

# HETERONANOESTRUTURAS DE VANADATOS-FLUORETOS DE TERRAS RARAS PARA TERMOMETRIA E CATÁLISE

**Palavras-Chave:** HETERONANOESTRUTURAS, TERRAS RARAS, TERMOMETRIA, CATÁLISE

**Autores(as):**

**GABRIELI NOVAK GOMES, IQ - UNICAMP**

**Prof. Dr. PAULO CESAR DE SOUSA FILHO, IQ - UNICAMP**

---

## INTRODUÇÃO:

As nanozimas representam uma área de pesquisa vanguardista e altamente inovadora, consistindo em sólidos inorgânicos que mimetizam o funcionamento das enzimas biológicas, mas com diversas vantagens em relação a essas últimas. Entre os benefícios estão a maior estabilidade frente a variações de pH e temperatura, custo de síntese reduzido e facilidade na extração e purificação, o que tem atraído a atenção da comunidade científica e industrial.<sup>(1-3)</sup>

Estudos recentes demonstraram que nanopartículas de  $\text{CeVO}_4$  são extremamente promissoras para replicar a função de enzimas como a superóxido dismutase (SOD)<sup>(4)</sup>, que converte superóxido ( $\text{O}^{\cdot-}$ ) em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e a citocromo c oxidase (CcO)<sup>(5)</sup>, responsável por reduzir o oxigênio à água na membrana mitocondrial. Mudanças nas estruturas e funções dessas enzimas podem estar associadas a condições como câncer, Alzheimer, Parkinson, esclerose lateral amiotrófica (ELA) e diabetes<sup>(4,5)</sup>. Portanto, a pesquisa de substitutos inorgânicos, como o  $\text{CeVO}_4$ , é altamente desejável. Além disso, combinar a atividade nanoenzimática do  $\text{CeVO}_4$  com outras propriedades terapêuticas em uma única partícula é uma área promissora a ser explorada, transformando esta possível nanopartícula em uma nanoestrutura multifuncional.

Nesse contexto, a nanotermometria óptica com nanopartículas luminescentes de conversão ascendente de energia (*upconversion nanoparticles* - UCNPs) permite medir a temperatura em escala nanométrica de forma remota e não invasiva, o que é particularmente útil em sistemas biológicos pequenos, ao contrário dos métodos de contato tradicionais. A medição precisa da temperatura em ambientes celulares é crucial não apenas para diagnóstico, mas também para o estudo detalhado de mecanismos celulares associados a diversas condições, desta forma, seria uma ferramenta útil a ser combinada com a atividade nanoenzimática do  $\text{CeVO}_4$ <sup>(6,7)</sup>.

No entanto, a emissão eficiente de luz por *upconversion* pode ser prejudicada pelos processos de transferência de elétrons na matriz de  $\text{CeVO}_4$ . Para melhorar o desempenho luminescente, a solução proposta é combinar uma fase de  $\text{LaF}_3$  com a matriz de  $\text{CeVO}_4$  na mesma nanopartícula. Os trifluoretos de lantanídeos são frequentemente mencionados como matrizes eficazes para luminescência por *upconversion*, devido a seus altos rendimentos quânticos, baixa energia de fônon e menor propensão a perdas superficiais.<sup>(6-9)</sup>

Assim, o presente trabalho se propôs a desenvolver metodologias sintéticas para criar heteronanoestruturas que unam as propriedades de nanotermometria e atividade nanoenzimática, combinando fluoretos e vanadatos em uma única nanopartícula. As partículas sintetizadas apresentam duas fases cristalinas distintas: uma fase de trifluoretos de terras raras, que atua como matriz para os íons lantanídeos dopantes, visando à atividade luminescente e nanotermométrica, e uma fase de  $\text{CeVO}_4$  nas camadas externas do sólido, que apresentaria atividade nanoenzimática. Buscou-se maximizar a resposta luminescente e nanotermométrica.

## METODOLOGIA:

Foram realizados cinco diferentes procedimentos sintéticos para a obtenção da nanopartícula com a heteronanoestrutura proposta. Todos baseiam-se em uma abordagem *bottom-up* utilizando precipitação homogênea

com ureia como agente para gerar os hidroxicarbonatos de lantanídeos, que atuam como moldes precursores (*templates*) que permitem um controle mais fino de tamanho e morfologia das partículas. <sup>(10)</sup> Após a obtenção dos precursores, a conversão aos produtos finais se deu através de duas abordagens: ou *step-by-step* (por etapas), em que os intermediários são isolados e purificados antes das etapas seguintes; ou a abordagem *one-pot*, em que a conversão aos trifluoretos e ortovanadatos ocorre imediatamente no mesmo sítio reacional, sem a purificação dos intermediários.

## 1. SÍNTESE EM ÁGUA STEP-BY-STEP

Levando em conta trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, <sup>(11, 12)</sup> a solução de terras raras (TR) foi preparada de modo a conter 1 mmol de cátions TR em uma composição do tipo  $(La_{0,468}Ce_{0,312}Yb_{0,2}Er_{0,02})$ . Esta solução foi preparada em um volume de 100 mL de água desionizada. Nessa etapa, foram utilizados cloreto de lantânio ( $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ , 0,468 mmol), nitrato de cério ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 0,312 mmol), nitrato de itérbio ( $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 0,2 mmol) e nitrato de érbio ( $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 0,02 mmol) em água desionizada.

A primeira etapa deste processo *step-by-step* é a formação dos precursores, partindo da solução homogeneizada de terras raras. Adiciona-se ureia ( $CH_4N_2O$ , 24,97 mmol) à solução, em uma concentração de 15 g  $L^{-1}$ , <sup>(13)</sup> visando à sua lenta decomposição em meio aquoso, que proporcionará a nucleação uniforme das nanopartículas. <sup>(10)</sup> Em sequência, agita-se a mistura vigorosamente por 30 min à 25 °C. Adiante, a solução é aquecida a 95 °C por 3 h, sob agitação. O produto foi coletado por centrifugação (6000 rpm/15 min), o precipitado foi lavado com água desionizada até a condutividade do sobrenadante ser aproximadamente 100  $\mu S cm^{-1}$ . <sup>(12)</sup>

Os precursores foram ressuspensos em água desionizada. À suspensão, buscando a reação de somente metade do material disponível, foram adicionados 1,5 mmol de fluoreto de sódio sob agitação buscando uma proporção de 2:3 TR:F. Em sequência o meio foi aquecido a 50 °C por 3 h. O produto foi coletado por centrifugação, o precipitado foi lavado com água desionizada até a condutividade do sobrenadante ser aproximadamente 100  $\mu S cm^{-1}$ . <sup>(14)</sup>

Após esse processo, os intermediários foram ressuspensos em água desionizada e adicionou-se à suspensão o metavanadato de sódio ( $NaVO_3$ , 1 mmol) sob agitação. Em sequência, o meio foi aquecido a 100 °C por 2 h. O produto foi coletado por centrifugação (6000 rpm/15 min), o precipitado foi lavado com água desionizada até a condutividade do sobrenadante ser aproximadamente 100  $\mu S cm^{-1}$ . Quando necessário, o produto foi seco a vácuo. <sup>(11)</sup>

## 2. SÍNTESES EM EG/H<sub>2</sub>O ONE-POT

Para a primeira síntese neste método, a solução de terras raras utilizada conserva seus materiais de partida e proporções mencionados no item 1, entretanto utiliza-se como solvente uma mistura de etilenoglicol (EG,  $C_2H_6O_2$ ) e água desionizada, na proporção 3:2 EG/H<sub>2</sub>O. <sup>(11)</sup> A esta solução é adicionada ureia na concentração de 15 g  $L^{-1}$  e, em sequência, agita-se o sistema vigorosamente por 30 min à temperatura ambiente. Em seguida, a solução é aquecida a 95 °C por 3 h, sob agitação. Após esta etapa, a temperatura é ajustada para 50 °C, o pH é regulado para 3 com a adição de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) e é adicionado o tetrafluoroborato de sódio ( $NaBF_4$ , 4 mmol) dissolvido em 10 mL da mistura de solventes, mantendo a proporção H<sub>2</sub>O/EG. <sup>(14)</sup> Após 3 h de reação, a temperatura é novamente ajustada para 100 °C, é adicionado o metavanadato de sódio ( $NaVO_3$ , 1 mmol) e a reação é mantida por 2 h sob agitação. O produto foi coletado por centrifugação (6000 rpm/15 min), o precipitado foi lavado com água desionizada até a condutividade do sobrenadante ser aproximadamente 100  $\mu S cm^{-1}$ . Quando necessário, o produto foi seco a vácuo. <sup>(11)</sup>

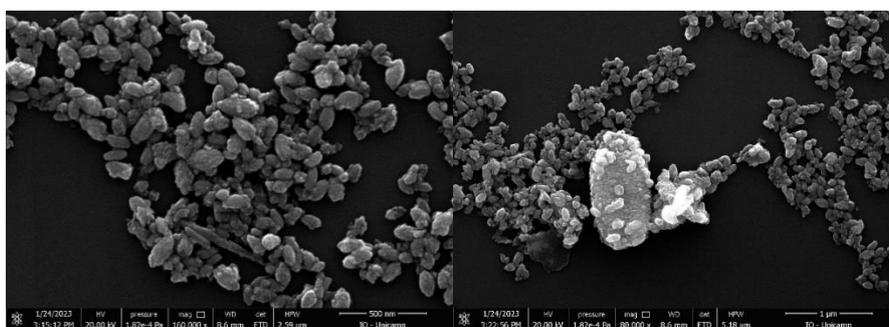
Adiante, o procedimento conserva-se o mesmo, somente é suprimida a etapa de ajuste do pH para 3. <sup>(11, 14)</sup> Este procedimento foi utilizado para a síntese das nanopartículas  $(La_{0,468}Ce_{0,312}Yb_{0,2}Er_{0,02})F_3-VO_4$ ,  $(La_{0,568}Ce_{0,312}Yb_{0,1}Er_{0,02})F_3-VO_4$  e  $(La_{0,568}Ce_{0,412}Tb_{0,2})F_3-VO_4$ . Para este último, foi utilizado nitrato de térbio ( $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ , 0,2 mmol) ao invés dos nitratos de itérbio e érbio, ademais, mantiveram-se os reagentes supracitados. Além disso, parte dessas partículas passaram por tratamento hidrotérmico onde a suspensão destas foi aquecida à 200 °C por 12 h.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

As tentativas de síntese para obter a heteronanoestrutura proposta passaram por diversas etapas e remodelagens. De uma forma geral, as rotas sintéticas utilizadas para o projeto consistem em uma abordagem *bottom-up* utilizando precipitação homogênea com ureia como agente para gerar precursores (hidroxicarbonatos de lantanídeos), que seriam então convertidos em trifluoretos e ortovanadatos.<sup>(10,11)</sup>

O projeto foi iniciado com uma abordagem *step-by-step*, utilizando como solvente somente a água desionizada. Desta forma, todos os lantanídeos presentes passavam primeiro por uma etapa onde eram convertidos em hidroxicarbonatos de terras raras, em seguida eram isolados e analisados. Em sequência, novamente suspensos em meio aquoso, era adicionado aos precursores um reagente fonte de íons fluoreto, visando a formação de trifluoretos de terras raras, em proporção somente para metade dos precursores serem consumidos. Após esta etapa as partículas eram novamente isoladas para análise. Na última etapa reacional, adiciona-se o reagente fonte de íons metavanadato, para a última conversão dos precursores restantes em ortovanadatos de lantanídeos. Explicita-se que não foi adotado um controle morfológico fino durante a síntese, desta forma, as fases combinadas nesta nanopartícula não estariam separadas espacialmente nem seriam limitadas em  $\text{LaF}_3$  e  $\text{CeVO}_4$ , possibilitando a formação conjunta de fases  $\text{CeF}_3$  e  $\text{LaVO}_4$ .

Esta metodologia, foi acompanhada a cada etapa por espalhamento dinâmico de luz (DLS) para averiguar a mudança de raio hidrodinâmico das partículas, buscando um aumento entre as etapas que sinalizasse uma conversão bem sucedida das fases. Entretanto, esta amostra sempre apresentou índices de polidispersidade muito altos, inviabilizando a confiabilidade destes dados. A amostra foi submetida a análises de luminescência, utilizando como fonte de excitação o laser de 980 nm, a fim de aferir sua viabilidade como nanotermômetro. Entretanto, durante os ensaios, não apresentou nenhuma das emissões esperadas do  $\text{Er}^{3+}$ . Analisando os resultados obtidos pela espectroscopia no infravermelho, a partícula final obtida por este método apresentou as bandas características da presença de hidroxicarbonatos na região de 1500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  e a banda atribuída aos grupos  $\text{VO}_4^{3-}$  na região de 800  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>(15)</sup> Assim, sabe-se que na partícula final obtida há uma fase de hidroxicarbonato que não foi convertida e uma fase de ortovanadato ou fluoreto. Pelas imagens de microscopia da **Fig. 1**, têm-se uma compreensão melhor do motivo pelo qual o índice de polidispersividade desta amostra demonstrou-se alto desde o início. Nela encontram-se partículas sem formato uniforme, que variam de 75 a 120 nm até grandes partículas com tamanho de 1,2  $\mu\text{m}$ .



**Figura 1.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra obtida pela síntese em água *step-by-step*.

Entende-se pelos dados que, apesar de apresentar composição promissora, a morfologia das nanopartículas não foi tão controlada pelo método quanto seria necessário. Desta forma, propôs-se uma nova metodologia sintética no formato *one-pot*, visando minimizar interferências proporcionada pelos processos de isolamento entre etapas de conversão. Também foi modificada o solvente utilizado, adicionando uma proporção de EG à água. Entende-se que o EG exerce um papel importante na estabilização da superfície e controle morfológico durante o crescimento das nanopartículas, gerando produtos menores e menos polidispersos conforme demonstrado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa.<sup>(11)</sup>

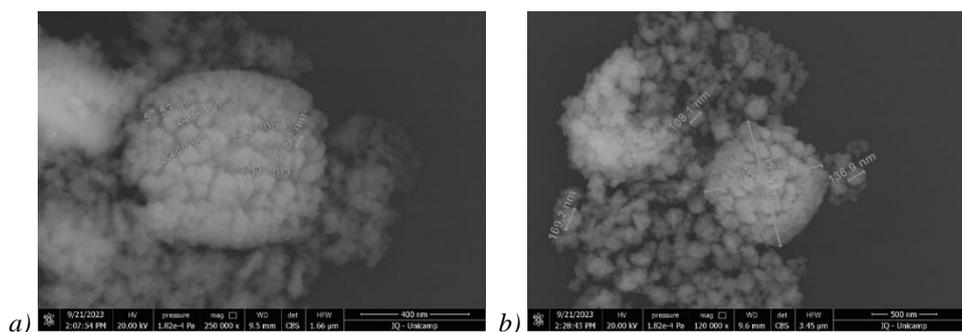
Destaca-se neste método a etapa que versa acerca da mudança de pH do meio para 3, em que os precursores foram formados antes da adição da fonte de fluoretos.<sup>(14)</sup> Foi observado que, no ato da adição de ácido ao meio, os precursores de hidroxicarbonatos, naturalmente básicos, dissolveram-se. Entende-se que este passo foi feito no

trabalho de Lv, Ruichan, et al. buscando proporcionar maior reatividade ao meio, mas que, devido ao tamanho menor dos precursores utilizados no presente caso, estes já seriam suficientemente reativos para dar sequência à síntese, tanto que, na presença do ácido, redissolveram.

Dessa forma, percebeu-se a necessidade de repetição do método de síntese, desta vez suprimindo-se a etapa de ajuste do pH. Promissoramente notou-se que, desta vez, as bandas características dos hidroxicarbonatos e ortovanadatos voltaram a ser observadas no espectro de infravermelho. Apesar de o índice de polidispersividade da amostra ter apresentado valores superiores à 0,4, inviabilizando novamente a confiabilidade das análises por DLS, as imagens de MEV demonstram uma maior uniformidade das partículas quando comparadas às sintetizadas somente em água. Esta amostra também foi submetida à análise de espectroscopia de luminescência e as emissões esperadas para o  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980 nm foram registradas. Entretanto, mesmo diante do resultado promissor de emissão, a intensidade desta não foi suficiente para detecção quando tentou-se realizar as análises de emissão com mudança de temperatura para verificação das capacidades termométricas, seja em forma sólida ou em suspensão. Diante disso, parte das partículas passaram por um tratamento hidrotérmico com intuito de averiguar se o aumento esperado da cristalinidade poderia auxiliar na emissão, mas não foi o caso.

Assim, voltou-se a atenção para novas propostas sintéticas visando melhorar a resposta de emissão. Foram concebidas duas novas formulações, uma mantendo os dopantes  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , mas mudando suas proporções.  $((\text{La}_{0,568}\text{Ce}_{0,312}\text{Yb}_{0,1}\text{Er}_{0,02})\text{F}_3\text{-VO}_4)$  e outra substituindo-os por  $\text{Tb}^{3+}$   $((\text{La}_{0,568}\text{Ce}_{0,412}\text{Tb}_{0,2})\text{F}_3\text{-VO}_4)$ . Estas nanopartículas foram sintetizadas utilizando o mesmo método previamente estabelecido. Ambas as nanopartículas foram analisadas por espectroscopia de luminescência, infelizmente a partícula dopada com  $\text{Tb}^{3+}$  não apresentou as emissões características. As emissões esperadas para o  $\text{Er}^{3+}$  sob excitação em 980nm foram registradas, entretanto ainda com intensidades baixas <sup>(16, 17)</sup>.

A análise de espectroscopia do infravermelho de ambas as amostras comprovaram a formação das fases de hidroxicarbonato e ortovanadato esperadas. O DRX dessas amostras, apresentou picos no difratograma que demonstram a formação de sólidos com fases no sistema trigonal tipo fluocerita (grupo espacial P3c1) e monoclinico tipo monazita (grupo espacial P21/n). Além disso, para a nanopartícula dopada com  $\text{Tb}^{3+}$ , ainda restaram alguns picos sem atribuição, indicando outras formações cristalinas e uma baixa uniformidade cristalina do sólido, o que é corroborado pela alta linha de base em ambos. Em seguida, essas partículas foram encaminhadas para a realização de microscopia eletrônica de varredura (MEV), à fim de observar suas características morfológicas e de tamanho. As imagens dessas microscopias se encontram na **Fig. 2**, demonstrando uma morfologia similar a esferas de superfície rugosa nas partículas formadas. Ainda, é possível observar a natureza altamente aglomerativa dessas amostras, fazendo-se entender a dificuldade de obter baixos PDI's frente ao DLS.



**Figura 2.** Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a) Da amostra  $(\text{La}_{0,568}\text{Ce}_{0,312}\text{Yb}_{0,1}\text{Er}_{0,02})\text{F}_3\text{-VO}_4$  com medidas de tamanho realizadas em escala. b) Da amostra  $(\text{La}_{0,568}\text{Ce}_{0,412}\text{Tb}_{0,02})\text{F}_3\text{-VO}_4$  com medidas de tamanho realizadas em escala.

Tentativas adicionais de tratamentos térmicos e emissões em suspensão não melhoraram a intensidade do resultado de luminescência obtido, que não fora suficiente para caracterizar as nanopartículas como nanotermômetros.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS:

Os resultados encontrados neste projeto demonstraram que a rota sintética proposta ao final do projeto possibilita a formação de heteronanoestruturas de trifluoretos-ortovanadatos de terras raras de forma não direcional, mas homogênea e reprodutível. No entanto, os resultados evidenciam uma baixa cristalinidade dessas fases, o que limita sua aplicação em algumas áreas, inclusive a nanotermometria por *upconversion*, que requer uma fase cristalina bem definida para garantir transferências de cargas otimizadas resultando em emissões eficientes.

Para avançar na realização dos objetivos deste trabalho, propõe-se uma nova abordagem sintética: estruturas core@shell ou yolk@shell. A hipótese é que uma nanopartícula com uma divisão mais eficiente entre suas fases, permitindo uma maior otimização das fases para cada aplicação, tem mais chances de exibir as propriedades desejadas. Nesse sentido, uma nanopartícula de  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:TR@CeVO}_4$  é considerada uma candidata promissora para dar continuidade a esses esforços. Esta continuação se dará em um projeto de doutorado.

---

## BIBLIOGRAFIA

1. S. Singh, *Front. Chem.* **7**, 1–10 (2019).
2. H. Wei, E. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 6060–6093 (2013).
3. T. Kang, Y. G. Kim, D. Kim, T. Hyeon, *Coord. Chem. Rev.* **403**, 1–21 (2020).
4. N. Singh, S. K. NaveenKumar, M. Geethika, G. Mugesh, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **60**, 3121–3130 (2021).
5. N. Singh, G. Mugesh, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58**, 7797–7801 (2019).
6. C. Bradac, S. F. Lim, H. C. Chang, I. Aharonovich, *Adv. Opt. Mater.* **8**, 1–29 (2020).
7. C. D. S. Brites, S. Balabhadra, L. D. Carlos, *Adv. Opt. Mater.* **7**, 1–30 (2019).
8. C. Wang, X. Li, F. Zhang, *Analyst.* **141**, 3601–3620 (2016).
9. Y. Han *et al.*, *Inorg. Chem.* **52**, 9184–9191 (2013).
10. R. D. L. Gaspar, I. O. Mazali, F. A. Sigoli, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **367**, 155–160 (2010).
11. G. Guida, S. Huband, M. Walker, R. I. Walton, P. C. De Sousa Filho, *Nanoscale.* **13**, 4931–4945 (2021).
12. R. V. Perrella, P. C. De Sousa Filho, *Dalt. Trans.* **49**, 911–922 (2020).
13. P. C. De Sousa Filho, E. Larquet, D. Dragoe, O. A. Serra, T. Gacoin, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **9**, 1635–1644 (2017).
14. R. Lv *et al.*, *ChemInform*, in press, doi:10.1002/chin.201412003.
15. J. R. Ferraro, *Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds* (1971).
16. D. Gao, X. Zhang, H. Zheng, W. Gao, E. He, *J. Alloys Compd.* **554**, 395–399 (2013).
17. F. Vetrone *et al.*, *ACS Nano.* **4**, 3254–3258 (2010).
18. R. V. Perrella, M. Walker, T. W. Chamberlain, R. I. Walton, P. C. De Sousa Filho, *Nano Lett.* (2021), doi:10.1021/acs.nanolett.1c04937.