

Modificação da superfície do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ visando a obtenção do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ para aplicação como biossensor

(Surface modification of $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ aiming to obtaining $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid for use as a biosensor)

P. M. A. G. Araújo¹, P. T. A. Santos¹, S. A. Junior², R. S. Viana², A. C. F. M. Costa¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, Brasil 58429-140

²Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil 50740-540

pascally.guerra@gmail.com, polyanaquimica@yahoo.com.br, salvesjr@ufpe.br,

rodrigossilva.viana@yahoo.com.br, ana.costa@ufcg.edu.br

Resumo

Este trabalho teve como objetivo investigar a modificação de superfície do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ visando a obtenção do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ para aplicação como biossensor. Inicialmente as nanopartículas de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ foram sintetizadas por reação de combustão e, subsequentemente, as suas superfícies foram modificadas com o agente silano. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de excitação e de emissão. Os resultados evidenciaram a formação da fase majoritária do ZnAl_2O_4 . Através de MEV observou-se a presença de aglomerados de aspecto duro, com formato irregular na forma de placas, com presença de poucos poros irregulares e variáveis. A modificação da superfície foi confirmada por FTIR através dos grupos silanóis e siloxanos. Os espectros de excitação e de emissão revelaram a presença de uma banda larga da matriz ZnAl_2O_4 e transições finas e intensas do íon európio provenientes da dopagem do óxido não estequiométrico ZnAl_2O_4 com o európio. Pelos resultados de emissão e excitação constatou-se que a luminescência do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ apresentou uma pequena diminuição em relação às nanopartículas de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, sendo esta diminuição praticamente insignificante diante dos benefícios da silanização ocasionada pela introdução de grupos funcionais que promovem a conjugação do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ com biomoléculas, sendo este promissor para aplicação como biossensor aplicado na área biomédica para o diagnóstico e tratamento de doenças.

Palavras-chave: modificação de superfície, biossensor, conjugação biológica, luminescência.

Abstract

This study aimed to investigate the influence of surface modification of $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ nanoparticles for obtaining hybrid $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ for application as a biosensor. Initially $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ nanoparticles were synthesized by combustion reaction and, subsequently, their surfaces were modified with silane agent. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and excitation and emission spectroscopy. The results showed formation of ZnAl_2O_4 as the major phase. By SEM, hard agglomerates, irregularly shaped in the form of plaques, with the presence of few irregular and variables pores were observed. The surface modification was confirmed by FTIR through the silanol and siloxane groups. The excitation and emission spectra revealed the presence of a broadband of ZnAl_2O_4 matrix, and fine and intense transitions from europium ion arising from doping of non-stoichiometric ZnAl_2O_4 with the europium. From the results of emission and excitation, it was observed that the luminescence of $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid presented a small decrease in relation to the $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ nanoparticles. This decrease was almost insignificant in relation to the benefits of silanization caused by the introduction of functional groups that promote combination of hybrid $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ with biomolecules, being this promising for application as a biosensor used in the biomedical field for the diagnosis and treatment of diseases.

Keywords: surface modification, biosensor, biological conjugation, luminescence.

INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um campo de rápido crescimento que está tendo um enorme impacto sobre biossensores e, por extensão, o diagnóstico, prognóstico e monitoramento de doenças [1-3]. O biossensor pode ser de luminescência, fluorescência, colorimétrica ou de base interferométrica [3]. Entre estes se destacam os biossensores ópticos que são baseados em sensores de luz que medem alterações nos

comprimentos de onda de luz específicos. Entre os materiais que podem ser aplicados como biossensores destacam-se os óxidos de metais dopados com lantanídeos, a exemplo das nanopartículas luminescentes (NPLs) de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. Esses materiais geralmente mostram propriedades fotoluminescentes superiores aos fósforos convencionais, como os sulfetos, por apresentarem a vantagem de exibir luminescência multicolor sob UV (*down-conversion* e *up-conversion*), fornecendo tanto a alta resolução quanto a

luminescência cromática [4, 5], além de transparência elevada, excelente resistência química, estabilidade térmica, brilho e alta luminescência [6, 7]. Entretanto, estes materiais apresentam como desvantagem a sua hidrofobicidade e a falta de grupos funcionais para conexão direta com biomoléculas. Dessa forma, existe uma necessidade de modificar adequadamente a superfície destas nanopartículas para que, através da modificação da superfície, surjam pontos de conjugação biológica (grupos funcionais) capazes de se ligarem com biomoléculas [8-11]. Um material que vem sendo bastante utilizado como agente modificador de superfície é o agente silano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, que apresenta dois grupos reativos que funcionam como pontes entre os substratos inorgânicos, a exemplo das nanopartículas luminescentes de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e as biomoléculas orgânicas [12-14].

Os híbridos oferecem a oportunidade de combinar as propriedades desejáveis do agente silano, tais como a introdução de grupos funcionais, aumento da dispersão, diminuição de aglomerados, redução da toxicidade e aumento da biocompatibilidade, com as propriedades das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, tais como rigidez, resistência química, estabilidade térmica, química e propriedades luminescentes [15]. Desta forma, o desenvolvimento de nanopartículas de ZnAl_2O_4 dopadas com íons lantanídeos, como európio, e com modificação da sua superfície com agente silano permite a obtenção de híbridos luminescentes (sensores biológicos) que apresentam as propriedades de estabilidade química e luminescente da matriz cerâmica $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e as propriedades de conjugação biológica com células alvo, o que pode ser considerado como um grande avanço clínico e tecnológico para aplicações na medicina no diagnóstico por imagem, o que vem facilitar o tratamento de doenças e ocasiona a melhoria da qualidade de vida do ser humano. Vários métodos de síntese têm sido utilizados para obtenção do ZnAl_2O_4 como matriz hospedeira para íons lantanídeos. Dentre os métodos, a síntese por reação de combustão destaca-se por ser uma técnica proeminente para a preparação de ZnAl_2O_4 dopado com Eu^{3+} , com elevado grau de pureza, pequeno tamanho de partículas e possibilidade de produção em escala piloto [5, 16]. Portanto, o objetivo deste trabalho foi de investigar a modificação da superfície do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ visando a obtenção do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ para aplicação como biossensor.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: nitrato de alumínio [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]; nitrato de zinco [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$]; ureia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$]; e óxido de európio (Eu_2O_3). Todos os reagentes utilizados apresentaram pureza igual ou superior a 98%. Para a síntese por reação de combustão utilizou-se um cadinho de sílica vítrea como recipiente e uma base cerâmica com resistência espiral exposta a atmosfera (temperatura máxima na resistência foi de aproximadamente 600 °C). A estequiometria da fase desejada $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ foi determinada com base na teoria dos propelentes e explosivos,

usando as valências dos elementos reativos, de modo a favorecer a relação oxidante/reduzidor = 1 [17]. Após síntese, o material foi desaglomerado em um almofariz, peneirado em peneira malha 325 mesh (44 μm) e as partículas tiveram suas superfícies modificadas com o aminossilano do tipo 3-aminopropiltrimetoxissilano (Aldrich) de acordo com a metodologia proposta por [18].

As amostras foram analisadas quanto à estrutura por difração de raios X (DRX), em um difratômetro (LAB X-Ray Diffractometer 6000, Shimadzu) com varredura de 5 a 75° em 2 θ , velocidade de 2 °.min⁻¹ e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro (400 FT-IR/FT-NIR, Perkin Elmer) entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan, Shimadzu. Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos usando-se uma lâmpada de xenônio (150 W); dados referentes à excitação foram obtidos em um espectrofotômetro (H-10, Jobin Yvon Ramanor U1000), com monocromador duplo (U1000, Jobin Yvon) de 1 m.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 apresenta os difratogramas de raios X para as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. As NPLs foram obtidas por reação de combustão que apresentou temperatura de ignição em cerca de 5,8 min e crescimento brusco até a temperatura máxima de 925 °C, com tempo de chama de 23 s. Em ambas as amostras pôde-se observar a formação majoritária da fase cristalina cúbica do espinélio normal ZnAl_2O_4 de acordo com o arquivo JCPDS 05-0669. Na Fig. 1b, referente às nanopartículas de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, não foram observados picos de segunda fase, indicando que todo os íons de Eu^{3+} substituiu os íons de Al^{3+} na rede do ZnAl_2O_4 e, possivelmente, parte de íons de Eu^{3+} ocuparam as posições vazias devido à deficiência do Al^{3+} na rede do óxido não estequiométrico $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. Para o $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ a cristalinidade foi de 61% e o tamanho médio de cristalito de 34 nm, enquanto para o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (Fig. 1c) a cristalinidade foi de 51% e o tamanho médio de cristalito de 25 nm. Dessa forma, observou-se que a silanização do $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ causou uma diminuição de 17% na cristalinidade e de 27% no tamanho médio de cristalito, pois as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ apresentaram picos mais largos e de menor intensidade (Fig. 1c). A redução do tamanho médio de cristalito e da cristalinidade já era esperado, em relação ao híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$, quando comparado às NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, visto que o revestimento das NPLs com o 3-aminopropiltrimetoxissilano, que é um material organometálico precursor da SiO_2 , reduz o tamanho das NPLs e aglomerados reduzindo assim o tamanho de partícula. Com relação ao híbrido, a redução da cristalinidade deu-se devido à presença do material organometálico 3-aminopropiltrimetoxissilano que promoveu o revestimento das NPLs cerâmicas de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$.

A Fig. 2 ilustra os gráficos de FTIR para as NPLs de

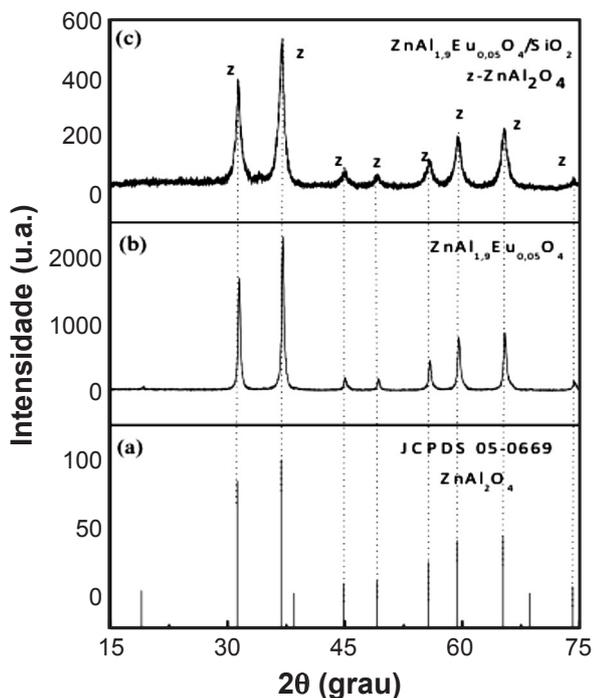


Figura 1: Difratogramas de raios X de: (a) arquivo JCPDS 05-0669; (b) NPLs de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$; (c) híbrido $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. [Figure 1: XRD patterns of: (a) JCPDS 05-0669 file; (b) $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ NPLs; (c) $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid.]

$\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ e $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Notou-se, em ambos os espectros, uma banda atribuída ao alongamento da H_2O em 3700 a 3200 cm^{-1} e flexão da H_2O em 1634 cm^{-1} e bandas de OH sobrepostas às bandas de Si-OH. As bandas de CO em torno de 2350 a 2400 cm^{-1} observadas são características do monóxido de carbono formado através da combinação de átomos dos precursores reagentes. Estas bandas também foram observadas por [19], quando observaram uma ampla banda de OH em torno de 3600 cm^{-1} característica de ligações de H_2O e uma banda em cerca de 2300 cm^{-1} , devido à presença de CO, formada como subproduto da reação de combustão. As bandas Si-OH e Si-O-Si observadas na Fig. 2 também foram reportadas por [20-22], quando relataram as bandas na região de 3100 a 4000 cm^{-1} provenientes dos grupos hidroxila da água formando o grupo (Si-OH); as bandas assimétricas devido ao alongamento do Si-O-Si em torno de 1040 a 1100 cm^{-1} foram também provenientes do agente silano. Assim, a adição do 3-aminopropiltrimetoxissilano como fonte de SiO_2 na formação do híbrido $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ resultou em um material com característica hidrofílica, biocompatível e possivelmente não tóxico. O fato atribuído que a presença do agente silano pode atuar de forma a tornar as nanopartículas não tóxicas foi reportado por Furtado *et al.* [23] quando promoveram a silanização do $\text{ZnAl}_{1.95}(\text{Yb}:\text{Er})_{0.05}\text{O}_4$ com o 3-aminopropiltrimetoxissilano. As bandas em aproximadamente 1383 cm^{-1} podem ser atribuídas ao ânion nitrato, o que sugeriu que a reação de combustão não chegou à conclusão.

A Fig. 3 ilustra a morfologia das amostras das NPLs em estudo. Nas Figs. 3a e 3b, respectivamente, são evidenciadas

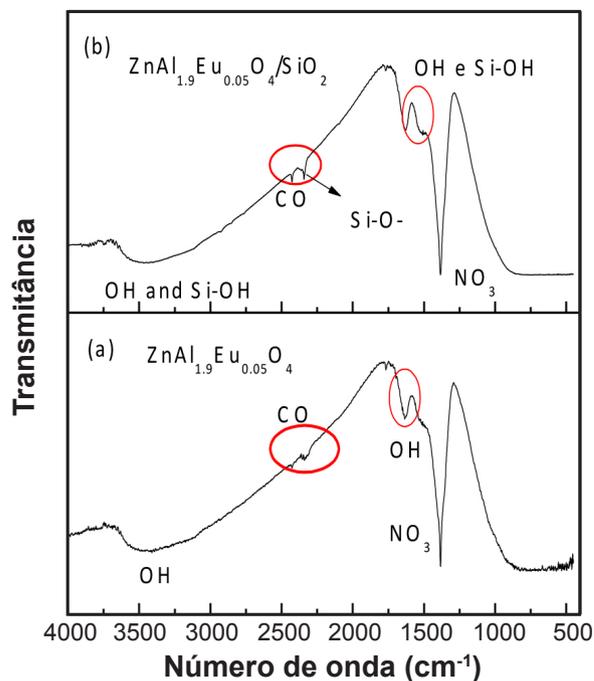


Figura 2: Espectros de FTIR das NPLs de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ e híbrido de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. [Figure 2: FTIR spectra of $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ NPLs, and $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid.]

as micrografias de MEV das NPLs de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ e do híbrido $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Em ambas as micrografias foram observadas a formação de aglomerados de aspecto duro, com formato irregular na forma de placas, com presença de poucos poros irregulares e variáveis que provavelmente foram causados pela liberação de gases durante a síntese. Entretanto, o híbrido $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (Fig. 3b) apresentou uma superfície mais regular, com menos poros; isto se deveu ao agente de acoplamento amino silano que favoreceu uma maior adesão entre as NPLs.

As Figs. 4 e 5 ilustram, respectivamente, os espectros de excitação e de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ e do híbrido $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. O comportamento dos materiais luminescentes foi analisado por espectros de emissão e excitação em temperatura ambiente e em estado sólido. Os espectros de excitação das NPLs de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ (Fig. 4), obtidos por monitorização da $\lambda_{\text{Em}} = 615\text{ nm}$, evidenciaram as transições típicas do íon Eu^{3+} na faixa de 350 a 550 nm , que foi correlacionada com a intraconfiguração 4F_6 do íon lantanídeo. Ao lado notou-se a presença de uma banda larga centrada em 297 nm que foi associada com a transferência de carga entre os íons de O^{2-} para o íon Eu^{3+} . Para o espectro de excitação das NPLs de $\text{ZnAl}_{1.9}\text{Eu}_{0.05}\text{O}_4$ (Fig. 4a), pôde-se observar uma banda larga de máxima intensidade em 297 nm . A partir de aproximadamente 368 nm foram observados os máximos de intensidade das transições intraconfiguracionais finas do íon Eu^{3+} entre os níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ características na região vermelha do espectro eletromagnético; estas transições ocorreram em 382 , 393 , 412 , 462 e 529 nm , respectivamente, e suas

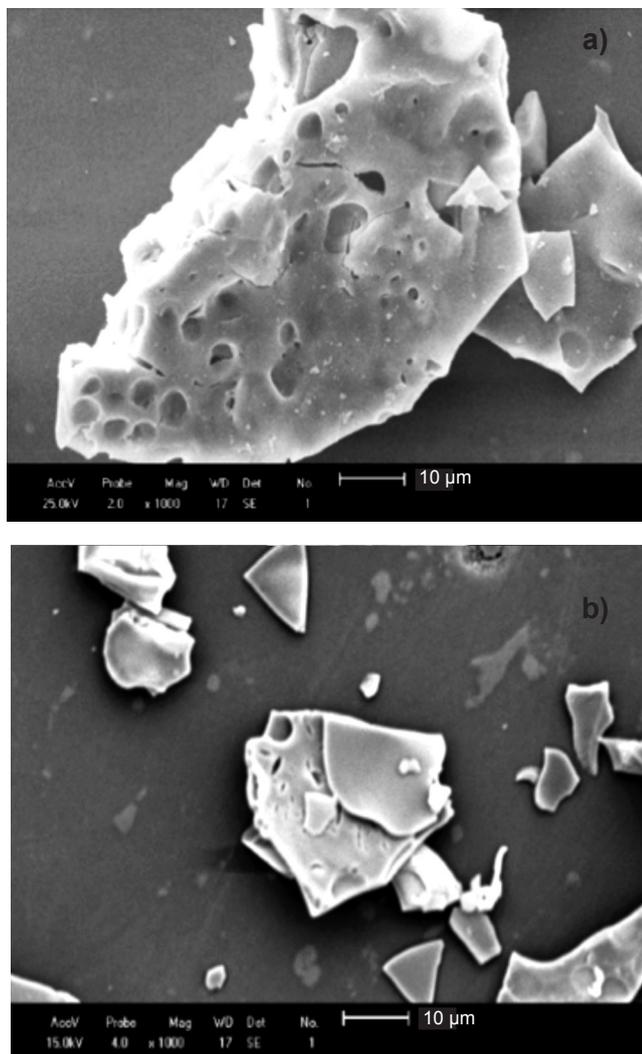


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura: (a) NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, (b) híbrido de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. [Figure 3: SEM images: (a) $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ NPLs, (b) $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid.]

intensidades máximas podem ser observadas na Tabela I. Por meio da Fig. 4b, para o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$, pode-se observar uma banda larga de intensidade máxima de $2,16 \times 10^6$ em 297 nm. Já as linhas espectrais finas do íon Eu^{3+} deram-se entre os níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ocorreram em 380, 392, 411, 462 e 527 nm, respectivamente.

A Fig. 5a mostra o espectro de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ através da qual se pode visualizar uma banda larga de emissão na faixa de 371 a 569 nm que apresentou intensidade máxima em 444 nm. Mediante o mesmo espectro observou-se ainda que as linhas espectrais finas estavam localizadas em 577, 591, 615, 654 e 703 nm, concernentes, respectivamente, às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, do íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ e do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ foram obtidos por excitação das transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ($\lambda_{\text{Ex}} = 395$ nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$, com $J = 0$,

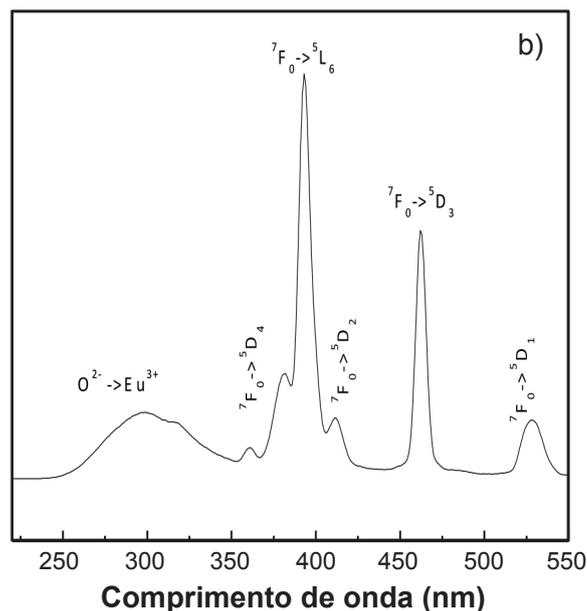
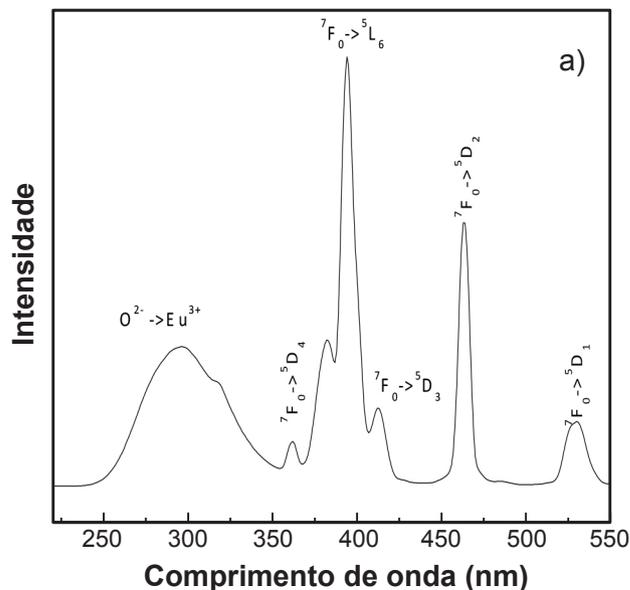


Figura 4: Espectro de excitação de: (a) NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$, (b) híbrido de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. [Figure 4: Excitation spectrum of: (a) $\text{Zn}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ NPLs, (b) $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ hybrid.]

1, 2, 3 e 4, que são as transições de emissão típicas do íon Eu^{3+} . O padrão espectral não mostrou alteração significativa com o revestimento com o SiO_2 ($\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$). No entanto, notou-se que as modificações aplicadas às NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ não favoreceram as taxas de perdas não radiativas, que podem ser compreendidas pelo aumento do valor Arad de 447,08 para as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ para 469,60 para o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$. Devido a isto, o comportamento luminescente qualificou o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ como um material luminescente biossensor. Na Fig. 5b apresenta-se o espectro de emissão do híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$, onde se pode observar uma banda larga em 440 nm e linhas espectrais finas

Tabela I - Intensidade máxima da banda larga referente à transição entre os íons $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e das transições intraconfiguracionais finas do Eu^{3+} nos espectros de excitação das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ e do híbrido $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$.

[Table I - Maximum intensity of broadband related to the transition between the ions $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ and of the fine intraconfigurational transitions of Eu^{3+} at the excitation spectra of $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ NPLs and $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$ hybrid.]

Amostra	Banda larga	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$
$ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$	$3,84 \times 10^7$	$4,02 \times 10^7$	$1,17 \times 10^8$	$2,11 \times 10^7$	$7,21 \times 10^7$	$1,80 \times 10^7$
$ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$	$2,16 \times 10^6$	$3,29 \times 10^6$	$1,30 \times 10^7$	$1,94 \times 10^6$	$7,98 \times 10^6$	$1,94 \times 10^6$

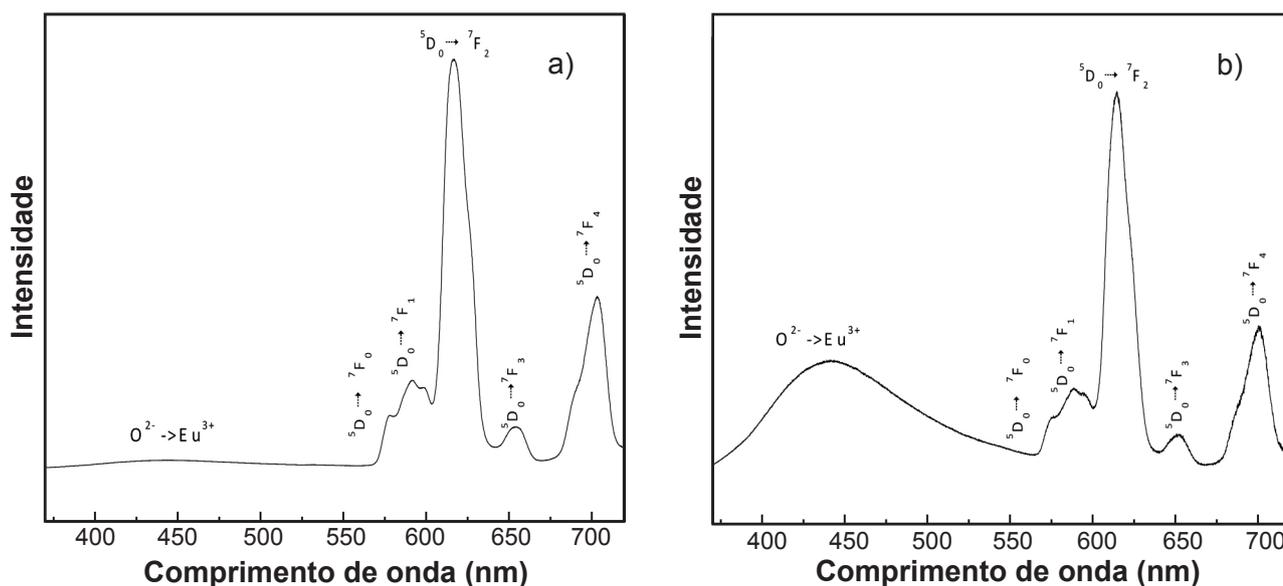


Figura 5: Espectro de emissão de: (a) NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$; (b) híbrido de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$.
[Figure 5: Emission spectrum of: (a) $Zn_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ NPLs, (b) $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$ hybrid.]

Tabela II - Intensidade máxima da banda larga referente à transição entre os íons $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ e das transições intraconfiguracionais finas do Eu^{3+} nos espectros de emissão das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ e do híbrido $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$.

[Table II - Maximum intensity of broadband related to the transition between the ions $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$ and of the fine intraconfigurational transitions of Eu^{3+} at the emission spectra of $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ NPLs and $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$ hybrid.]

Amostra	Banda larga	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$
$ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$	$7,63 \times 10^5$	$4,81 \times 10^6$	$8,15 \times 10^6$	$3,84 \times 10^7$	$4,10 \times 10^6$	$1,62 \times 10^7$
$ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$	$5,92 \times 10^5$	$3,07 \times 10^5$	$4,41 \times 10^5$	$1,97 \times 10^6$	$2,11 \times 10^5$	$7,75 \times 10^5$

localizadas em 575, 588, 614, 652 e 700 nm, concernentes, respectivamente, às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, do íon Eu^{3+} ; as intensidades máximas estão detalhadas na Tabela II.

Através dos dados obtidos nos espectros de emissão e excitação observou-se que ocorreu a silanização. A comparação entre os sistemas das NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ e o híbrido $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4/SiO_2$ revelou que o revestimento com SiO_2 não favoreceu a sensibilização da matriz para o íon Eu^{3+} . A diminuição de luminescência observada nos espectros de excitação e emissão foi insignificante em

comparação com os benefícios de silanização causados pela introdução de grupos funcionais que promovem a agregação de NPLs de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ com biomoléculas, tais como proteínas, hidratos de carbono, lipídios, genes de DNA, anticorpos, enzimas e células [22-24]. A aplicação de $ZnAl_{1,9}Eu_{0,05}O_4$ como biossensor foi relatado por Wu *et al.* [25], quando desenvolveram um novo sistema confinado de nanopartículas de európio para aplicações altamente luminescentes em bioimagem *in vivo*; já Peterson *et al.* [26] utilizaram nanopartículas de óxido de ferro, tal como ferritina, como biossensor para a detecção da anemia e Mader

et al. [27] relataram o uso de nanopartículas luminescentes de conversão ascendente para uso em bioconjugação e bioimagem.

CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi favorável à preparação de nanopartículas luminescentes (NPLs) de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ de elevada pureza e luminescência. Tanto as NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ quanto o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ foram formados pela fase majoritária cristalina cúbica do espinélio normal ZnAl_2O_4 ; não foram observados picos de segunda fase, indicando que todos os íons de Eu^{3+} substituíram os íons de Al^{3+} na rede do ZnAl_2O_4 . A modificação da superfície das NPLs provocou uma redução no tamanho médio de cristalito e na cristalinidade devido a introdução da SiO_2 , que aumentou a dispersão das NPLs e reduziu o tamanho de partículas e aglomerados. A modificação da superfície das NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$ com o SiO_2 proporcionou também a introdução de grupos funcionais reativos responsáveis pela conjugação biológica e pela biocompatibilidade das NPLs com biomoléculas e por consequência o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ apresenta propriedades mais promissoras para aplicação como biossensor quando comparado às NPLs de $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4$. Os resultados de luminescência indicaram que tanto as NPLs quanto o híbrido $\text{ZnAl}_{1,9}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_4/\text{SiO}_2$ apresentaram propriedades de fotoluminescência interessantes para serem aplicados como biossensor.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, PNPd/CAPES e FINEP, pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- [1] D. Wawrzynczyk, A. Bednarkiewicz, M. Nyk, W. Strek, M. Samoc, *J. Nanoparticle Res.* **15** (2013) 1.
 - [2] J. Zhang, C. Li, W. Zhao, B. Liu, Y. Liu, G. Aletan, *in Biosensor for Health, Environment and Biosecurity*, Book 4, Ed. P.A. Serra, InTech (2011) 148.
 - [3] B. Bohunicky, S.A. Mousa, *Nanotechnol. Sci. Appl.* **4** (2011) 1.
 - [4] M. Runowski, S. Lis, *J. Alloys Compoun.* **597** (2014) 63.
 - [5] B.S. Barros, R.S. de Oliveira, J. Kulesza, V.R.M. Melo, D.M.A. Melo, S. Alves Jr., *J. Phys. Chem. Solids* **78** (2015) 90.
 - [6] S. Carmona-Téllez, G. Alarcón-Flores, A. Meza-Rocha, E. Zaleta-Alejandre, M. Aguilar-Futis, H. Murrieta S., C. Falcony, *Opt. Mater.* **42** (2015) 99.
 - [7] X. Du, L. Li, W. Zhang, W. Chen, Y. Cui, *Mater. Res. Bull.* **61** (2015) 64.
 - [8] A. Gnach, A. Bednarkiewicz, *Nano Today*, **7** (2012) 532.
 - [9] M. Larsson, W.-C. Huang, M.-H. Hsiao, Y.-J. Wang, M. Nydén, S.-H. Chiou, D.-M. Liu, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 1307.
 - [10] S. Pramanik, B.M. Pingguan, N.A.A. Osman, *J. Electrochem. Sci.* **8** (2013) 8863.
 - [11] W. Hongli, W. Feng, *Nanocrystalline Materials*, 2nd ed., Ed. S.-C. Tjong, Elsevier, Oxford (2014) 121.
 - [12] F.B. Materne, G. Wittucki, *in Proc. 9th Int. Coatings Congress - ABRAFATI*, S. Paulo (2005).
 - [13] M. Moritz, M. Geszke-Moritz, *Mater. Sci. Eng.: C* **49** (2015) 114.
 - [14] I. Yu. G. Elena, S. Speranskaya, V.V. Gofman, D. Tang, S. De Saeger, *Trends Anal. Chem.* **66** (2015) 53.
 - [15] S. Wu, H. Zhang, Z. Shi, N. Duan, C. Fang, S. Dai, Z. Wang, *Food Control* **50** (2015) 597.
 - [16] F. Kurayama, S. Suzuki, T. Oyamada, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki, *J. Colloid Interface Sci.* **349** (2010) 76.
 - [17] L. Gama, M.A. Ribeiro, B.S. Barros, R.H.A. Kiminami, I.T. Weber, A.C.F.M. Costa, *J. Alloy. Compoun.* **483** (2009) 453.
 - [18] S.R. Jain, K.C. Adiga, P.V. Verneker, *Combust. Flame* **40** (1981) 71.
 - [19] J. Feng, B.D. Hammock, I.M. Kennedy, S. Goumin, A. Maquieira, USPTO 2003/0180780 A1 (2003).
 - [20] P.T.A. Santos, P.S. Melo, T.S. Barros, S.A. Júnior, M.V.L. Fook, A.C.F.M. Costa, *in Anais do 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros* (2007) 9.
 - [21] L.F. Saliba, "Interação do complexo luminescente $[\text{Eu}(\text{tta})_3]$ com sílica mesoporosa", Diss. Mestrado, Faculdade de Engenharia, UNESP, S. Paulo (2009).
 - [22] R.Z. Zand, K. Verbeken, A. Adriaens, *Prog. Org. Coat.* **72** (2011) 709.
 - [23] J. Zhao, M. Milanova, M.M.C.G. Warmoeskerken, V. Dutschk, *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* **4** (2012) 273.
 - [24] C.M. Furtado, P.M.A.G. Araújo, P.T.A. Santos, A.C.F.M. Costa, *Mater. Sci. Forum* **727-728** (2012) 263.
 - [25] Y. Zhang, W. Wei, G.K. Das, T.T.Y. Tan, *Photochem. Rev.* **20** (2014) 71.
 - [26] Y. Wu, M. Shi, L. Zhao, W. Feng, F. Li, C. Huang, *Biomaterials* **35** (2014) 5830.
 - [27] R.D. Peterson, B.T. Cunningham, J.E. Andrade, *Biosens. Bioelectron.* **56** (2014) 320.
 - [28] H.S. Mader, P. Kele, S.M. Saleh, O.S. Wolfbeis, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **14** (2010) 582.
- (*Rec. 23/01/2016, Rev. 23/04/2016, 07/06/2016, 17/08/2016, Ac. 19/08/2016*)