



Estudo da organização de nanobastões de ouro sobre partículas submicrométricas de $\text{TRPO}_4\text{-TRVO}_4$ (TR = Y, Yb, Er, Nd) para a combinação de nanotermometria óptica e catálise plasmônica

Palavras-Chave: Luminescência de íons TR^{3+} , Nanopartículas metálicas, Deposição controlada

Gabriel Moronari Domingues da Silva – Unicamp

Tamires Maira Oliveira - Unicamp

Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho (orientador) - Unicamp

INTRODUÇÃO

Diferentes classes de nanomateriais vêm sendo desenvolvidas a fim de aplicá-los nestas distintas áreas de forma eficiente e em escala reduzida. Uma importante classe de materiais é a de partículas inorgânicas dopadas com os íons TR^{3+} (Y, Sc e lantanídeos), como oxossais de molibdato, vanadato e fosfato. Para a obtenção deste tipo de material, a metodologia de síntese hidrotérmal é amplamente aperfeiçoada no intuito de produzir partículas com a morfologia e demais características desejadas a partir de diferentes ânions, como os oxossais ou ainda fluoretos, também amplamente utilizados.^[1,2] Com o objetivo de se obter partículas esféricas e ocas, por exemplo, *templates* de sacrifício têm sido vastamente estudados, uma vez que a morfologia da partícula precursora é mantida após a transformação no produto desejado. O processo de formação das esferas ocas é caracterizado pelo efeito Kirkendall: a espécie precursora é constantemente consumida no interior da nova camada de produtos que é formada de forma igualmente constante, como representado pela evolução da reação conforme a figura 1 abaixo.^[3]

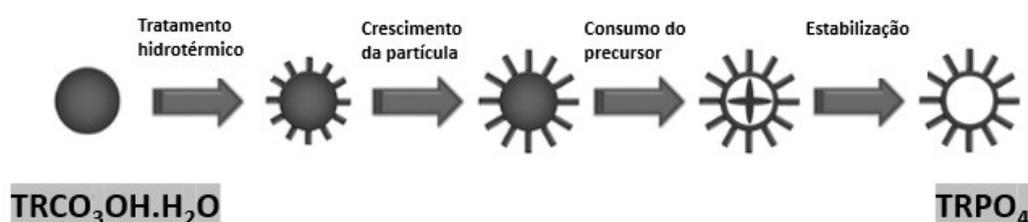


Figura 1. Esquema de conversão da partícula precursora em TRPO_4 por meio de tratamento hidrotérmal. Adaptado de [3].

Além disso, outra importante classe de nanopartículas são as metálicas, que podem apresentar ressonância localizada de plásmons de superfície. Este efeito é caracterizado pela oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução, que permitem uma forte absorção óptica em comprimentos de onda que dependem da composição do material, da forma, da carga eletrônica, do meio em que as partículas estão dispersas e de seu tamanho.^[4,5] A excitação de nanopartículas plasmônicas pode ser direcionada à aceleração e controle das transformações moleculares, no campo denominado catálise plasmônica.^[5] Esta tem sido uma alternativa promissora à catálise tradicional, em consonância com os conceitos de economia de átomos e de energia, já que as condições de reação são fundamentalmente brandas e os catalisadores reutilizáveis.

Ainda que o uso de nanopartículas metálicas em catálise seja um campo de crescente importância, o uso de estruturas combinadas capazes de desempenhar catálise plasmônica e monitorar a temperatura local é escassamente

descrito na literatura. Dessa forma, o desenvolvimento de nanotermômetros capazes de controlar e medir com precisão mudanças de temperatura local induzidas por plásmons nas proximidades de nanoestruturas metálicas é um grande desafio, com perspectivas promissoras no campo da catálise.^[6] Dessa forma, metodologias de deposição de nanopartículas metálicas sobre partículas com propriedades luminescentes que visem controlar a quantidade e organização dessa disposição, com o intuito de obter respostas altamente precisas, precisam ser desenvolvidas e otimizadas.

Com isso, este projeto pretende combinar a nanotermometria luminescente baseada em íons TR³⁺ em partículas submicrométricas de matrizes mistas às propriedades de superfície de nanopartículas metálicas (Figura 2), de modo a tornar possível a avaliação local da temperatura em sistemas de catálise plasmônica e possibilitar o acesso a informações mais detalhadas com respeito aos mecanismos e ao funcionamento destes processos.^[6,7]

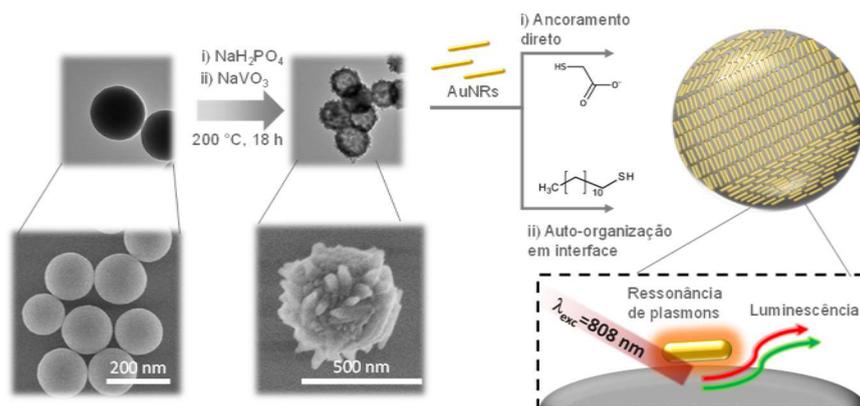


Figura 2. Representação da proposta de obtenção das estruturas do tipo TRPO₄-TRVO₄@AuNR a partir da deposição de nanobastões de ouro (AuNR) sobre partículas submicrométricas mistas de fosfato/vanadato de TR por ancoramento direto (i) ou auto-organização em interface (ii).

METODOLOGIA

Para se obter o sistema TR@AuNPs, os procedimentos experimentais foram realizados conforme descrito abaixo e posteriormente caracterizados em relação à sua composição (FTIR, UV-Vis, Raman), à morfologia (MEV) e à luminescência (espectroscopia de luminescência Vis-NIR).

a. Síntese de matrizes mistas de TR³⁺

A primeira etapa para a síntese das partículas foi preparar uma solução 10 mmol L⁻¹ em cátions TR, com 69% de Y, 20% de Yb, 10 % de Nd e 1% de Er,^[8,9] sendo todos estes sais da Sigma-Aldrich — YCl₃.6H₂O 99,9%; Yb(NO₃)₃.5H₂O 99,9%; Nd(NO₃)₃.5H₂O 99,9%; Er(NO₃)₃.5H₂O 99,9%. Nesta solução, transferida para um balão de reação de fundo redondo, foi adicionada ureia (Sigma-Aldrich, 99%) com concentração final de 15 g L⁻¹ agitando-se por 30 min sob temperatura ambiente, para, por fim, aquecer a 95 °C por 3 h com alta agitação e obter os precursores TRCO₃OH.H₂O. Ao final da reação, o precipitado foi lavado por centrifugação com água milli-Q três vezes consecutivas, com volume de 15 mL em cada lavagem. Posteriormente, metavanadato de amônio (NH₄VO₃) e de hidrogenofosfato de amônio [(NH₄)₂HPO₄] foram pesados de forma que o produto contivesse 30% de PO₄³⁻ e 70% de VO₄³⁻ em relação aos íons terras raras. Ambos os precursores aniônicos eram reagentes da Sigma-Aldrich, NH₄VO₃, 99% e (NH₄)₂HPO₄ 98%.^[10] De posse dos precursores hidroxicarbonato de TR³⁺ obtidos na primeira etapa, a suspensão foi sonicada por 3 min de forma branda; com a adição do sal de fosfato, a suspensão foi então aquecida sob agitação constante a 70 °C por 30 min. Após este aquecimento, transferiu-se a suspensão para um reator de teflon a fim de se realizar a primeira fase da síntese hidrotérmica: 200 °C por 6 h. No final deste processo, o sistema foi resfriado, aberto e adicionou-se o sal de vanadato, tratando-se hidrotérmicamente a mistura pela segunda vez a

200 °C por 12 h. Com as partículas tratadas, o precipitado foi lavado três vezes consecutivas, com ~15 mL em cada lavagem^[10]. Como alternativa à obtenção deste tipo de matriz mista, realizou-se a formação das estruturas TRVO₄-NaTRF₄ através de uma primeira etapa na presença de NaBF₄ (TR³⁺/F⁻ =3/4, mol/mol) e adição de HNO₃ (0,001 mol L⁻¹) para acidificação até pH = 3 com posterior aquecimento a 50 °C e agitação por 3 h. Passado esse tempo, lavou-se as partículas e a segunda etapa é dada por 12 h de tratamento hidrotérmico em presença de NH₄VO₃ (TR³⁺/VO₃⁻ =3/2, mol/mol). Para obtenção das partículas TRVO₄, aplicou-se apenas o tratamento hidrotérmico de 12 h na presença de NH₄VO₃. Por fim, para as partículas do tipo TRVO₄-TR₂(MoO₄)₃ procedeu-se com a mesma metodologia das partículas com fosfato, substituindo-se o ânion precursor por (NH₄)₆Mo₇O₂₄.

b. Síntese de AuNPs

Preparada a solução de HAuCl₄, a próxima etapa foi formar as sementes de ouro: 5 mL de CTAB (brometo de hexadeciltrimetilamônio, solução aquosa) 0,20 mol L⁻¹ foram misturados com 5 mL HAuCl₄ 0,5 mmol L⁻¹; sob agitação constante acrescentou-se 600 µL de NaBH₄ 0,010 mol L⁻¹ e obteve-se uma suspensão de cor castanha. Na etapa de crescimento das sementes, em um balão de reação foram adicionados 200 µL de AgNO₃ 4 mmol L⁻¹ e 5 mL de CTAB 0,20 mol L⁻¹, sob agitação branda a 25 °C; depois foram adicionados 5 mL de HAuCl₄ 1 mmol L⁻¹ e 70 µL de ácido ascórbico 0,0788 mol L⁻¹. Por fim, foram adicionados 12 µL da suspensão de sementes. Após 20 min, a suspensão passa a ser rosa e os nanobastões de ouro foram formados.^[11]

c. Formação do sistema TR@AuNRs por auto-organização em interface

Em um primeiro momento, a suspensão de AuNRs (10 mg mL⁻¹) foi adicionada à suspensão de partículas de TR³⁺ (50 mmol L⁻¹), de modo que ambas as partículas ficassem dispersas no mesmo meio contínuo (água) e que a proporção de TR/AuNRs fosse de 20/1 m/m, conforme representado na figura 3a. Posteriormente, adicionou-se 125 mg de SDS (dodecilsulfato de sódio), homogeneizando-se o sistema para que depois fosse adicionado dodecano e a emulsão fosse formada após agitação por sonicação (figura 3b). Assim, adicionou-se 10 µL de dodecanotiol a fim de aferir a auto-organização dos AuNRs sobre as partículas de TR³⁺ (figura 3c) para que, por fim, o sistema fosse aquecido a 90° C e a fase descontínua, que é a água e que apresenta menor temperatura de ebulição (figura 3d), fosse evaporada. O sistema TR@AuNRs ficou suspenso então em dodecano, sendo lavado sequencialmente com etanol e água.

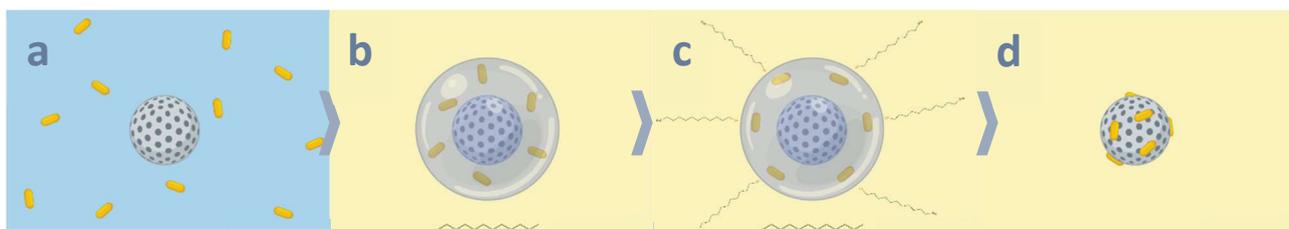


Figura 3. Esquema do processo de dispersão das diferentes partículas em um mesmo meio contínuo (a), com posterior formação da emulsão (b) e adição de dodecantiol (c) para por fim formar TR@AuNRs por meio da evaporação da fase descontínua

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação à composição das partículas submicrométricas de TR³⁺, foram realizadas análises de espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR, espectrômetro Agilent Cary 630 com cristal de diamante). A figura 4 apresenta os espectros obtidos para cinco partículas diferentes contendo os estiramentos e deformações das respectivas moléculas, sendo uma delas o precursor de hidroxicarbonato de terras raras (4a), e quatro delas às partículas finais após o tratamento hidrotérmico: TRVO₄-TRPO₄ (4a) e TRVO₄-NaTRF₄ (4b), TRVO₄-TR₂(MoO₄)₃ (4b) e TRVO₄ (4b).^[9]

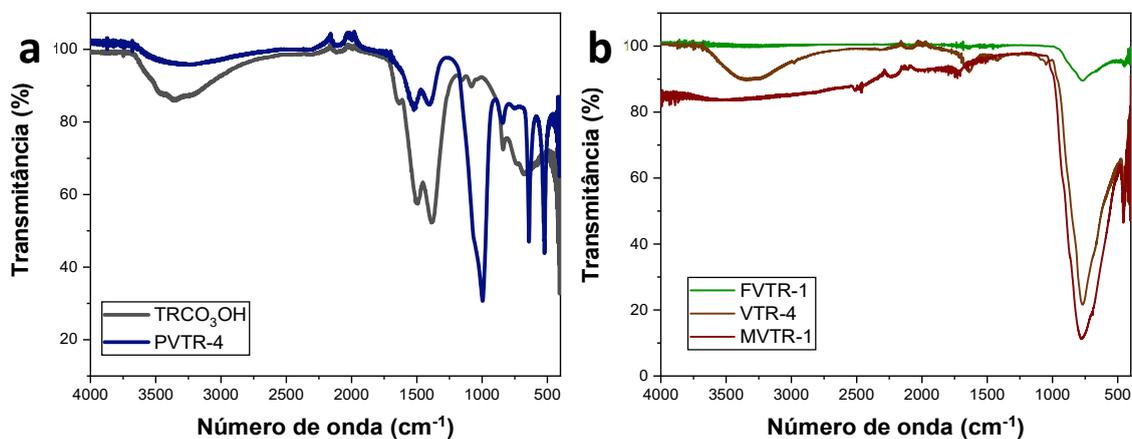


Figura 4. Espectros de transmitância na região do infravermelho da partícula precursora TRCO_3OH (a) e das partículas finais $\text{TRVO}_4\text{-TRPO}_4$ (a) e $\text{TRVO}_4\text{-NaTRF}_4$ (b), $\text{TRVO}_4\text{-TR}_2(\text{MoO}_4)_3$ (b) e TRVO_4 (b)

Como as bandas vibracionais dos ânions MoO_4^{2-} e VO_4^{3-} originam sinais na mesma região do infravermelho, de $\sim 600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, observou-se no caso da partícula MVTR1 um alargamento da banda nesta região, indicando a sobreposição das bandas contribuintes de cada espécie aniônica. A fim de confirmar a formação da partícula com matriz mista de molibdato e vanadato de terras raras, aplicou-se então a espectroscopia Raman no intuito de distinguir tais ânions. Na figura 5 é possível observar bandas características – ν_1 , ν_2 e ν_3 – de espalhamento Raman para o ânion MoO_4^{2-} (assim como outras bandas provenientes do VO_4^{3-}).^[12]

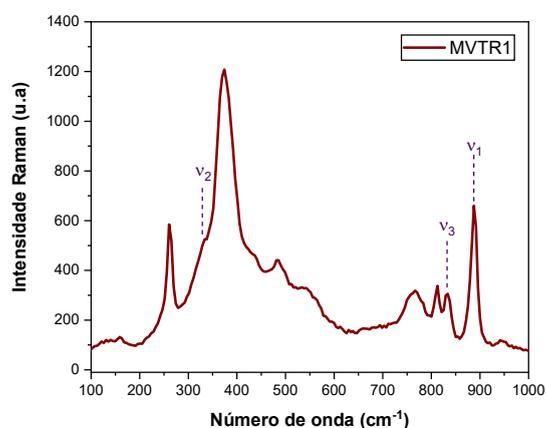


Figura 5. Espectro Raman da amostra MVTR1

Por sua vez, para os AuNRs, foi realizada uma análise de espectroscopia de absorção no UV-Vis (espectrofotômetro Agilent HP 8453) a fim de averiguar se a morfologia. Segundo a literatura,^[11] é apropriado que estas nanopartículas possuam bandas de absorção em torno de 500 e 800 nm, referentes à seção transversal e longitudinal, respectivamente. O espectro obtido (figura 6) apresenta duas bandas apropriadas, uma com pico em 515 nm e outra com pico em 778 nm.

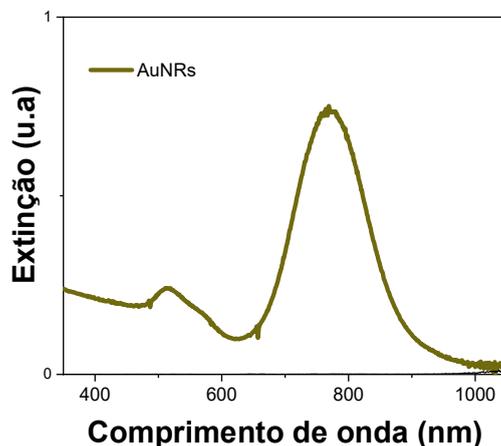
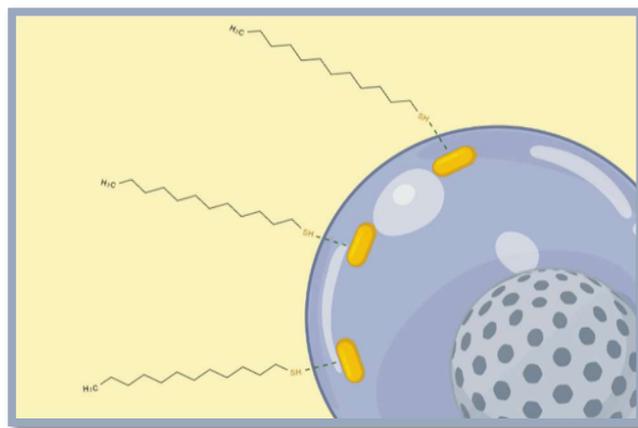


Figura 6. Espectro de extinção no UV-Vis da suspensão de AuNRs.

De posse dos dois tipos distintos de materiais devidamente caracterizados, a deposição dos AuNRs sobre as partículas submicrométricas de TR^{3+} foi realizada utilizando a metodologia de auto-organização em interface. Para isso, utilizou-se da característica interação existente entre grupos tiol com a superfície das nanopartículas metálicas de ouro, que é descrita por uma coordenação RS-Au. Mesmo se tratando de um tipo mais fraco de ligação, ela possui força próxima à ligação Au-Au e pode transpassar a interface água-óleo de uma emulsão^[13], possibilitando uma auto-organização dos nanobastões na interface da gota de água com o meio contínuo (figura 7). Essa auto-organização afere ao sistema um maior controle da quantidade e homogeneidade de deposição das nanopartículas sobre as partículas submicrométricas.

Figura 7. Exemplificação da auto-organização gerada pela coordenação do grupo tiol do dodecanotiol com os nanobastões de ouro na interface água-óleo da emulsão.



Após a procedimento de deposição, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura sobre o sistema obtido. Na figura 8 é possível notar os nanobastões de ouro se encontram sobre as partículas submicrométricas, mas não de forma homogênea. Isto indica que são necessárias pequenas modificações na metodologia de formação da emulsão, como no tamanho das gotas de água que contêm os sistemas individuais (seja pela alteração da concentração de SDS ou na forma de agitação), ou ainda na concentração de dodecanotiol, que é responsável pela auto-organização dos AuNRs. Além disso, percebe-se a presença de uma grande quantidade de matéria orgânica sobre o sistema TR@AuNRs, podendo ser eliminada por uma lavagem mais eficiente, com ciclos de ciclohexano, etanol e água.

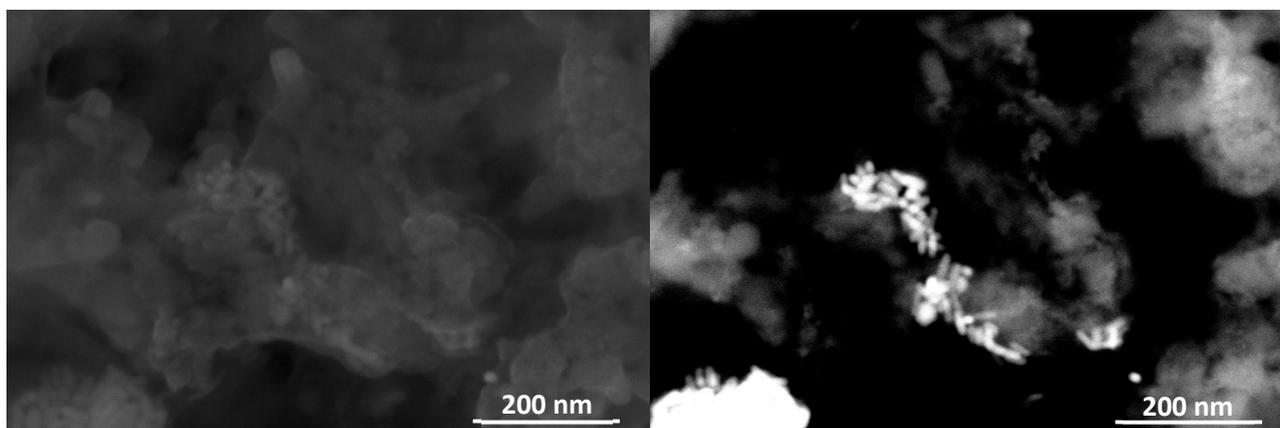


Figura 8. Imagens de MEV do sistema TR@AuNRs exibindo a deposição dos nanobastões sobre as partículas submicrométricas

CONCLUSÕES

A caracterização das partículas submicrométricas demonstraram resultado esperado, ainda mais por se tratar de matrizes mistas não exploradas por meio da metodologia de síntese aplicada. Por sua vez, a combinação dos sistemas individuais em um único sistema se mostra extremamente útil para o monitoramento de reações que ocorram por catálise plasmônica, sendo este o próximo passo do projeto. Desse modo, espera-se que, com a otimização da metodologia de deposição que já se mostrou viável, reações modelos possam ser utilizadas para averiguar a potencialidade deste material e a possibilidade de aplicação em outros meios, como biológicos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] SIGOLI, F. A. (Org.); BISPO Jr., A. G. (Org.); de SOUSA FILHO, P. C. (Org.); **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas, Editora Átomo, 2022.
- [2] de SOUSA FILHO, P. C. **Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de Terras Raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo**. Ribeirão Preto, 2013.
- [3] XU, Z. et al. *Journal of Materials Chemistry*, 11, 2011, 3686-3694.
- [4] Scholl, J.A. et al.; *Nature*. **2012**, 483, 421-427.
- [5] Hou, W., Cronin, S.B.; *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1612-1619.
- [6] Geitenbeek, R. G et al; *ACS Catal.* **2018**, 8, 2397-2401.
- [7] Perrella, R.V., de Sousa Filho, P.C.; *Dalton Trans.* 2020, 49, 911-922.
- [8] Nexha, A. et al.; *Nanoscale*. **2021**, 13, 7913-7987.
- [9] Li, Jiajia. et al; *Ceramics Intern.* 2017, 43, 6333-6339.
- [10] de Sousa Filho, P.C. et al.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, 9, 1635-1644.
- [11] Nikoobakht, B.; El-Sayed, M.A.; *Chem. Mater.* 2003, 15, 1957-1962.
- [12] Wachs, H.; Briand, L.; *J. Phys. Chem. B*. 2005, 109, 23491-23499.
- [13] Hakkinen, H. *Nature Chem.* 2012, 4, 443-455.