



Nanosistemas luminescentes à base de hidroxiapatita dopada com elementos terras raras

Manuella K. S. R. C. Serrano (G)^{1*}; Edésia M. B. Sousa (PQ)²

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN)

¹ manuellaserranx@gmail.com; ² sousaem@cdtn.com.br

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo apresentar, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental, o processo de desenvolvimento de um nanocompósito à base de hidroxiapatita (HA) co-dopada com európio e gadolínio. Para isso, foram estabelecidos objetivos específicos que envolveram a síntese do material, sua caracterização físico-química e morfológica, além da realização de ensaio de fotoluminescência para avaliar o potencial luminescente do sistema após a co-dopagem. A síntese foi conduzida com base em protocolos previamente estabelecidos pelo grupo do Laboratório de Materiais Nanoestruturados para Bioaplicação (LMNB), com adaptações. As amostras foram caracterizadas por DRX, MEV, FTIR, FRX e fotoluminescência. Os resultados mostraram propriedades luminescentes e magnéticas promissoras.

Hidroxiapatita, Dopagem, Elementos terras raras, Nanoestruturas

Introdução

Os fosfatos de cálcio como a hidroxiapatita são de significativo interesse para a comunidade científica devido às suas propriedades como biocompatibilidade e bioatividade [1]. A hidroxiapatita ainda permite inúmeras substituições em sua rede cristalina nos grupos Ca^{2+} , PO_4^- e OH^- , tornando-os mais aptos a diferentes aplicações [2]. Paralelamente, elementos de terras raras têm sido explorados para fornecer multifuncionalidade aos nanomateriais, permitindo que sejam utilizados no diagnóstico de doenças, simultaneamente ao tratamento [3]. Dentre esses elementos o európio (Eu^{3+}), devido à sua luminescência, pode ser utilizado como dopante, formando um interessante sistema para diagnóstico por imagem. Entretanto, o excesso de dopante pode causar citotoxicidade [4]. Para prevenir tal limitação e garantir aumento no sinal de luminescência, é possível realizar o co-doping com outro elemento, tal como o gadolínio, que pode atuar como um íon sensibilizante, baseado na transferência de energia e no processo de transferência de elétrons entre elementos de terras raras.

Experimental

Metodologia

A síntese das nanopartículas de HA foi realizada pelo método hidrotermal, seguindo o protocolo estabelecido pelo grupo LMNB. Já as nanopartículas dopadas com európio (Eu) e gadolínio (Gd) foram obtidas por meio de uma versão modificada do método hidrotermal. Foram preparadas amostras de hidroxiapatita pura, bem como amostras dopadas com 4% de európio e outras contendo 4% de európio e 2% de gadolínio.

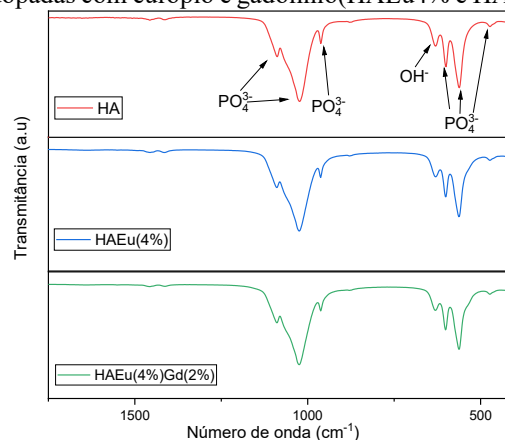
A caracterização das nanoestruturas, tanto na forma pura quanto dopadas, foi realizada utilizando diferentes técnicas. As análises físico-químicas incluíram espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e ensaios de fotoluminescência.

Além disso, a morfologia das partículas foi avaliada por meio de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Resultados e Discussão

Para avaliar a composição química das amostras, espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . A Figura 1 exibe os espectros das amostras de HA pura e dopadas, nos quais são observadas bandas de transmitância dos grupos fosfato e hidroxila, características da hidroxiapatita, conforme reportado na literatura [5].

Figura 1. Espectros de FTIR das amostras de hidroxiapatita pura (HA) e dopadas com európio e gadolínio (HAEu4% e HAEuGd2%).



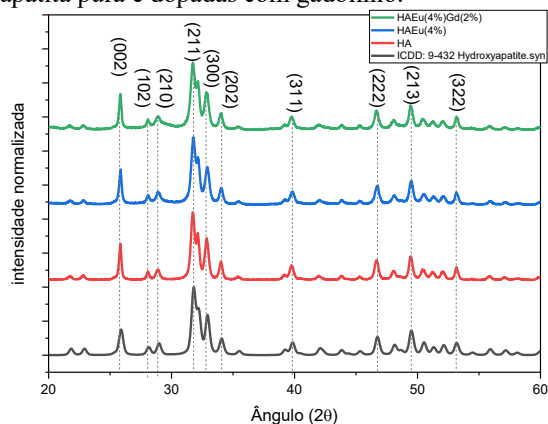
Os difratogramas das amostras sintetizadas estão apresentados na Fig.2.

Comparando os difratogramas com o arquivo 9-432 do banco de dados PDF (Powder Diffraction File) do Centro Internacional de Dados de Difração ICDD (International Center for Diffraction Data) todas as amostras sintetizadas apresentaram correspondência com a fase cristalina da hidroxiapatita com arranjo hexagonal,



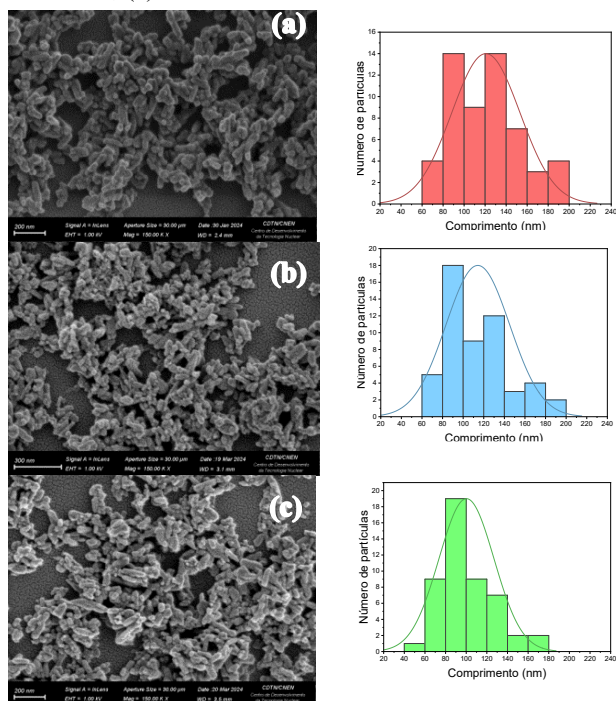
grupo espacial P63/m e picos característicos nos ângulos de Bragg (2 θ) de aproximadamente 32°, 33° e 34°. Esses picos podem ser atribuídos às reflexões dos planos (211), (300) e (202) respectivamente. Nenhuma outra fase foi observada.

Figura 2. Difratoograma das amostras de hidroxiapatita pura e dopadas com gadolínio.



A caracterização morfológica das amostras foi realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e mostrou tendência à formação de nanobastões como contribuição da presença de HA. O processo de dopagem não provocou alterações significativas na morfologia e distribuição de tamanho de partículas do material.

Figura 3. Imagens de MEV e distribuição de tamanho (a) HA, (b) HAEu4%, (c) HAEu4%Gd2%



O ensaio de fotoluminescência foi utilizado com o objetivo de investigar a propriedade luminescente dos materiais obtidos para uma possível aplicação em diagnóstico por imagem. É possível observar que houve um aumento na fotoluminescência das nanopartículas após a dupla dopagem, Figuras 4 e 5.



Figura 4. Espectros de emissão de todas as amostras dopadas com európio a 457 nm.

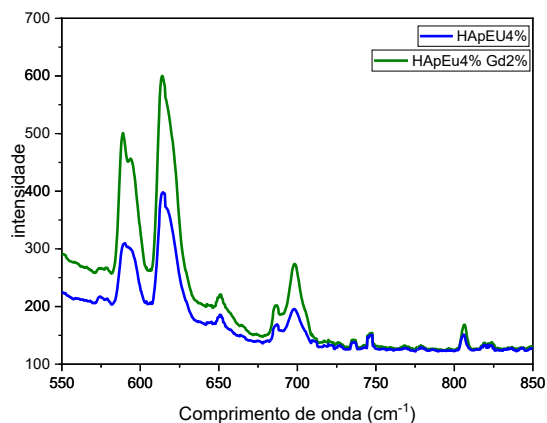
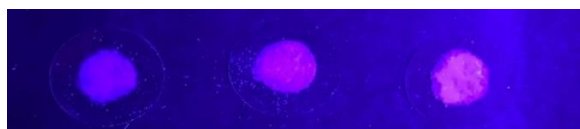


Figura 5. Imagem fotoluminescência (a) HA, (b) HAEu4% (c) HAEu4%Gd2%



Conclusões

É possível concluir que o método de síntese proposto foi adequado para a obtenção das nanopartículas de hidroxiapatita pura e dopadas. Os resultados de FTIR indicaram a obtenção da HA. As medidas de difração de raios X da amostra apresentaram picos de reflexão característicos da hidroxiapatita, não foi observada a presença de fases secundárias na matriz cristalina da amostra, o que indica que o processo de dopagem foi bem-sucedido. Por meio das imagens de MEV, foi possível observar que as amostras apresentam tendência à formação de nanobastões, com tamanho médio em torno de 100 nm. Faixa de tamanho considerada adequada para bioaplicações. Os resultados de fotoluminescência revelaram o potencial luminescente do material dopado com európio, com uma melhoria observada nas nanopartículas dopadas com Eu^{3+} e Gd^{3+} .

Agradecimentos

CNPQ, FAPEMIG, FINEP, CAPES, CNEN/CDTN

Referências

1. E.M. Rivera-Muñoz, in: R. Fazel-Rezaei (Ed.), *Biomedical Engineering – Frontier and Challenges*, InTechOpen, 2011, pp. 75–98.
2. C.S. Ciobanu; M. Radu; L. Ciobanu; A. Cimpeanu; P. Predoi, *J. Nanomater.* 2012, 2012, 1–9.
3. M. Vallet-Regí, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2001, (2), 97–108.
4. Y. Xie; H. Chen; J. Shi; L. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 10212–10219.
5. R.C.R. dos Apostolos; J.H.C. Silva; M.A. Gonçalves; G.P. Thim; L. Galvão; A.O. Lobo; R. Parra-Vasquez, *J. Nanopart. Res.* 2020, 22, 368.