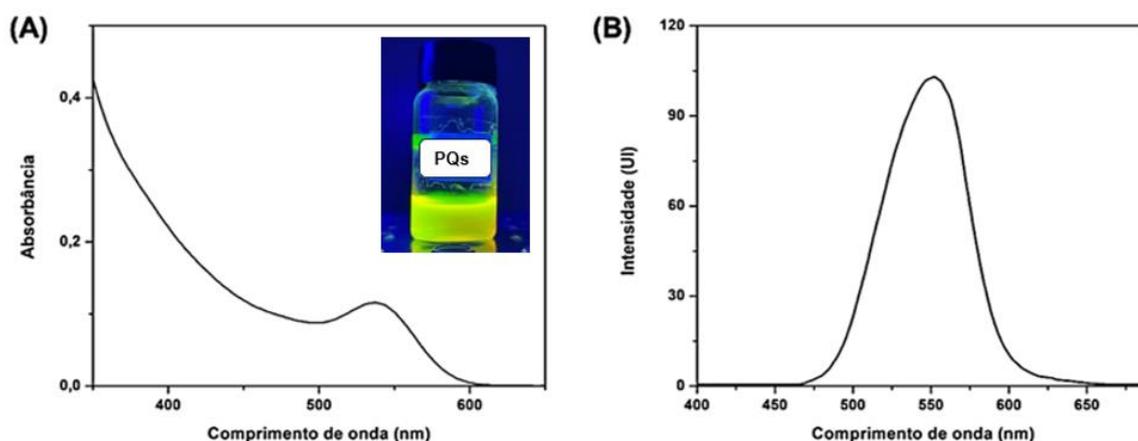
Figura 2- Aspecto macroscópico dos BNPs preparados pela técnica de síntese *one-pot* sob (A) ausência de luz UV e (B) presença de luz UV ( $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$ ).



A síntese dos PQs de CdTe-AMS, foi também realizada para investigar as possíveis contribuições ou interferências das nanopartículas magnéticas no processo de síntese dos BNPs. Para a síntese dos PQs foi utilizada a mesma metodologia empregada para a preparação dos BNPs, com a única diferença de que as MNPs em suspensão não foram adicionadas. As condições experimentais de síntese da amostra BNPs-2 foram utilizadas para a preparação dos PQs de referência (110 °C/6h).

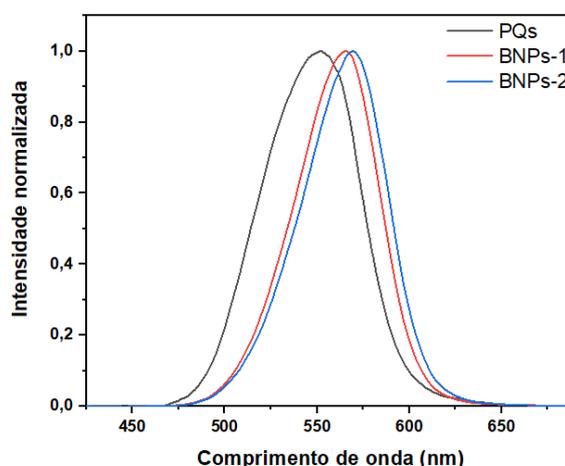
A Figura 3 mostra os PQs obtidos sob exposição à luz UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ), com exibição de fluorescência intensa emitida no amarelo, como também a caracterização óptica dos PQs. O perfil do espectro de absorção dos PQs indicou um primeiro máximo de absorção em 538 nm (Figura 3A), enquanto o espectro de emissão dos PQs evidenciou um pico máximo de emissão em 552 nm (Figura 3B) e uma largura à meia altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) de 64 nm. Os dados espectroscópicos de absorção permitiram calcular o diâmetro médio (Dagtepe *et al.*, 2010) de 3,0 nm e a concentração (Yu *et al.*, 2003) de *ca.* equivalente a 12,0  $\mu\text{M}$  dos nanocristais na suspensão.

Figura 3- PQs de CdTe-AMS na presença de luz UV ( $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ ) e Espectros de (A) absorção e (B) emissão dos PQs,  $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$ .



A caracterização óptica dos BNPs-1 e BNPs-2 é mostrada na Figura 4. O BNPs-1 exibiu um pico máximo de emissão em 565 nm e FWHM de 54 nm. O BNPs-2 apresentou um pico máximo de emissão em 569 nm e FWHM de 55 nm. Quando comparado aos PQs de referência, os BNPs apresentaram um deslocamento da banda de emissão para comprimentos de onda maiores (*redshift*). Ainda, as FWHM dos BNPs foram menores do que a dos PQs de referência, permitindo inferir que a presença das MNPs na síntese dos PQs dos BNPs pode ter contribuído para obter sistemas monodispersos, isto é, com uma distribuição de tamanho mais homogêneo.

Figura 4- Espectros de emissão dos PQs de CdTe-AMS e dos BNPs-1 e BNPs-2,  $\lambda_{exc} = 365$  nm.



Assim, este trabalho evidenciou condições de síntese que permitiram obter BNPs, pela técnica *one-pot*, com propriedades óptica e magnética estáveis, por um período de um ano após a preparação. De acordo com as medidas de potencial zeta, os PQs de CdTe-AMS apresentaram uma carga superficial de -40 mV, enquanto que os BNPs-1 e BNPs-2 obtiveram cargas superficiais de -34,8 mV e -38,6 mV, respectivamente. O potencial zeta menos negativo dos BNPs obtidos pode ser referente à contribuição do material magnético, que possui uma carga menos negativa quando comparada aos PQs de referência. Portanto, os resultados de potencial zeta permitem inferir que houve uma formação eficaz dos BNPs.

## Conclusões

A síntese dos PQs na presença das MNPs em um único sistema reacional utilizando a metodologia de síntese *one-pot* foi eficaz, permitindo obter BNPs com propriedades estáveis. Assim, os BNPs apresentaram um maior crescimento dos nanocristais de PQs, mesmo na presença das MNPs. A redução da FWHM dos BNPs obtidos, quando comparados aos PQs de referência, indicam uma distribuição mais homogênea do tamanho das nanopartículas formadas. Com isto, os BNPs apresentaram elevada estabilidade coloidal e química, além de comportamento óptico ativo e preservação da propriedade magnética, após um ano de síntese.

## Agradecimentos

À Universidade Federal de Pernambuco, ao Grupo de Pesquisa em Materiais Avançados e Nanotecnologia Aplicada, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à FACEPE pelos recursos.

## Referências

ARIAS, L. *et al.* Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications: A Perspective on Synthesis, Drugs, Antimicrobial Activity, and Toxicity. **Antibiotics**, 9 jun. 2018. v. 7, n. 2, p. 46.

AKBARI, M. *et al.* CdTe quantum dots prepared using herbal species and microorganisms and their anti-cancer, drug delivery and antibacterial applications; a review. **Ceramics International**, jun. 2020. v. 46, n. 8, p. 9979–9989.

CABRERA, M. P. *et al.* Highly fluorescent and superparamagnetic nanosystem for biomedical applications. **Nanotechnology**, 23 jun. 2017. v. 28, n. 28, p. 285704.

CONCEIÇÃO, H. P. **Síntese one-pot de  $\alpha$ -arilideno- $\delta$ -lactonas a partir de brometos alílicos funcionalizados: estudo das etapas reacionais e caracterização dos intermediários.** Dissertação (mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 277. 2014.

DAGTEPE, P. *et al.* Quantized Growth of CdTe Quantum Dots; Observation of Magic-Sized CdTe Quantum Dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, 22 set. 2007. v. 111, n. 41, p. 14977–14983.

KADIM, A. Applications of Cadmium Telluride (CdTe) in Nanotechnology. **Nanomaterials - Toxicity, Human Health and Environment**. 2020.

LU, X. *et al.* Glucose functionalized carbon quantum dot containing organic radical for optical/MR dual-modality bioimaging. **Materials Science and Engineering: C**, 1 jan. 2018. v. 82, p. 190–196.

SOBRINHA, I. G. **Síntese e caracterização físico-química de potenciais agentes de contraste bimodais baseados em Pontos Quânticos e complexos de Gadolínio.** Dissertação (mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, p. 89. 2018.

XIONG, J. *et al.* Magnetic Fluorescent Quantum Dots Nanocomposites in Food Contaminants Analysis: Current Challenges and Opportunities. **International Journal of Molecular Sciences**, 7 abr. 2022. v. 23, n. 8, p. 4088.

YU, W. W. *et al.* Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals. **Chemistry of Materials**, 7 jun. 2003. v. 15, n. 14, p. 2854–2860.