

Suprapartículas luminescentes como potenciais sensores multifuncionais

Palavras-Chave: [Nanopartículas], [Suprapartículas], [Luminescência]

Autores/as:

Alexia Lanza Nunes [Unicamp]

Prof. Paulo Cesar de Sousa Filho (orientador) [Unicamp]

INTRODUÇÃO:

Nanomateriais luminescentes possuem aplicações em detecção molecular de alta sensibilidade, imageamento celular de livre autofluorescência e determinação remota da temperatura.^{1,2,3} Em especial, nanopartículas (NP) dopadas com lantanídeos vêm sendo usadas para essas aplicações pela sua alta intensidade de luminescência sob excitação no ultravioleta e no infravermelho próximo (NIR). A aplicabilidade destas NPs luminescentes é definida de acordo com o formato e tamanho das partículas, posição das linhas de emissão, presença de moléculas de superfície, polarização, tempo de vida e outros fatores. Além disso, as superfícies das nanopartículas podem ser modificadas com diferentes tipos de moléculas para se obterem múltiplas propriedades ópticas.^{1,2,3} Nesse sentido, foram elaboradas técnicas para a formação de suprapartículas (SP) baseadas em nanopartículas de vanadatos de terras raras (TR) com diferentes composições. Foram sintetizadas estruturas submicrométricas (200-300 nm) com respostas luminescentes diferentes de acordo com o comprimento de onda (980 nm ou 1550 nm) de excitação em que serão submetidos. Para as emissões no vermelho e no NIR sob excitação em 980 nm, nanopartículas de YVO_4 dopadas com Yb/Tm/Ho foram analisadas e, para emissões no verde em excitação em 1550 nm, Y/Er foram utilizados como dopantes. As estruturas conhecidas como suprapartículas foram sintetizadas a partir da aglomeração controlada das nanopartículas de dois ou mais tipos. Assim, um dos conjuntos de emissão pode ser utilizado para termometria óptica, enquanto o outro conjunto é empregado para ativar fotoquimicamente corantes de interesse de maneira seletiva pelo comprimento de onda (Figura 1), com potenciais aplicações em terapia fotodinâmica.

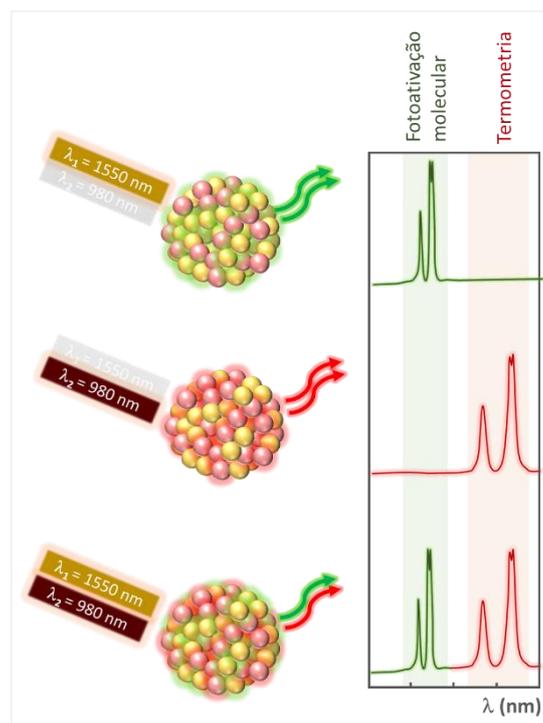


Figura 1. Esquemática da combinação de múltiplas propriedades luminescentes em suprapartículas sob diferentes excitações para combinação de propriedades

METODOLOGIA:

As nanopartículas foram sintetizadas com composições do tipo $(Y,Yb,Tm,Ho)VO_4$ (que deverão apresentar emissões mais intensas entre 650 e 800 nm), $(Y,Er)VO_4$ e $(Y,Yb,Er)VO_4$ (que deverão apresentar emissões mais intensas entre 500 e 550 nm). O preparo das nanopartículas consistiu na precipitação hidrotérmica desses produtos na presença de oleato de sódio como estabilizante.⁴ Adiciona-se o oleato de sódio a uma solução aquosa de cloretos de TR em uma proporção molar de 1:1 e, após homogeneização, adiciona-se à mistura uma solução aquosa de Na_3VO_4 (também em proporção $VO_4^{3-} : TR^{3+} = 1:1$); a mistura final deve ser tratada em autoclave a 200 °C por 6 h. Esse procedimento gera partículas de $TRVO_4$ de 40-50 nm estabilizadas por moléculas de oleato, com cristalinidade suficiente para apresentarem luminescência por upconversion sem a necessidade de tratamentos térmicos posteriores. Outra metodologia realizada foi a síntese através de uma adaptação da literatura⁵, que utiliza um excesso de ácido oleico e oleato de sódio, em que uma solução de NaOH é misturada com ácido oleico sob agitação constante. Em seguida, adiciona-se à solução anterior uma solução de TR^{3+} (1 mol L⁻¹). A mistura final foi tratada em autoclave a 200 °C por 2 h. A formação das suprapartículas partiu da adaptação de um protocolo recentemente desenvolvido para nanopartículas de fluoretos de TR.⁶ Dispersões das NPs de $TRVO_4$ dos dois tipos em ciclo-hexano foram utilizadas para formar emulsões óleo em água (na proporção $H_2O/C_6H_{12}=10/1$ v/v). Com a evaporação do solvente orgânico sob agitação (70 °C), as nanopartículas se agregam formando as suprapartículas (Figura 2). Essas supraestruturas foram posteriormente recobertas com uma camada de SiO_2 através da hidrólise de tetraetoxissilano (TEOS) em presença de brometo de hexadeciltrimetilamônio.

As características das emulsões, bem como das partículas finais produzidas, foram acompanhadas por espalhamento dinâmico de luz (DLS), difratometria de raios X (DRX), espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho e espectroscopia de luminescência UV-Vis- NIR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

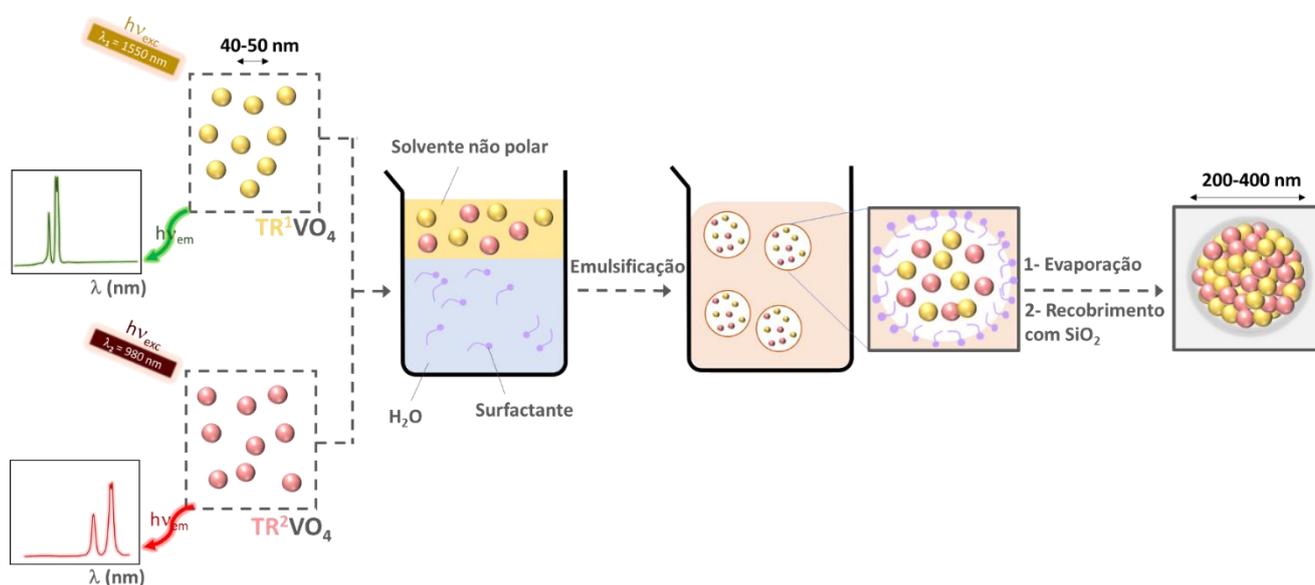


Figura 2. Esquemática do preparo de suprapartículas de vanadatos de TR a partir da agregação controlada de nanopartículas precursoras de diferentes composições iniciais TR^1VO_4 : $(Y,Yb,Tm,Ho)VO_4$, TR^2VO_4 : $(Y,Er)VO_4$ ou $(Y,Yb,Er)VO_4$ através da evaporação de emulsões de ciclo-hexano em água.

Foram sintetizadas estruturas nomeadas nanopartícula 1 (NP1), que tem como composição $(Y,Yb,Tm,Ho)VO_4$, e nanopartícula 2 (NP2), $(Y,Er)VO_4$, ambas obtidas pelo método envolvendo tratamento hidrotérmico a 200 °C/6 h. A nanopartícula 3 (NP3) de composição $(Y,Yb,Er)VO_4$ foi sintetizada pelo método com tratamento a 200 °C/2 h. A suprapartícula SP1 foi obtida com proporção de 1:1 das NP1 e NP2. Uma forma bem sucedida de analisar a estrutura de cristais formados é o uso de experimentos com difração de

raios X (DRX), que pode fornecer informações tridimensionais sobre a rede cristalina. Além disso, é possível identificar pequenas mudanças estruturais nos cristais, devido à alta sensibilidade desta técnica com respeito a tamanho, homogeneidade e composição das fases cristalinas. Os picos observados no difratograma da Fig.3. A e B estão em concordância com os do padrão referente à matriz YVO_4 (JCPDS, No. 17-0341), representados pela coloração vermelha no gráfico. Observa-se o mesmo conjunto de picos de difração, com intensidades relativas similares, sem a presença de picos referentes a outras fases cristalinas, o que sugere que a amostra é composta por uma única fase tetragonal característica da matriz. Entretanto, na Fig. 3C) os picos não se encontram bem definidos e apresentam-se mais largos que os anteriormente citados, indicando que a NP3 possui menor cristalinidade que as amostras anteriores ou que, na média, possui menor comprimento de coerência cristalina.

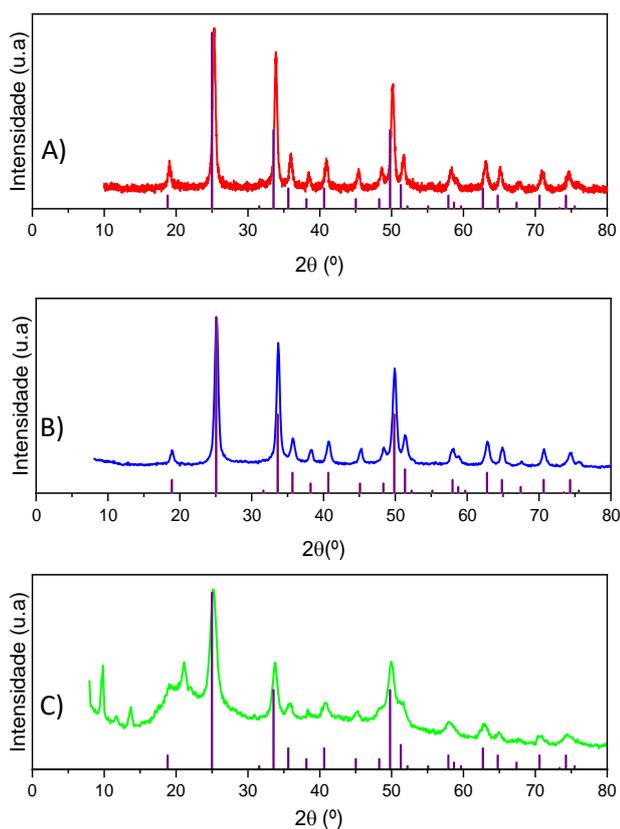


Figura 3. Difratogramas de raios X das nanopartículas individuais sintetizadas: A) nanopartícula 1 (Y,Yb,Tm,Ho) VO_4 , B) nanopartícula 2 (Y,Er) VO_4 e C) nanopartícula 3 (Y,Yb,Er) VO_4 utilizando radiação Cu-K α em comparação com o padrão (JCPDS, No. 17-0341)

No caso da NP3, na região entre $8^\circ < 2\theta < 20^\circ$ há a presença de outros picos, além daqueles compatíveis com o padrão, possivelmente sinais de resíduos da síntese, tais como oleato de sódio ou cloreto de sódio, em que um aprimoramento da lavagem pode apurar o resultado. Era esperado que a nanopartícula apresentasse elevada cristalinidade, considerando-se as condições de temperatura e pressão empregadas na síntese. Além disso, apesar da similaridade com o padrão de YVO_4 não dopado, uma análise mais criteriosa mostra uma pequena alteração na posição dos picos.

Os picos do difratograma experimental sofrem deslocamento para ângulos maiores, em relação aos de referência, indicando que as nanopartículas produzidas possuem distâncias interplanares menores. Isso se dá pois os íons usados como dopantes na matriz de ortovanadato de ítrio apresentam raios iônicos próximos, porém menores que do ítrio, diferença suficiente para afetar a distância entre os planos da estrutura cristalina.

Nos espectros no infravermelho da Fig. 4A) observam-se similaridade entre as diferentes amostras, com bandas em torno de 2900 cm^{-1} referentes ao estiramento em grupos CH_2 , característicos do ácido oleico. O estiramento da ligação O-H de moléculas de água e do grupo ácido carboxílico em sua forma protonada ($-COOH$), característico nessa região de absorção em aproximadamente $3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ também é perceptível em sobreposição a outras bandas.⁷ O pico mais intenso na região de 800 cm^{-1} é atribuído aos grupos VO_4^{3-} da estrutura tetragonal das nanopartículas. Essa banda se encontra alargada, provavelmente devido ao seu desdobramento em virtude da estrutura cristalina, da presença de outras moléculas (água, ácido oleico), além de defeitos intrínsecos das nanopartículas. Além disso, há outros picos característicos que se localizam nas proximidades, como é o caso da absorção menos intensa na região de 500 cm^{-1} , atribuído à ligação Y-O tal como descrito por ZHANG *et al.*⁸ Já os picos na região $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ são descritos pelo autor como a absorção devida à torção H-O-H em moléculas de água presentes na amostra. Ademais, na região $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ encontram-se o estiramento antissimétrico do grupo carboxilato desprotonado e também a torção do CH_2 provenientes dos grupos oleato.⁹

A análise de espalhamento dinâmico de luz DLS (Fig. 4B) também foi realizada para verificar o tamanho das estruturas formadas. Como as nanopartículas 1 e 2 foram sintetizadas pelo mesmo método era esperado que obtivessem tamanhos próximos, entretanto, a primeira foi de 23 nm e segunda de 69 nm. De tal forma essa discordância pode ser resultante da diferença de pH das soluções precursoras utilizadas, visto que o pH está diretamente relacionado à estabilidade das nanopartículas. A mudança do pH pode influenciar diretamente no potencial zeta do sistema, aumentando as chances de coagulação, pois cada tipo de nanopartícula é mais instável em pHs próximos ao seu ponto isoelétrico. A NP3 foi sintetizada por um método diferente, com elevada concentração de ligantes de superfície, já sendo esperado um menor tamanho comparado às anteriores.⁵ A Fig. 5B também apresenta a análise para a suprapartícula sintetizada pela metodologia proposta, sendo perceptível o aumento do tamanho para ~206 nm. Isso indica que possivelmente houve a agregação controlada das NP durante a evaporação do solvente na síntese, que deve ser confirmado em análises futuras de microscopia.

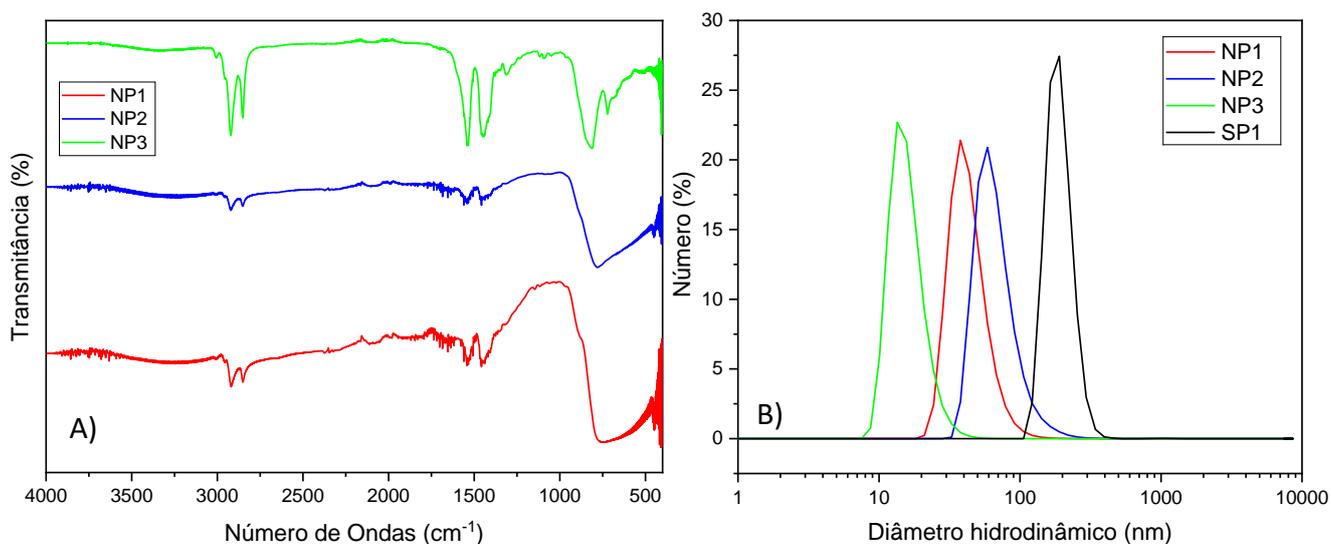


Figura 4. A) Espectros no infravermelho com transformada de Fourier das amostras NP1, NP2 e NP3 obtidas em refletância total atenuada e B) Análise de DLS das NP1, NP2 e NP3

A figura 5 apresenta o resultado obtido na análise de luminescência com as partículas na forma de pós, com excitação nos comprimentos de onda de 980 nm para emissão no vermelho (650-800 nm) e o comprimento de 1550 nm para emissão no verde (500-550 nm). Sob excitação em 980 nm, a NP1 (Y,Yb,Tm,Ho)VO₄ apresenta maior intensidade de emissão próximo a 650 nm referente à transição $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ (Ho), enquanto a NP2 (Y,Er)VO₄ demonstra grande emissão no verde em 520-565 nm devido às transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er). Já a NP3 (Y, Yb, Er)VO₄ apresenta emissão no verde com excitação em 980 nm, como mostra a Fig. 5B.

De maneira que a NP1 não é excitável em 1550 nm, este sistema não foi investigado sob excitação neste comprimento de onda, ademais, a NP2 apresenta emissão tanto no verde como no vermelho, com maior intensidade na primeira região em 520-565 nm. A transição responsável pela emissão em ~650 nm nesse caso é a $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (Er). A NP3 não apresentou emissão nesse comprimento de excitação.

A SP1 foi elaborada de modo a apresentar emissão na região do verde sob excitação em 1550 nm de forma similar à NP2, e emissão na região do vermelho sob excitação em 980 nm oriunda da contribuição da NP1. Em seu espectro de emissão, é perceptível um sinal de baixa intensidade na primeira região, sendo que praticamente não se observam emissões na região do vermelho. Por outro lado, sob excitação em 980 nm, a SP1 apresenta intensas emissões no vermelho, como esperado. Com isso, infere-se que a composição da

suprapartícula deve ser otimizada, de modo a fornecer emissões com intensidades comparáveis sob excitação nestes dois comprimentos de onda

Tendo em vista a baixa intensidade da emissão no verde da SP1, uma alternativa para melhorar é aumentar a proporção utilizada de NP2 na síntese. Para a emissão no vermelho, pode-se abordar um novo comprimento de onda de excitação em 808 nm, que também deverá ativar a luminescência dos íons presentes na NP1 segundo os resultados da literatura.

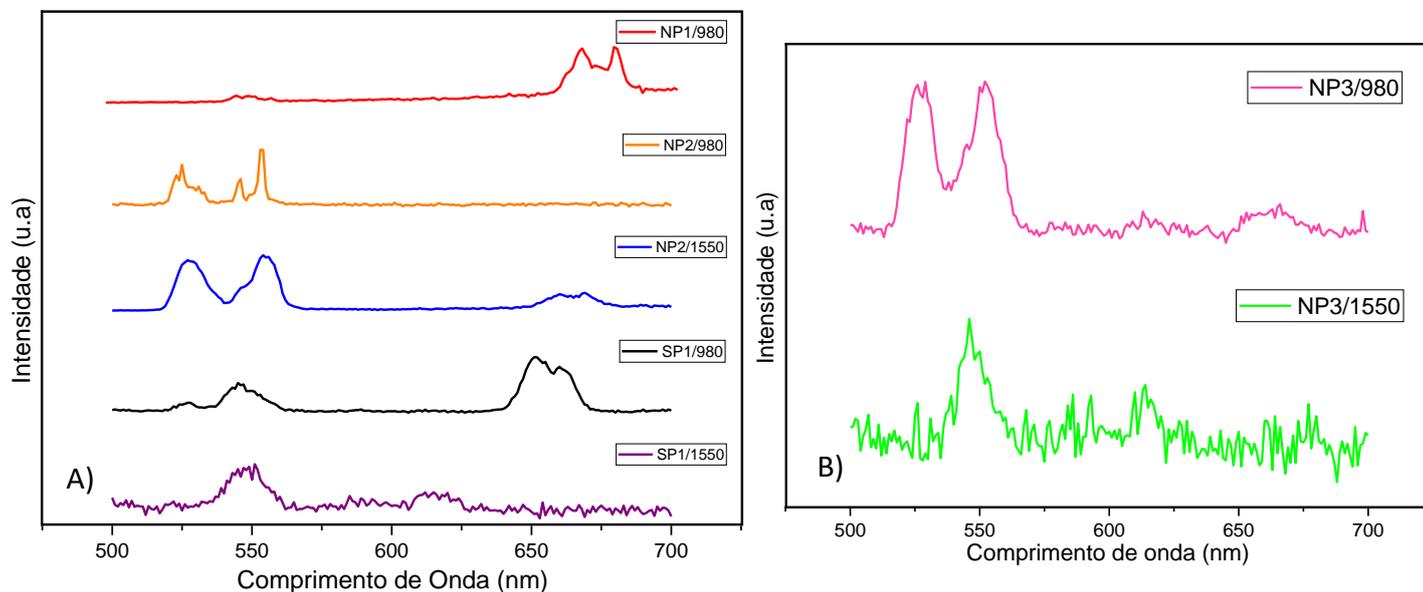


Figura 5. Espectros de luminescência em comprimentos de excitação de 980 nm e 1550 nm para A) NP1, NP2 e SP1 e B) NP3

CONCLUSÕES:

Apesar da diferença de tamanho entre as nanopartículas, a metodologia para a síntese das nanopartículas individuais foi capaz de fornecer estruturas tetragonais cristalinas com as propriedades luminescentes requeridas. Já a metodologia utilizada para sintetizar a NP3 não forneceu a emissão sob excitação em 1550 nm, obtendo-se partículas muito pequenas e de baixa cristalinidade apresentando resíduos da síntese.

A suprapartícula sintetizada teve seu tamanho próximo de 200 nm, entretanto ainda se faz necessário o ajuste da sua emissão, aumentando a proporção da nanopartícula com érbio para maior emissão no verde. Além disso, para permanecer com a única emissão no vermelho proveniente da NP1, pretende-se alterar o comprimento de excitação para 808 nm, que deverá excitar seletivamente esta nanopartícula a fim de produzir suprapartículas com respostas luminescentes ortogonais.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] - Wang, F.; Liu, X.; Acc. Chem. Res. **2014**, 47, 1378-1835.
- [2] - Wang, C.; Li, X.; Zhang, F.; Analyst **2016**, 141, 3601-3620.
- [3] - Brites, C. D. S.; Balabhadra, S.; Carlos, L. D.; Adv. Opt. Mater. **2018**, 1801239, 1–30.
- [4] - Taniguchi, T. et al.; J. Mater. Sci. **2012**, 47, 2241-2247.
- [5] - Pu, Y. et al.; Powder Technol. **2018**, 340, 208–216.
- [6] - Zhang, Z. et al.; Nature Commun. **2019**, 10, 4856 (1-10).
- [7] - Premaratne, W.A.P.J, et al. Journal of Science of the University of Kelaniya Sri Lanka. **2014**, 8,33–48.
- [8] - Zhang, S, et al. Acta Phys. Pol. A. 2014, 125, 105– 110
- [9] - Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach; em Meyers, R.A. Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, 2011.