Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-graduação em química

“Desenvolvimento de nanopartículas dopadas com íons terras raras visando aplicação em sistemas biológicos”

Larissa Gonçalves Justino

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: Química.

Ribeirão Preto

2018

Universidade de São Paulo

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Departamento de Química

Programa de Pós-graduação em química

“Desenvolvimento de nanopartículas dopadas com íons terras raras visando
aplicação em sistemas biológicos”

Larissa Gonçalves Justino

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

Versão Corrigida

(Versão original encontra-se na unidade que aloja
o Programa de Pós-graduação)

Dissertação apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das
exigências para obtenção do título de Mestre em
Ciências, Área: Química

Ribeirão Preto

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Justino, Larissa Gonçalves

“Desenvolvimento de nanopartículas dopadas com íons terras raras visando aplicação em sistemas biológicos”
Ribeirão Preto, 2018.

89 p: il.; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida

1. Nanopartículas 2. Terras Raras. 3. Bioimageamento.

Justino, L. G. **Desenvolvimento de nanopartículas dopadas com íons terras raras visando aplicação em sistemas biológicos.** 2018. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof.Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr.: _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus.

À minha família, especialmente minha mãe, Francisca, sem a qual nada disso seria possível, obrigada pelo suporte, carinho, ouvido e abraço. Às minhas irmãs, Bianca e Thais que são, sobretudo, minhas melhores amigas. Meus tios, Kátia e Donizete e a minha avó, Giselda.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut, por todos os ensinamentos sobre química, espectroscopia e profissão.

Às professoras do departamento de química da Universidade de São Paulo em Ribeirão Preto que além de mestres na sala de aula, me inspiraram como mulheres e profissionais. Em especial às Prof. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, Prof. Dra. Ana Paula Ramos, Prof. Dra. Sofia Nikolaou e Prof. Dra. Márcia Andreia Silva Mesquita da Veiga.

Aos técnicos do departamento de química da USP de Ribeirão Preto, sempre solícitos. Ivana Borin, Rodrigo Silva e Claudio Neri.

Aos colegas de laboratório que foram companheiros de dúvidas e soluções.

Às amigas que criamos e fortalecemos nessa caminhada, em especial, a Caroline, Eloísa, Felipe e Roberta que tornaram os momentos bons ainda mais divertidos e os difíceis em piada.

À minha colega de apartamento, Nathália, por ser ouvido, ombro e se tornar uma amiga tão querida. Aos colegas de graduação que continuaram presentes e aos novos amigos que se juntaram a essa caminhada.

À USP pelas bolsas concedidas durante os quase 3 anos de iniciação científica

Ao CNPq pela bolsa concedida para realização do mestrado

À Fapesp pelo financiamento do laboratório de pesquisa, NanoLum.

À todas as pessoas que me influenciaram a chegar até aqui, família, amigos e profissionais:

Meu muito obrigada.

Resumo

Justino, L. G. **Desenvolvimento de nanopartículas dopadas com íons terras raras visando aplicação em sistemas biológicos.** 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

O trabalho apresentado nessa dissertação concentra-se na área de espectroscopia de íons terras raras com aplicação em biofotônica e foi desenvolvido através da síntese de partículas de fluoreto de bário e gadolínio dopada com o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ para estudos conversão ascendente de energia, além da tentativa de crescimento desse material nos poros de uma nanoesfera de sílica. Os materiais a base de fluoretos foram sintetizados através de metodologia hidrotermal com agente complexante citrato de sódio variando a concentração de dopagem do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ produzindo três diferentes materiais luminescentes que apresentou conversão ascendente em energia e emissões características do íon túlio a partir da excitação em 980 nm ($\text{BaGdF}_5\text{YbTm}$ – nos quais a razão (porcentagem mol/mol) Yb/Tm foi igual à 18/0,5; 20/1 e 10/0,5), além de um quarto material dopado com o íon Eu^{3+} para estudos estruturais e espectroscópicos acerca da matriz (BaGdF_5Eu – Gd/Eu 1% mol/mol). Todos os materiais obtidos pela metodologia são cristalinos e apresentaram fase cúbica da solução sólida de BaGdF_5 . Ademais, dois materiais híbridos, contendo sílica e fluoreto, foram preparados. O primeiro, recobrimento das partículas de fluoreto com sílica (SiO_2), apresentou resultados diferentes do que foi previamente reportado por esse grupo de pesquisa, direcionando os estudos ao segundo material, que consistiu no crescimento de partículas de fluoreto dentro dos poros de uma nanoesfera de sílica (SiO_2). Neste último, os materiais apresentaram manutenção da morfologia esférica precursora das nanoesferas de sílica além de, para uma amostra sintetizada hidrotermicamente na ausência de citrato de sódio, promover o aparecimento da banda $^1\text{D}_4 \rightarrow ^5\text{H}_6$ e serão conduzidas para testes biológicos subsequentes como citotoxicidade.

Palavras chaves (4): Nanopartículas, lantanídeos, conversão ascendente em energia, bioimageamento.

Abstract

Justino, L. G. **Developing of rare-earth doped nanoparticles for application in biological systems**. 2018. 89 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

The work presented herein focuses on the area of rare earth spectroscopy with application in biophotonics and it was developed through the synthesis of barium and gadolinium fluoride particles doped with the Yb³⁺/Tm³⁺ pair for upconversion studies and the attempt to grow the material in the pores of a silica nanosphere. Biophotonic has been an area of growing interest for the last 30 years, it studies the interaction between light and living matter seeking new technologies in order to characterize, image, diagnose and treat a complexity of dysfunctions in biological material. The search and development of new materials for bioimaging is a need that involves several areas of knowledge. In this work, fluoride-based materials were synthesized by hydrothermal method by varying the doping concentration of Yb³⁺/Tm³⁺ pair producing 3 different luminescent materials (BaGdF₅YbTm - in which the ratio (mole/mole percentage) Yb/Tm was equal to 18/0,5; 20/1 and 10/0,5). In addition, a fourth material doped with Eu³⁺ was synthesized for structural and spectroscopic studies on the matrix (BaGdF₅Eu - Gd / Eu 1 mol% mol). All materials obtained by this method were crystalline and presented cubic phase of BaGdF₅ solid solution. Moreover, two multifunctional materials were prepared. The first was obtained by coating the fluoride particles with silica (SiO₂) presented different results than previously reported by this research group, directing the studies to the second material, which consisted of the growth of fluoride particles inside the pores of a nanosphere of silica (SiO₂). In the latter, the materials showed maintenance of the precursor spherical morphology of silica nanospheres and, for a hydrothermally synthesized sample in the absence of sodium citrate, promote the appearance of the ¹D₄ → ⁵H₆ band and will be conducted for subsequent biological tests as cytotoxicity.

Keywords (3): Nanoparticles, lanthanides, up conversion, bioimaging.

Lista de figuras

Figura 1-1. Espectro de absorção da pele humana (Coeficiente de absorção <i>versus</i> comprimento de onda), destacando as regiões conhecidas por janela de absorção (BW do inglês <i>biological window</i> , que significa janela biológica) e as faixas de emissão de alguns íons lantanídeos.	15
Figura 1-2. Fórmula estrutural dos fluoróforos a) Cloreto de Dansyl b) BOPIDY R6G.	20
Figura 1-3. Exemplo de forma específica de agregação de um corante orgânico que pode ocasionar na mudança de suas características espectrais.	21
Figura 1-4. Representação química do fluoróforo APSS.....	21
Figura 1-5. Complexo de Irídio (III), tempo de vida = 1,2 μ s.	23
Figura 1-6. Complexo [Gd(DOTA)] ⁻ , usado em RMN.	24
Figura 1-7. Distribuição radial da função de onda dos orbitais 4f, 5s e 5p para o átomo hidrogenoide.....	25
Figura 1-8. Magnitude e desdobramentos do orbital 4f causado pelas perturbações mais relevantes.	29
Figura 1-9. Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos (III), Ln ³⁺	30
Figura 1-10. Níveis eletrônicos de um elemento genérico, ilustrando o processo de excitação eletrônica.....	31
Figura 1-11. Diagrama de Jablonski.....	34
Figura 1-12. Origem dos deslocamentos entre máximos de absorção e emissão a) Deslocamento Stokes para moléculas orgânicas. b) transições 4f-4f. c) Denning Shift. d) Richardson Shift.....	37
Figura 1-13. Níveis eletrônicos do Európio (III).	38
Figura 1-14. Representação ilustrativa de um Sensibilizador e um Ativador.	40
Figura 1-15. Transferências de energias.....	41
Figura 1-16. Transferência de energia para um íon em um estado excitado.	42
Figura 1-17. Mecanismos de conversão ascendente de energia.	42
Figura 1-18. Mecanismos de conversão ascendente de energia.	43
Figura 5-1. Difractogramas de raio X das amostras (*) padrão de difração a) BaGdF ₅ b) BaGdF ₅ Eu c) BaGdF ₅ YbTm1 d) BaGdF ₅ YbTm2 e) BaGdF ₅ YbTm3.	51
Figura 5-2. Estrutura cúbica do fluoreto de bário e gadolínio.	52

Figura 5-3. Micrografias obtidas por MET das amostras (a, b) BaGdF ₅ ; (c, d) BaGdF ₅ Eu; (e, f) BaGdF ₅ YbTm1; (g, h) BaGdF ₅ YbTm2; (i, j) BaGdF ₅ YbTm3.	53
Figura 5-4. Histograma da distribuição de diâmetro médio das nanopartículas de BaGdF ₅ YbTm1 obtido por DLS.	55
Figura 5-5. Espectro de infravermelho da amostra BaGdF ₅	56
Figura 5-6. Espectros de a) excitação, $\lambda_{em} = 591$ nm e b) emissão de BaGdF ₅ :Eu ³⁺ , $\lambda_{exc} = 272$ nm.	57
Figura 5-7. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra BaGdF ₅ Eu.	59
Figura 5-8. Gráfico para decaimento de intensidade versus tempo para a amostra BaGdF ₅ Eu. (a) $\lambda_{exc} = 272$ nm, monitorando as transições em 591 e 612 nm. (b) $\lambda_{exc} = 394$ nm, monitorando as transições em 591 e 612 nm. (c) Gráfico em logaritmo neperiano excitando em 272 nm $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do íon Gd ³⁺ e emissão para o íon Eu ³⁺ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). (d) Gráfico em logaritmo neperiano excitando em 272 nm $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do íon Gd ³⁺ e emissão para o íon Eu ³⁺ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). (e) Gráfico em logaritmo neperiano monitorando somente o íon Eu ³⁺ , excitando em 392 nm $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ e emissão via transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. (f) Gráfico em logaritmo neperiano monitorando somente o íon Eu ³⁺ , excitando em 392 nm $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ e emissão via transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	60
Figura 5-9. Espectro de emissão normalizado de BaGdF ₅ :Yb ³⁺ :Tm ³⁺ variando as concentrações de dopagem, $\lambda_{exc} = 980$ nm, P= 1000 mW.	62
Figura 5-10. Espectros de emissão para as nanopartículas BaGdF ₅ :Ym ³⁺ :Tm ³⁺ , várias concentrações de dopagem, $\lambda_{exc} = 980$ nm.	64
Figura 5-11. Gráficos de correlação, Lei da Potência, para as amostras de BaGdF ₅ :Ym ³⁺ :Tm ³⁺ , $\lambda_{exc} = 980$ nm, para a emissão $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$	65
Figura 5-12. Espectros de emissão para nanopartículas de BaGdF ₅ :Tm ³⁺ sob excitação em 980 nm.	66
Figura 5-13. Proposta de mecanismo (ETU) para emissão via conversão ascendente de energia envolvendo os íons Yb ³⁺ e Tm ³⁺	67
Figura 5-14. Espectro de emissão de BaGdF ₅ :Ym ³⁺ :Tm ³⁺ excitado $\lambda = 980$ nm, obtido a temperatura ambiente, monitorando a partir de 300 nm. Potência do laser em 1000 mW.	68
Figura 5-15. a) Espectro de emissão de BaGdF ₅ YbTm1, λ_{exc} : 980 nm: Deconvolução da banda em 475 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3H_6$) em picos 1 e 2 como indicado na figura. b) Gráfico de correlação do logaritmo da integral da intensidade versus logaritmo da potência	

do laser e número de fótons envolvidos na transição.	68
Figura 5-16. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras BaGdF ₅ YbTm ₁ , BaGdF ₅ YbTm ₂ e BaGdF ₅ YbTm ₃	69
Figura 5-17. Micrografias obtidas por MET da amostra BaGdF ₅ YbTm ₁ @SiO ₂	70
Figura 5-18. Micrografias das Nanopartículas de a) SiO ₂ , b) SiO ₂ Gd e seus respectivos tamanhos médios obtidos por DLS.	71
Figura 5-19. Difratoograma de raio X das amostras: (*) padrão de difração referência (BaF ₂) (a) SiO ₂ GdBaGdF ₅ (b) SiO ₂ BaGdF ₅ (c) #SiO ₂ BaGdF ₅	73
Figura 5-20. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (a) material precursor SiO ₂ Gd (b, c, d) amostra SiO ₂ GdBaGdF ₅	74
Figura 5-21. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (a) material precursor SiO ₂ (b, c, d) amostra SiO ₂ BaGdF ₅	75
Figura 5-22. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para (a) material precursor SiO ₂ (b, c, d) amostra #SiO ₂ BaGdF ₅	76
Figura 5-23. Espectro de infravermelho das amostras.	77
Figura 5-24. Espectro de emissão sob $\lambda_{exc}= 980$ nm (potência de bombeio 1000 mW para as amostras (a) SiO ₂ BaGdF ₅ (c) SiO ₂ GdBaGdF ₅ (e) #SiO ₂ BaGdF ₅ ; os gráficos de correlação entre log da integral da intensidade de luminescência versus log da potência do laser, monitorando a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, para as amostras (b) SiO ₂ BaGdF ₅ (d) SiO ₂ GdBaGdF ₅ ; e monitorando a transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, para a amostra #SiO ₂ BaGdF ₅ (f).	78
Figura 5-25. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras SiO ₂ BaGdF ₅ , SiO ₂ GdBaGdF ₅ e #SiO ₂ BaGdF ₅	80

Lista de tabelas

Tabela 1-1. Regras de seleção.	33
Tabela 1-2. Transições eletrônicas do íon európio Eu^{3+}	39
Tabela 3-1. Concentrações de dopagem da nanopartícula BaGdF_5 e nomenclatura.	47
Tabela 3-2. Nomenclatura para as amostras de SiO_2	48
Tabela 3-3. Nomenclatura das amostras sintetizadas.....	49
Tabela 5-1. Tamanho de cristalito (nm) obtido para cada plano para as amostras indicadas.	53
Tabela 5-2. Tamanho de cristalitos (nm) obtido para as amostras indicadas.....	73

Sumário

1.	Introdução.....	13
1.1	Bioimagem	15
1.2	Materiais para bioimageamento	17
1.3	Terras Raras	24
1.4	Espectroscopia dos íons lantanídeos	35
1.5	Óptica não-linear: Upconversion	40
2.	Objetivos.....	45
3.	Seção experimental	46
3.1	Síntese hidrotermal de BaGdF ₅	46
3.2	Recobrimento de nanopartícula de BaGdF ₅ com sílica (BaGdF ₅ YbTm@SiO ₂)	47
3.3	Síntese de nanopartículas de sílica (SiO ₂) e SiO ₂ Gd	48
3.4	Síntese de nanopartículas de sílica com BaGdF ₅ (SiO ₂ :BaGdF ₅)	48
4.	Equipamentos de Análise	50
5.	Resultados e Discussão	51
5.1	Nanopartículas de BaGdF ₅	51
5.2	Nanopartículas de BaGdF ₅ recobertas com sílica (SiO ₂)	70
5.3	Nanopartículas de sílica (SiO ₂)	71
5.4	Nanopartículas de sílica (SiO ₂) com BaGdF ₅	72
6.	Conclusão.....	81
7.	Perspectivas	82
8.	Referências.....	83

1. Introdução

O presente trabalho se insere na área multidisciplinar da biofotônica, que estuda a interação entre a luz e a matéria viva. A biofotônica surgiu como uma nova tecnologia cerca de 30 anos atrás e, junto com a biotecnologia e a nanotecnologia buscam solucionar problemas clínicos e acadêmicos unindo conhecimento puro e aplicado na prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças [1; 2].

Das muitas áreas de estudo que encontramos na biofotônica, a interação entre fótons e tecidos vivos, seja *in vitro* ou *in vivo*, pode ser utilizada na fotobiologia, terapia fotodinâmica, biosensores ópticos e, finalmente, para acessar o corpo humano de forma não invasiva no diagnóstico por bioimagem [1; 3].

Desde a primeira imagem obtida por raios X (1895), por Wilhelm Conrad Roentgen da mão de sua esposa [4], o diagnóstico por imagem passou a ser uma ferramenta imprescindível para as ciências biológicas e médicas. A partir do século XX, muitas outras tecnologias foram desenvolvidas e podemos incluir além da radiografia (radioisótopos e raios X), o ultrassom, a tomografia e a ressonância magnética nuclear entre outras que fornecem imagens de estruturas, tecidos, órgãos e sistemas com maior grau de detalhe, respectivamente, a cada técnica. Entretanto, para que uma mudança seja observável por tais ferramentas pressupõe-se um nível avançado da doença. Além disso, a radiografia e a tomografia apresentam outras desvantagens que incluem limitação da técnica em gestantes e crianças por fazerem uso de radiação ionizante, de forma que, o cuidado deve ser especial tanto na prescrição quanto no descarte e desuso desses equipamentos. Por isso, o bioimageamento acessado por ferramentas ópticas compõe uma área de grande interesse da biofotônica, pois além de superarem as desvantagens apresentadas acima, também apresentam uma série de vantagens que incluem a observação de estruturas muito menores, até 100 nm; a possibilidade de imagem multidimensional por acoplamento com outras técnicas como espectroscopia; informações bioquímicas e dinâmicas do tecido e maior sensibilidade/seletividade [1; 2].

Diagnósticos precoces a nível molecular, celular e tecidual podem ser a chave para tratamentos mais eficazes e menos invasivos, tornando a recuperação menos dolorosa e dispendiosa [1].

Nesse sentido, na pesquisa de novas ferramentas e tecnologias de bioimagem

surtem três principais áreas de concentração: desenvolvimento de novas técnicas, novos materiais de prova e novos sistemas para armazenamento e processamento de dados. A abrangência e multidisciplinaridade da área é tamanha que une profissionais e pesquisas nas áreas da medicina, biologia, química, física, engenharia, informática e muitas outras no desenvolvimento de novas opções para obter informações acerca de doenças como o câncer, dentre outras, que ainda permanecem como grandes desafios [1; 2; 5].

No que compete a este trabalho e a este grupo de pesquisa, a busca por novos materiais fotônicos é motivo propulsor para novas propostas e projetos. Das classes de materiais usados em bioimagem e das barreiras científicas e econômicas que emergem, a multifuncionalidade surge para superar e propor soluções constantemente. Por isso, se faz a proposta de utilizar a espectroscopia de íons terras, que apresentam diversas vantagens quando comparados a outros materiais de bioimageamento; das mais relevantes podemos citar bandas finas e características de emissão, com relativo longo tempo de vida do estado excitado, estabilidade quanto ao fotobranqueamento e excitação no infravermelho ainda que permaneçam grandes desafios como biofuncionalidade e biocompatibilidade [1; 6].

Das características positivas citadas, a possibilidade de sensibilização do material luminescente na região do infravermelho e infravermelho próximo e emissão na mesma região coincidente com as regiões da segunda e terceira janela biológica (*biological window* – *BW*) [7], onde a pele humana apresenta menor absorção, agrega uma qualidade a mais aos íons lantanídeos, Figura 1-1. Dentre os processos que viabilizam a síntese de um material com essas características, aqueles que exibem conversão ascendente em energia são frequentemente mais eficientes como reportado por Auzel, F. [8] pois é o processo no qual há maior ressonância entre os níveis energéticos. Dessa forma, a possibilidade de *design* e síntese de um material com conversão ascendente em energia dentro das janelas biológicas para aplicação em bioimageamento convergem para o desenvolvimento de um material que apresenta, ademais,

Figura 1-1. Espectro de absorção da pele humana (Coeficiente de absorção *versus* comprimento de onda), destacando as regiões conhecidas por janela de absorção (BW do inglês *biological window*, que significa janela biológica) e as faixas de emissão de alguns íons lantanídeos.

Fonte: Retirado de Bünzli, 2016 [9].

Recentemente, o desenvolvimento da teranóstica e da nanoteranóstica tem sido promovido pela necessidade clínica de detectar doenças a nível molecular e precocemente, mas, não tão somente, um outro desafio surge quando o assunto é o câncer. Por mais genérico que seja a terminologia comumente usada, as doenças resumidas como câncer possuem origem em diversos tecidos, com variadas causas e por isso o tratamento é complexo e não é único. Dessa forma, a concepção de uma metodologia que permita acessar, diferenciar e tratar a disfunção, é necessária [10; 11; 12].

1.1 Bioimagem

A observação, reconhecimento e curiosidade pelo mundo microscópico deram seus primeiros passos no século XVII com a confecção dos primeiros microscópios ópticos por van Leeuwenhoek [13; 14]. No que se referem aos estudos das ciências exatas e biológicas, os resultados atingidos por essa nova técnica apresentaram novos caminhos para a ciência tanto na criação de novos problemas como na resolução de dúvidas já existentes.

Desde então e especialmente nos últimos 30 anos, o avanço das técnicas que

procuram entender o funcionamento do metabolismo celular como ferramenta para prevenção, diagnóstico e tratamento de doenças ganhou destaque acompanhando grandes descobertas científicas que mudaram e traçaram novos rumos para as pesquisas e.g. fotografia, computadores, *lasers*, *big data* [3; 14]

Muitas técnicas de microscopia para bioimageamento foram desenvolvidas partindo dos princípios de interação radiação-matéria, utilizando uma diferença de contraste entre a luz transmitida, refletida, absorvida e emitida (fluorescência) da região de interesse contra a ausência de luz em seus arredores (*background*) [1].

Fluxograma 1-1. Métodos baseados em propriedades ópticas a partir das quais são obtidas bioimagens.

Fonte: Adaptado de (Prasad, 2004) [1].

Um microscópio da técnica de transmissão (transiluminação) obtém a imagem como resultado da variação espacial da luz absorvida e espalhada pelo objeto de estudo. A luz transmitida pode ser discriminada em três componentes: fótons não espalhados, fótons fracamente espalhados e fótons multiplamente espalhados, sendo o último composto pela maior parte da luz incidida e menos rico em informações acerca da amostra. Os métodos mais frequentemente usados para filtrar e diferenciar esses feixes são: *spatial filtering*, *polarization gating*, *time gating*, e *frequency domain methods* [1].

A imagem obtida por reflexão faz uso da luz que é retro espalhada pelo objeto a ser visualizado. Dois métodos diferentes são utilizados para tratar a luz que é retro espalhada coerentemente discriminando daquela que é retro espalhada por componentes múltiplas: confocal e interferômetro. A metodologia baseada no tratamento dos feixes através de um interferômetro dá origem a técnica conhecida por *optical coherence tomography* (OCT) e é realmente poderosa para obtenção de

imagens, além de poder ser combinada com a metodologia confocal [1].

Dentre essas técnicas, a microscopia de fluorescência destaca-se pela alta sensibilidade, pois a diferença de energia entre a luz absorvida e emitida permite diferenciar espacialmente entre a porção de interesse e o restante do objeto de fundo; e mesmo em baixa concentração da espécie de interesse é possível obter uma elevada diferença entre sinal e ruído [1; 15]. Essa técnica permite a obtenção de imagens detalhadas da estrutura do objeto e também, obter informações sobre a dinâmica em diferentes sistemas.

A diversidade de técnicas de fluorescência que emergem atualmente é consequência da complexidade de amostras avaliadas. Quando tratamos de amostras biológicas inúmeras barreiras devem ser superadas a fim de obter uma imagem com o maior número de informações. Podemos destacar, por exemplo, a dificuldade de se obter imagens em tempo real, resolvidas no tempo, distinção entre luminescência do objeto de interesse e do tecido de fundo, escala de tamanho da amostra [1].

Nesta direção, técnicas baseadas em óptica não-linear ganham especial interesse por fazerem uso de fontes de excitação na região do infravermelho, região essa de alta penetrabilidade em tecidos biológicos e baixo dano colateral [1; 16].

Associado a grande variedade de técnicas surge também uma grande variedade de materiais de prova, utilizados para sondar o ambiente bioquímico. Eles são chamados de fluoróforos [15] e serão descritos na sequência do texto.

1.2 Materiais para bioimageamento

A breve introdução acima apresentou a vasta gama de técnicas que foram e estão sendo desenvolvidas para o bioimageamento. Como destacado, as técnicas que usam emissão fluorescente como ferramenta para geração da imagem óptica são especialmente interessantes por apresentarem alta sensibilidade [15; 17].

Os fluoróforos utilizados como marcadores para localização e acompanhamento de processos bioquímicos através de imagem formam a classe mais ampla (abrangendo mais de milhares de opções, muitas disponíveis comercialmente em MolecularProbes.com [18]) e mais importante da microscopia de

fluorescência. Eles são determinantes para selecionar o tipo de informação obtida pela técnica de bioimagem a depender de suas características físico-químicas, espectroscópicas e biocompatibilidade e estão classificados em fluoróforos endo e exógenos, conforme classificação ilustrada no Fluxograma 1-2 [15; 17].

A luminescência intrínseca de algumas moléculas presentes nas células (endógenos) pode apresentar vantagens e desvantagens. Sua autofluorescência é indesejada quando presente no background (luminescência de estruturas e moléculas que não são de interesse no momento da análise). Entretanto, dada a especificidade, esses endógenos podem ser utilizados para acompanhar processos celulares. Dentre os mais comuns, destacam-se flavonoides, NAD(P)H, lipofuscina, elastina e colágeno [1; 15].

A pesquisa por novos materiais exógenos, para acompanhar o crescente avanço e especificidade das técnicas de bioimagem e determinar novas possibilidades de marcação, é necessária para analisar aquelas estruturas que não apresentam luminescência intrínseca. No design desses marcadores algumas características devem prevalecer a fim de alcançar um bom desempenho, como: solubilidade no meio biológico a ser inserido, especificidade associada a estrutura alvo (molécula, organela, célula, tecido), alta eficiência de emissão e estabilidade quanto a foto branqueamento [1; 15; 19].

Além de considerações de caráter inerente do novo fluoróforo, considerações de caráter prático quanto a sua aplicabilidade à técnica de microscopia devem ser analisadas. Por exemplo, atentar se as regiões de excitação e emissão são compatíveis com a fonte de excitação e detecção do equipamento [15].

Os fluoróforos exógenos podem ser organizados segundo diversas classificações seja de acordo com a estrutura a ser marcada ou seu caráter físico-químico. Por motivo de simplicidade e teor do trabalho a ser discutido, é relevante elenca-los segundo seu caráter químico, além de elucidar suas características gerais [1; 15].

Fluxograma 1-2. Classificação dos fluoróforos exógenos de acordo com sua característica química.

Fonte: A autora.

De forma geral, os corantes orgânicos são extensamente utilizados, pois foram os primeiros a serem introduzidos na literatura, como é o caso da pequena molécula cloreto de dansila (Cloreto de 5-dimetilamino-1-naftaleno-sulfonil clorido, figura 1-2a) que apresenta relativo alto tempo de vida ~10 ns e é sensível a polaridade do ambiente [20]. Entretanto, moléculas maiores como as rodaminas e fluoresceínas (e derivados) são extensamente utilizados principalmente devido a sua alta absorvidade molar, na ordem de $80,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, além de apresentarem uma série de outras características como alto rendimento quântico, insensibilidade a polaridade do meio, tempo de vida ~4 ns e adequação para quantizar a associação de pequenas moléculas marcadas a proteínas através de diferenças em polarização de luminescência [21]. Apesar da popularidade, surgem na literatura diversas opções ao uso desses marcadores como, por exemplo, os corantes BODIPY (4,4-Difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene, figura 1-2b) que apresentam absorvidade molar equivalente e espectros de emissão mais finos que os corantes anteriores [22]. Entretanto, majoritariamente, os corantes orgânicos apresentam pequeno deslocamento Stokes e tendência a auto supressão de sua luminescência, de forma que, não apresentam aumento linear de sua luminescência associada a uma maior quantidade de fluoróforo [15]. Além disso, outra grande desvantagem desses

marcadores é sua suscetibilidade ao fotobranqueamento, ou seja, pequena estabilidade quanto a foto degradação especialmente para serem utilizados em técnicas fluorescentes com feixes de excitação intensos [1; 15].

Figura 1-2. Fórmula estrutural dos fluoróforos a) Cloreto de Dansyl b) BOPIDY R6G.

Fonte: Retirado Lacowicz, 2006 [15].

Atualmente, duas novas classes de corantes orgânicos são aqueles com excitação no infravermelho e no infravermelho próximo como algumas ftalocianinas, corantes cianina (e.g. Cy) e derivados de esquaraína como reportado por Umezawa et.al. [23; 24; 25; 26] e aqueles excitados por processos multifótons, como a rodamina B [27; 28; 29] e o APSS (Figura 1-4).

Biomarcadores que podem ser excitados no infravermelho e no infravermelho próximo apresentam uma série de outras vantagens à classe de corantes orgânicos. Essa faixa de excitação é pouco eficiente para sensibilizar o restante do biomaterial, evitando a luminescência de fundo. Além disso, a região 1000 a 1350 nm é conhecida como segunda janela biológica, na qual a radiação luminescente possui alta penetração (mm a cm) por ser uma região transparente a absorção do infravermelho, os danos causados pela irradiação de luz nessa faixa também são menores [1; 7; 23; 24; 25]. Mas, novamente, assim como os outros exemplos de corantes orgânicos citados (BOPIDY, cloreto de dansila), aqueles excitados na região do infravermelho apresentam baixa fotoestabilidade e especialmente, tendem a se agregar em formas específicas (agregados J, Figura 1-3) que apresentam diferentes características espectrais [15] além de apresentarem baixa solubilidade em fluidos biológicos [15].

Figura 1-3. Exemplo de forma específica de agregação de um corante orgânico que pode ocasionar na mudança de suas características espectrais.

Fonte: Retirado de Prasad, 2004 [1].

Já as moléculas orgânicas que são excitadas por mais de um fóton ganharam espaço na literatura como biomarcadores desde a evolução dos lasers como fonte luminescentes nos microscópios fluorescentes, um exemplo é a APSS (4- [N- (2-hidroxietil) -N- (metil) amino fenil] -49- (6-hidroxi-hexil-sulfonil) estilbeno) que pode ser excitado em 800 nm e produz eficiente emissão em 520 nm e muitos outros já são comercialmente disponíveis [1; 27; 28; 30].

Figura 1-4. Representação química do fluoróforo APSS.

Fonte: Retirado de Lakowicz, 2006 [15].

Entre as proteínas fluorescentes, o exemplo mais amplamente disponível e estudado é a proteína fluorescente verde (do inglês, *green fluorescent protein* - GFP), inicialmente extraída de águas-vivas da espécie *Aequorea victoria*. Entretanto, a utilização dessa classe de marcadores começou com o uso das ficobiliproteínas,

proteínas antenas extraídas de cianobactérias que exibem coeficiente de extinção molar cerca de 30 vezes superior ($\sim 2.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ao da fluoresceína, altos rendimentos quânticos e relativo deslocamento Stokes. Frente a tantas características positivas, o uso popularizado da *GFP* é devido a sua formação espontânea após montagem da cadeia polipeptídica permitindo que, através de clonagem do gene e expressão heteróloga, ela possa ser expressa anexada a outras proteínas [31]. Assim como ocorre a derivação de corantes orgânicos, a mutação dessas proteínas fluorescentes continua gerando uma variada classe de marcadores com modulação de algumas características, incentivando as pesquisas por novos fluoróforos da classe [1; 15; 19; 32].

Como alternativa ao uso de moléculas orgânicas, surge também na literatura, marcadores inorgânicos como complexos com metais de transição ou metais lantanídeos. O grande volume de pesquisa por nanomateriais também ganha seu espaço na biofotônica na síntese de nanobiomarcadores como os Quantum Dots e nanopartículas dopadas com íons lantanídeos [1; 15].

Complexos inorgânicos contendo metais apresentam luminescência eficiente, amplo deslocamento Stokes, facilidade de modulação do comprimento de onda da emissão (variação dos ligantes) e longos tempos de vida (10 ns a 10 μ s), especialmente quando comparados as moléculas orgânicas, como o complexo de Ir (III) apresentado na Figura 1-5, onde o tempo de vida de 1,2 μ s dosado em células CHO [33]. Essa comparação é importante no que se refere a fotoestabilidade, que é frequentemente maior para complexos inorgânicos do que para corantes orgânicos [1; 15; 34]. A literatura é rica em exemplos dos metais com distribuição d^6 Re (I), Ru (II), Os (II), Ir (III) e Rh (III), d^8 Pt (II) e d^{10} Au (I) e Cu (I) pois apresentam transições de transferência de carga do metal para o ligante (*MLCT*), mas não tão somente, também exibem transferência de carga intraligante (*ILCT*), transferência de carga ligante para ligante (*LLCT*) [34; 35; 36; 37].

Figura 1-5. Complexo de Irídio (III), tempo de vida = 1,2 μ s.

Fonte: Retirado de [33].

Similarmente aos complexos inorgânicos do bloco d, os Quantum Dots podem ter suas propriedades espectroscópicas de emissão modulada, porém dessa vez, dependendo do tamanho nanométrico e de dopagens com outros metais; esses materiais são feitos de semicondutores como CdS e CdSe e apresentam quase que nulo fotobranqueamento e longos tempos de vida (da ordem de centenas de nanosegundos). Entretanto, exibem eficiência de emissão reduzida devido à alta energia superficial do material por isso comumente se observa o recobrimento do semiconductor com outro material com maior band gap que evite tal lado negativo; precisam ser biofuncionalizados para biocompatibilidade e dispersão em meio biológico [38; 39; 40].

O uso de lantanídeos em marcadores para bioimagem tem atraído especial atenção na literatura devido às suas propriedades intrínsecas e interessantes, tanto em complexos como em nanomateriais, que serão amplamente exploradas na seção 2. Um exemplo extensivamente explorado é o complexo $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^-$ utilizado em ressonância magnética nuclear (RMN). Esses elementos exibem em seus espectros de emissão linhas finas e características, diferente do perfil observado para moléculas orgânicas e alguns complexos de metais do bloco d. Além disso, apresentam longo tempo de vida e fotoestabilidade. Os materiais luminescentes sintetizados contendo esses elementos apresentam uma série de vantagens, pois permitem o acoplamento de várias propriedades mencionadas anteriormente como excitação no infravermelho e infravermelho próximo e excitação multifóton [9; 41; 42]. Alguns exemplos são os materiais que apresentam conversão ascendente em

energia (CAE) contendo os pares $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$; $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ como em $\text{PEI}/\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ e um material core shell $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Tm}^{3+}@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}\text{Er}^{3+}$ [43; 44].

Figura 1-6. Complexo $[\text{Gd}(\text{DOTA})]^-$, usado em RMN.

Fonte: Retirado de Aime, S. et.al. 1998, [45].

1.3 Terras Raras

O grupo de elementos conhecido por terras raras inclui os metais da série dos lantanídeos ($Z=57-71$) mais os elementos do bloco d, Escândio e Ítrio. O termo que designa o grupo já é reconhecido como errôneo e ultrapassado e se refere a forma como foram e são encontrados na natureza, na forma de óxidos, presentes em minérios como a monazita, um fosfato de terra rara $((\text{La,Ce,Th})\text{PO}_4)$. O título Terras Raras (TR) inclui dois elementos do bloco d junto a série dos lantanídeos pois os mesmos são encontrados juntos na natureza devido a semelhanças nos raios iônicos e estado de oxidação, frequentemente +3 [46; 47].

Os elementos lantanídeos são caracterizados por um preenchimento progressivo do orbital 4f e a configuração eletrônica desses átomos neutros é dada por $[\text{Xe}]4f^n5d^x6s^2$, onde $0 \leq n \leq 14$ e $x=0,1$. A preferência pelo preenchimento do orbital 5d em relação ao orbital 4f é devido a fatores energéticos resultando em uma camada vazia, semipreenchida ou completa, como para La, Ce, Gd e Lu. Para esses casos, a perda de 3 elétrons advindos dos orbitais mais externos 5d e 6s leva a formação do cátion trivalente com configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$, enquanto para os outros elementos da série, com ausência de elétrons em 5d, o cátion trivalente

possui distribuição eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^{n-1}$. Cátions trivalentes são comuns por toda a série devido aos três primeiros valores de potencial de ionização serem baixos. Entretanto, estados de oxidação di e tetravalente são observados na série por darem origem a distribuições eletrônicas de camada vazia ($\text{Ce}^{4+} [\text{Xe}]$), semipreenchida ($\text{Eu}^{2+} [\text{Xe}]4f^7$ e $\text{Tb}^{4+} [\text{Xe}]4f^7$) e completa ($\text{Yb}^{2+} [\text{Xe}] 4f^{14}$), não tão somente, outros elementos da série apresentam nox 2+ e 4+ não suportados pelas justificativa acima ($\text{Nd}^{2+} 4f^2$; $\text{Nd}^{4+} 4f^4$; $\text{Dy}^{2+} 4f^8$; $\text{Dy}^{4+} 4f^{10}$ entre outros) [46; 47].

Os orbitais 4f são peculiares e dão origem a uma série de características únicas aos elementos lantanídeos que serão discutidas ao longo dessa breve fundamentação teórica. Para os cátions desses elementos, esse orbital é interno aos orbitais 5s e 5p. Da característica interna intrínseca desse orbital surgem consequências marcantes para a físico-química desses elementos. Como observado na Figura 1-7, em uma aproximação radial baseada em uma descrição hidrogenóide de um átomo, esse orbital é bastante difuso e é protegido de perturbações externas pelos orbitais 5s e 5p. Entretanto, os últimos possuem máximos de probabilidade mais próximos ao núcleo devido à alta penetrabilidade. Dessa forma, a distribuição radial afeta a carga nuclear efetiva sentida pelos elétrons dos orbitais 4f resultando em um baixo poder de blindagem desses elétrons [46; 47].

Figura 1-7. Distribuição radial da função de onda dos orbitais 4f, 5s e 5p para o átomo hidrogenoide.

Fonte: Retirado de Wybourne, B.G. e Smetek, L., 2007 [48].

A medida que os números atômicos da série aumentam, novos elétrons são adicionados aos orbitais 4f e como uma característica periódica se esperaria uma

diminuição do raio desses elementos na mesma série e um aumento no raio ao aumentar um período. Entretanto, a última característica não é observada. Devido a presença dos 14 elementos lantanídeos e o baixo poder de blindagem de seus elétrons 4f, a periodicidade dos raios iônicos que se seguem é afetada e o que se observa é uma constância nos raios entre as séries 4d e 5d quando se esperaria um aumento do raio descendo na família, caracterizando um fenômeno conhecido por contração lantanídea. Assim, se esperaria um aumento no raio de Hf^{4+} em relação ao Zr^{4+} quando, de fato, ambos possuem tamanho muito similar [46; 47; 49].

Ainda que se observem uma diminuição nos raios iônicos dos cátions lantanídeos, esses elementos são consideravelmente maiores que os elementos do bloco d, especialmente quando se compara a série 3d. Isso afeta diretamente o número de coordenação dos complexos. Enquanto, os metais do bloco d são comumente encontrados com 4 e 6 ligantes, os lantanídeos formam, frequentemente, complexos com número de coordenação maiores, entre 9 e 12. Não somente, os complexos de metais do bloco d assumem geometrias direcionadas pelos orbitais d enquanto, pela já mencionada característica interna dos orbitais f, seus complexos assumem geometrias influenciadas majoritariamente por fatores estéricos dos ligantes [46; 49].

Esta característica interna dos orbitais f é frequentemente responsável pela baixa covalência nas ligações desses metais com ligantes e formação de seus complexos que são, de fato, lábeis [46]. Entretanto, ainda que esses elementos sejam classificados como duros (elementos litofílicos) segundo a teoria de Pearson, tendo preferência por ligantes duros como oxigênio e flúor, suas ligações não podem ser estritamente classificadas como iônicas [50]. A recente literatura já avançou muito nesse sentido com os trabalhos de Judd-Offelt e Oscar Malta para avaliar a contribuição da covalência das ligações, trazendo, por exemplo, parâmetros, como Ω_4 e Ω_6 que pode ser correlacionado com a covalência, sendo maior para óxidos quando comparado a fluoretos de lantanídeos [51; 52].

Um átomo multieletrônico em especial como os lantanídeos que possuem elevados números atômicos não podem ter seus elétrons descritos simplesmente pelos números quânticos n , l , m_l e m_s . Alternativamente, sistemas não-hidrogenoides são descritos por um símbolo do termo $(2S+1)L_J$ que incluem na notação L a somatória

de todos os momentos angulares orbitais de cada elétron (l), designando L como momento angular orbital total, e assim como para l , assume valores inteiros maiores que zero representados pelas letras maiúsculas S , P , D , F , G e assim sucessivamente. No símbolo do termo também está presente a notação S que conta pela somatória dos momentos de spin individuais dos elétrons do sistema que assume valores $2S+1$ e é reconhecido por multiplicidade do termo, de forma que $S=0$ é designado por singlete, $S= \frac{1}{2}$ por duplete, $S= 1$ por tripleto e se segue. Por fim, J é o número quântico de acoplamento spin órbita e conta pela interação entre momentos angulares e de spin, assumindo valores de $L+S...(|L-S|)$ dado pelo acoplamento Russell-Sanders. Dessa forma, fica claro que para maiores valores de L e S (maior número de elétrons) o acoplamento spin-orbita é mais intenso e isso se reflete em mais uma das muitas características que diferem os metais do bloco d dos metais do bloco f, pois o primeiro possui acoplamento spin-orbita não tão expressivo, principalmente para a série 3d [49; 53; 54].

Um exemplo relevante para o que será abordado adiante é o íon Európio (III). O cátion Eu^{3+} possui 60 elétrons organizados em uma configuração eletrônica do tipo $[\text{Xe}]4f^6$, seus 6 elétrons de valência podem ser distribuídos em 3003 maneiras diferentes nos 7 orbitais 4f, que em um ambiente esférico e sem qualquer perturbação mantem 3003 configurações degeneradas. Entretanto, deve-se levar em conta a repulsão intereletrônica que esses elétrons sofrem e exercem sobre os demais, de forma que esses 3003 microestados são agrupados em 119 termos $(2S+1)L$ e a degenerescência de cada termo é dada por $(2S+1)(2L+1)$. A maior multiplicidade de spin é dada por todos os elétrons não emparelhados $S= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ ou $S= 3$ e o termo L é dado pela soma de todos seus respectivos m_l , $L= (+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)$ ou $L= 3$. O termo originado é 7F , que pela regra de Hund, é o termo do estado fundamental. Agora, o acoplamento spin-órbita resultante da interação entre momento magnético de spin do elétron e campo magnético criado pelo movimento do mesmo ao redor do núcleo quebra mais uma vez a degenerescência dos 119 termos dando origem a 295 $(2S+1)L_J$ termos. Para o termo fundamental 7F onde $S=3$ e $L=3$, $J= S+L...(|L-S|)$ ou 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0. E novamente, a degenerescência de cada termo agora é dada por $2J+1$, causada pela presença de um campo ligante e seus níveis são rotulados como níveis Stark. Dessa forma,

pode-se finalmente concluir que o nível fundamental do Eu^{3+} é $^7\text{F}_0$ [55].

Na origem de seus níveis eletrônicos, descritos pelos símbolos do termo ou termos espectroscópicos, muitas contribuições descritas anteriormente que causam a quebra da degenerescência em vários níveis são representadas a seguir pelos respectivos hamiltonianos que, em mecânica quântica são operadores para a observável energia do sistema, em ordem decrescente de energia.

$$\hat{H}_{\text{ion livre}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e-e} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_{CL} \quad \text{Equação 1-1}$$

Em detalhes, o primeiro hamiltoniano refere-se à representação eletrônica do sistema, que como mencionado anteriormente, difere daquela de um átomo hidrogenóide. A seguir, a repulsão intereletrônica dá origem aos níveis $(2S+1)L$ onde termos com maior multiplicidade são menos energéticos, a quebra da degenerescência causada por esse efeito tem separação de níveis da ordem de 10^4 cm^{-1} . Já o acoplamento spin-orbita, que é muito menos expressivo para os metais do bloco d (especialmente para aqueles da série 3d), causa desdobramentos da ordem de 10^3 cm^{-1} dos termos $(2S+1)L$ dando origem a termos $(2S+1)L_J$ por se tratarem de elementos mais pesados. A última contribuição é determinante, ainda que moderada, para o surgimento dos níveis eletrônicos, descritos pelos termos espectroscópicos, dos íons lantanídeos, pois por último quebram a degenerescência dos níveis $(2S+1)L_J$ em componentes da ordem de separação de 10^2 cm^{-1} chamados de níveis Stark, dados por $(2S+1)L_{(2J+1)}$. A Figura 1-8 ilustra as contribuições mencionadas [56].

Figura 1-8. Magnitude e desdobramentos do orbital 4f causado pelas perturbações mais relevantes.

Fonte: Retirado de Malta, 2003 [51].

Por serem os elétrons 4f internos e protegidos das interações com os ligantes, após ação do campo ligante, os níveis eletrônicos sofrem pouca variação, ainda que determinante, de forma que podem ter suas energias previamente calculadas e representadas em um diagrama de níveis energéticos como aquele proposto por Carnall para fluoretos de lantanídeos ou por Dieke para cloretos de lantanídeos (Figura 1-9) [57; 58].

Figura 1-9. Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos (III), Ln^{3+} .

Fonte: Retirado de Peijzel, 2005, [59].

- Interação radiação-matéria

O espectro da luz interage de diversas maneiras com a matéria a depender de seu comprimento de onda e frequência e do material. A radiação pode ser espalhada, transmitida, refletida, refratada, difratada e absorvida. As diferentes porções da radiação absorvidas causam diferentes impactos sobre a matéria, por exemplo, radiação com baixa frequência como o micro-ondas e o infravermelho causam rotação e vibração de um sistema, respectivamente. Radiação mais energética, como a luz visível e o ultravioleta, pode excitar os elétrons da camada de

valência de um átomo enquanto raios X são capazes de excitar elétrons do caroço [60].

Naturalmente, os elétrons de um determinado átomo podem interagir com o campo eletromagnético incidente e, após transferência de energia, transições eletrônicas podem acontecer. Os níveis eletrônicos de um átomo genérico são comumente ilustrados como E e E^* , onde a energia do estado excitado é maior que aquela do estado fundamental de forma que $E^* > E$, Figura 1-10 [61].

Figura 1-10. Níveis eletrônicos de um elemento genérico, ilustrando o processo de excitação eletrônica.

Fonte: Modificado de Blasse, 1994 [61].

Um elétron absorve a energia de um fóton com energia equivalente a diferença entre os determinados níveis eletrônicos (quantização da radiação) e o átomo passa ao estado excitado, processo conhecido como absorção. Ao ser excitado a um nível eletrônico mais energético, o elétron retornará ao seu nível fundamental liberando a energia absorvida. Esse decaimento pode ser radiativo (liberação de energia luminosa: luz visível, infravermelho ou ultravioleta próximo) ou não-radiativo, liberando energia na forma de vibrações, por exemplo. O decaimento radiativo é um processo de interesse comercial e acadêmico e é conhecido por luminescência. Em particular, os íons lantanídeos podem liberar energia radiativa ao retornarem para seus estados fundamentais [61].

Entretanto, mesmo que possa parecer, a interação entre campo eletromagnético e os elétrons de um átomo não é um processo trivial. A princípio, podemos representar as duas componentes da onda eletromagnética que podem

promover a transição eletrônica pelos operadores ($\hat{\mu}$) momento de dipolo elétrico ou momento de dipolo magnético [54; 62]. Para que a interação seja efetiva e gere uma transição eletrônica (absorção ou emissão de um fóton) a integral abaixo envolvendo os estados iniciais (Ψ_i) e finais do sistema (Ψ_f^*) deve ser diferente de zero, $\mu_{fi} \neq 0$.

$$\mu_{fi} = \int \Psi_f^* \hat{\mu} \Psi_i d\tau \quad \text{Equação 1-2}$$

Essa análise, ainda que superficial, permite entender que a probabilidade de uma transição eletrônica ocorrer está relacionada, em primeiro momento, a natureza do operador responsável pelo tipo de interação e, assim, resumi-la em uma regra de seleção.

Uma situação suficiente para explicar esse fenômeno pode ser ilustrada tomando uma transição eletrônica promovida por um operador momento de dipolo elétrico ($\hat{\mu}_{DE}$) com auxílio da Teoria de Grupo. Esse operador é ímpar em relação a operação de inversão, de forma que, para que a integral não seja nula, as funções de onda dos estados inicial (Ψ_i) e final (Ψ_f^*) devem ser opostas, ou seja, deve haver mudança em sua paridade. Assim, as transições eletrônicas dentro de orbitais com mesma paridade $g \rightarrow g$ ou $u \rightarrow u$ são ditas proibidas, refletindo baixa probabilidade de ocorrerem. De forma mais simples, essa regra é resumida pela regra de seleção de Laporte que afirma que transições eletrônicas entre orbitais definidos pela mesma porção angular da função de onda e.g. $s \rightarrow s$, $p \rightarrow p$, $d \rightarrow d$ e $f \rightarrow f$ são improváveis de ocorrer. Tal afirmação é enfraquecida por uma série de eventos e mecanismos relaxando essa regra de seleção e tornando possível a observação de transições f-f como as que serão exploradas nesse trabalho. Alternativamente, transições eletrônicas do tipo s-s, p-p, d-d e f-f promovidas por um momento de dipolo magnético são permitidas uma vez que o operador momento de dipolo magnético ($\hat{\mu}_{DM}$) é par com relação a operação de inversão [54].

Entretanto, por questão de simplicidade, convém utilizar os termos espectroscópicos discutidos anteriormente para descrever as regras de seleção. Como é inerente que o momento angular orbital total do fóton é dado por $j_\gamma = 1$ para transições de dipolo elétrico ou dipolo magnético, então, a transição em questão deve promover uma alteração em J tal que $\Delta J = 0, \pm 1$, exceto por $J = 0 \leftrightarrow 0$. Para transições de dipolo elétrico não há variação no spin do fóton de forma que $\Delta S = 0$,

que deve ser compensando por uma alteração no momento angular orbital, $\Delta L = 0, \pm 1$, exceto por $L = 0 \leftrightarrow 0$ [54].

Tabela 1-1. Regras de seleção.

	Transições de dipolo elétrico	Transições de dipolo magnético
ΔS	0	0, ± 1
ΔL	0, ± 1 (exceto por $L = 0 \leftrightarrow 0$)	0, ± 1
ΔJ	0, ± 1 (exceto por $J = 0 \leftrightarrow 0$)	0, ± 1 ($J = 0 \leftrightarrow 0$)

Fonte. Retirado de Souza Filho, 2015 (54) e Binnemans, 2015 (55).

- Luminescência

Associado a uma promoção eletrônica em um sistema (átomo ou molécula) seja ela excitada por uma onda eletromagnética ou outra forma de perturbação (e.g. feixe de elétrons, atrito, pressão, reações químicas, radiação ionizante entre outras), está implícito o decaimento ao estado fundamental e liberação da energia absorvida. Como mencionado, se esse decaimento (de uma espécie eletrônica ou vibracionalmente excitada) for radiativo esse fenômeno é designado como luminescência [61].

O fenômeno de luminescência pode ser simplificado e descrito pelo diagrama de Jablonski (Figura 1-11), frequentemente utilizado para descrever o fenômeno de luminescência em moléculas orgânicas, resumindo as regras de seleção e ilustrando quais transições são permitidas ou não [15; 63].

Figura 1-11. Diagrama de Jablonski.

Fonte: Adaptado de Frackowiak, 1998 [63].

O diagrama de Jablonski e os termos fluorescência e fosforescência são pobres para descrever com riqueza de detalhes as transições eletrônicas que podem ocorrer nos íons terras raras. Entretanto, é adequado para introduzir algumas definições relevantes para fenômenos de luminescência.

Uma molécula está em seu estado fundamental S₀ e ao absorver energia pode ter seus elétrons promovidos a um estado eletrônico excitado (S₂). A partir deste nível, o sistema pode decair sofrendo uma conversão interna (S₁) ou através de um cruzamento intersistema (T₂) a partir dos quais poderá haver a emissão de energia radiativa. Os fenômenos definidos como fosforescência e fluorescência são designados quando ao seu tempo de vida. Portanto, sendo a fluorescência uma transição permitida segundo as regras de seleção ($\Delta S = 0$) seu tempo de vida é curto, cerca de 10⁻⁸ s. Já a fosforescência é estritamente proibida ($\Delta S \neq 0$) e tem menor probabilidade de ocorrer de modo que seu tempo de vida é mais longo, cerca de 10⁻⁶ s e pode ser observada mesmo após o desligamento da fonte de excitação [15].

O tempo de vida do estado excitado é definido após um tratamento matemático, ilustrado a seguir [54]. A população do estado excitado (N_e) é dada pela

equação 2-3, onde P é a probabilidade de decaimento espontâneo.

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e P \quad \text{Equação 1-3}$$

A integral dessa equação resulta em:

$$N_e(t) = e^{-Pt} e^C \quad \text{Equação 1-4}$$

Quando $t = 0$, $N_e(t) = e^C$

P pode ser reescrito como $P = \tau_R^{-1}$, de forma que a equação pode ser tomada por:

$$N_e(t) = N_e(0) e^{-t/\tau_R} \quad \text{Equação 1-5}$$

Logo, τ_R é o tempo de vida do estado excitado e corresponde ao valor no qual a população inicial N_e decaiu até $1/e$. Esse valor é medido experimentalmente a partir da coleta de gráficos de tempo de vida, monitorando uma transição específica [54].

1.4 Espectroscopia dos íons lantanídeos

À exceção dos íons que possuem configuração de camada vazia ou completa (La^{3+} , Lu^{3+}) é possível observar transições eletrônicas 4f-4f nos elementos lantanídeos promovidas por dipolos elétricos ou dipolos magnéticos, como descrito anteriormente [46; 47].

A maioria dos íons lantanídeos possuem espectros eletrônicos de absorção na região do visível e se assemelham muito aqueles de íons livres, apresentando bandas finas quando comparados aos metais do bloco d. Novamente, essa característica é atribuída aos orbitais 4f se encontrarem protegidos de interações diretas com o meio devido a presença dos orbitais 5s e 5p, dessa forma uma variação no ambiente químico causa pouco alargamento das bandas. Em outras palavras, esses íons possuem bandas finas de absorção que podem aparecer como um obstáculo quando pretende-se estudar a emissão desses íons, devido à dificuldade de sensibilização dos mesmos (baixo coeficiente molar de absorção, $\epsilon < 10 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [46; 47; 64]. Esse obstáculo pode ser superado pela sensibilização de moléculas vizinhas (ou íons lantanídeos, como veremos adiante) e consequente transferência de energia para o centro metálico. Esse fenômeno é conhecido por efeito antena e

foi descrito por Weismann em 1942 para complexos contendo európio (III) [65].

Uma vez excitado a níveis eletrônicos mais energéticos, os elétrons tendem a decair para seu nível fundamental através de processos que competem entre si: radiativo e não-radiativo. Os espectros de emissão dos íons lantanídeos também apresentam linhas finas e características, com pouca variação de posição no espectro e podendo ser atribuídas com auxílio de um diagrama de energia (Figura 1-9) [46; 47]. A intensidade das transições é influenciada por diversos fatores, bem como pelas regras de seleção [56; 52].

Além de apresentarem linhas finas, características das bandas via transição 4f-4f, os espectros desses íons apresentam “Down shifting”. Diferente do deslocamento Stokes (Figura 1-11), nos íons lantanídeos, as transições 4f-4f possuem praticamente $\Delta R=0$ devido à baixa interação entre os orbitais 4f e os ligantes e consequentemente a transição ocorre praticamente sem variação vibracional. O que se refere por deslocamento Stokes para esses elementos pode ser confundido entre dois fenômenos: (i) *Denning Shifts*: transições eletrônicas para estados mais energéticos como 4f-5d seguido de decaimentos não radiativos até alcançar um nível eletrônico a partir do qual ocorre a emissão de luz (descaracteriza a definição de deslocamento Stokes dada pela IUPAC) e (ii) *Richardson shifts*: excitações promovidas por transferência de energia através da sensibilização de cromóforos ou íons vizinhos, e.g. efeito antena [54; 66].

Figura 1-12. Origem dos deslocamentos entre maximos de absorção e emissão a) Deslocamento Stokes para moléculas orgânicas. b) transições 4f-4f. c) Denning Shift. d) Richardson Shift.

Fonte: Retirado de Souza Filho, 2015 [54].

Um fenômeno que afeta a luminescência e o espectro dos íons lantanídeos são os processos de supressão da luminescência, que podem ser consequência de decaimentos não-radiativos ao nível fundamental, dissipação da energia absorvida após excitação de cromóforos ou íons vizinhos ou quando a energia absorvida não é transferida aos centros metálicos [54].

- O íon Eu^{3+}

O íon európio (III) se distingue do restante da série dos elementos lantanídeos por suas características espectroscópicas que permitem seu uso como “sonda estrutural”. Esse termo designa a capacidade desse íon de fornecer informações acerca do ambiente estrutural em que se encontra, sua simetria, através do estudo de seus espectros de excitação e emissão [55; 67].

A configuração eletrônica desse íon é dada por $[\text{Xe}]4f^6$ contando com 60 elétrons. E como visto anteriormente, a degenerescência dessa configuração é quebrada pela ação do campo central, repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e, frequentemente, pelo campo ligante. Essas contribuições dão origem aos níveis eletrônicos do íon Eu^{3+} como ilustrado na Figura 1-13 [55].

Figura 1-13. Níveis eletrônicos do Európio (III).

Fonte: Retirado de Bünzli, 1987 [67].

Como pode ser observado na Figura 1-13, o primeiro nível eletrônico excitado $5D_0$ não é desdobrado pelo campo cristalino. Dessa forma, o decaimento desse nível eletrônico ao nível fundamental $7F_0$ também não desdobrado apresenta apenas uma transição quando o íon se encontra num determinado microambiente de simetria. As outras transições partindo de $5D_0 \rightarrow 7F_J$ ($J=0-4$) também são observadas ($J=5$ e 6 não aparecem devido a limitações do detector) e dão origem a um espectro suficientemente simples, mas rico em informações, que ao ser interpretado corretamente emerge características do ambiente estrutural. Transições partindo dos níveis excitados $5D_J$ ($J=1, 2$ e 3) também podem aparecer no espectro para matrizes

sólidas com baixa energia de fônon que suavizem processos de supressão da luminescência [55].

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) caem na região entre 550 e 650 nm, e os materiais sintetizados que apresentam a banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ mais intensa em relação às outras transições, apresentam emissão forte na região do vermelho, por exemplo $YVO_4:Eu^{3+}$ (68), $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (69). Entretanto, a presença de bandas mais energéticas com maior intensidade pode deslocar a cor da emissão do material para tons de laranja. Um resumo das transições que aparecem no espectro de emissão do európio está representado na Tabela 1-2 [55].

Tabela 1-2. Transições eletrônicas do íon európio Eu^{3+} .

Transição	Tipo de dipolo	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa	Observações
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	D. elétrico	570-585	Fraca-forte	Presente apenas em baixa simetria
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	D. magnético	585-600	Forte	Intensidade independente do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	D. elétrico	610-630	Forte	Transição hipersensível, intensidade dependente do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	D. elétrico	640-660	Fraca	Transição proibida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	D. elétrico	680-710	Média-forte	Intensidade dependente do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	D. elétrico	740-770	Fraca	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	D. elétrico	810-840	Fraca-média	-

Fonte: Retirado de Binnemans, 2015.

1.5 Óptica não-linear: Upconversion

A luminescência observada para os íons lantanídeos e que foi tratada até então no texto foi obtida através da excitação elétrons a níveis eletrônicos mais energéticos que decaem liberando um fóton de energia menor do que aquele absorvido durante a excitação [70].

Na década de 1960, Auzel reportou que em sistemas envolvendo mais de um centro metálico (lantanídeo), ainda que possa ocorrer com apenas um tipo de centro metálico, processos anti-stokes pode ocorrer, no qual fótons de energia muito superiores que aquelas absorvidas poderiam ser emitidos [8]. O fenômeno que será detalhado aqui é conhecido por conversão ascendente de energia (do inglês *upconversion*) – CAE e também é classificado como um fenômeno de óptica não - linear.

A nomenclatura usada para designar a diferença entre os dois centros diferencia o íon que absorve a energia, nomeado sensibilizador, daquele que emite energia, nomeado ativador (Figura 1-14) [61]. Sensibilizador e ativador podem ser íons do mesmo elemento ou não, seja um metal do bloco d, lantanídeo ou actinídeo.

Figura 1-14. Representação ilustrativa de um Sensibilizador e um Ativador.

Fonte: Retirado de Blasse, 1994 [61].

Primeiramente, as transferências de energia que ocorrem do íon sensibilizador para o íon ativador podem ser ressonantes, radiativas e não radiativas, não ressonante-não radiativa (assistida por fônons). Nesses processos o íon ativador recebe a energia a partir de seu estado fundamental e é excitado a um nível eletrônico mais energético (Figura 1-15) [70].

Figura 1-15. Transferências de energias.

Fonte: Retirado de Auzel, 2004 [70].

A transferência de energia ressonante radiativa ocorre quando há compatibilidade de energia entre os níveis eletrônicos do sensibilizador e do ativador e ocorre em mais de uma etapa: o íon sensibilizador emite energia radiativamente para decair a seu estado fundamental, enquanto o íon ativador absorve esse fóton para ser excitado até um nível eletrônico mais energético, nesse fenômeno o tempo de vida do íon sensibilizador não sofre nenhuma mudança já que os fótons continuam sendo emitidos. Esse fenômeno também pode ser reconhecido como uma supressão da luminescência quando íons do mesmo elemento estão atuando como sensibilizador e ativador, e em alta concentração, relaxação cruzada [70]. A transferência de energia ressonante não-radiativa ocorre em uma etapa única, quando sensibilizador, ao decair ao seu nível fundamental, transfere a energia para o íon ativador, simultaneamente. Esse fenômeno pode ser relacionado aos mecanismos de transferências de Förster e de Dexter. Para íons que não apresentem níveis eletrônicos ressonantes, a transferência de energia também pode ocorrer desde que a energia total do sistema seja conservada. Isso pode ser alcançado pela criação ou aniquilação de fônons na matriz, geralmente na ordem de 100 cm^{-1} para pequenas diferenças de energia ou em processos envolvendo múltiplos fônons para maiores diferenças de energia, como em íons terras raras [70].

Porém, como proposto por Auzel, F., para explicar a amplificação da emissão

de alguns íons e a emissão verde do Er^{3+} quando codopado com Yb^{3+} , o íon ativador pode receber energia a partir de seu estado excitado (Figura 1-16) sucessivamente para, então, emitir radiativamente com eficiência maior que 1. Esse fenômeno foi chamado de *upconversion*, conversão ascendente de energia, CAE [70].

Figura 1-16. Transferência de energia para um íon em um estado excitado.

Fonte: Retirado de Auzel, 2004 [70].

Em outras palavras, o fenômeno CAE permite a conversão de fótons de baixa energia (infravermelho próximo) em fóton de maior energia (luz visível), pela combinação da energia incidente e pode ser atingido pela contribuição de mais de um mecanismo [71].

Frequentemente, as contribuições mais relevantes são: ESA (excited state absorption), ETU (energy transfer upconversion).

Figura 1-17. Mecanismos de conversão ascendente de energia.

Fonte: Retirado de Wang, 2009 [71].

A absorção do estado excitado (ESA) ocorre em um único centro metálico onde os níveis fundamentais, excitado 1 e excitado 2 possuem energias ressonantes. Dois fótons são absorvidos promovendo os elétrons até o estado excitado 2, a partir do qual ocorre a emissão de energia superior àquela dos fótons absorvidos [70; 71].

ETU é similar à ESA, porém ocorre em centros metálicos diferentes e se diferenciam os centros sensibilizadores dos ativadores. O centro sensibilizador é excitado sequencialmente pela fonte de fótons e transfere energia sequencialmente para o íon ativador a partir do qual ocorrerá a emissão.

O fenômeno de conversão ascendente em energia pode ser avaliado através da relação entre intensidade de bombeio da fonte de excitação e a intensidade de luminescência emitida pela amostra sensibilizada. Essa dependência foi extensamente tratada na literatura por Pollnau [72], foi inferido que essa relação perde sua linearidade em altas potências de bombeio, à medida que a competição entre decaimentos lineares e de *upconversion* tornam-se mais intensos. Entretanto, uma análise dos valores fornecidos pela relação pode ser uma ferramenta adicional nos estudos sobre os mecanismos envolvidos em particular para cada caso.

Outros mecanismos de conversão ascendente em energia são descritos na literatura e podem ser diferenciados daqueles ilustrados anteriormente (ETU e ESA) afim de conter uma revisão mais rica.

Figura 1-18. Mecanismos de conversão ascendente de energia.

Fonte: Retirado de Auzel, 2004 [70].

Dentre esses, geralmente, o mecanismo descrito por ETU é mais eficiente, pois prevê uma maior ressonância entre os níveis energéticos, ainda que a

luminescência dependa da potência da fonte de excitação. E por ser frequentemente mais eficiente é um processo interessante que continua alvo de intensos estudos [70].

2. Objetivos

O trabalho visou a obtenção de nanopartículas luminescentes para futuras aplicações em bioimagem. Especificamente, nanopartículas luminescentes via conversão ascendente de energia para emissão no visível e infravermelho via excitação o infravermelho próximo.

Para tanto, alguns objetivos intermediários foram definidos:

- Síntese de nanopartículas BaGdF_5 codopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ e posterior recobrimento com sílica mesoporosa;
- Síntese de estruturas mesoporosas de sílica e posterior crescimento das nanopartículas BaGdF_5 codopadas com $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ no interior dos poros;
- Caracterização estrutural e espectroscópica das partículas obtidas no projeto;
- Estudo das propriedades espectroscópicas de emissão dos íons lantanídeos envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia.

3. Seção experimental

Inicialmente, soluções aquosas precursoras de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ foram preparadas a partir de seus respectivos óxidos por digestão ácida com HNO_3 . As concentrações exatas foram determinadas por titulação complexométrica dos íons terras raras.

Esse procedimento foi realizado com auxílio de uma microbureta com uma solução padrão de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), concentração conhecida de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Uma alíquota de 10 uL da solução de concentração estimada foi diluída em aproximadamente 2 mL de tampão ácido acético glacial/acetato de sódio (HOAc/NaOAc) $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 5,8, utilizando metil orange como indicador [73].

3.1 Síntese hidrotermal de BaGdF_5

A matriz inorgânica de BaGdF_5 foi sintetizada através de metodologia hidrotermal previamente descrita por Guo, L. et.al., 2012 [74]. As dopagens foram feitas em relação de porcentagem mol/mol aos íons terras raras Gd^{3+} e Eu^{3+} ou Gd^{3+} e o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, sendo o último preparado em diversas concentrações de dopagem, como descritas na tabela 3-1.

Foram misturados 2 mmol de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0,49 \text{ g}$) em 10 mL de água ultrapura em uma solução contendo 2 mmol de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, 10 mL), em relação a proporção 2 mmol foram adicionados nesse momento as concentrações de $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ ou Eu^{3+} . À essa solução contendo os cátions Ba^{2+} , Gd^{3+} e TR^{3+} (totalizando 4 mmol) adicionou-se, gota-a-gota e sob agitação, 10 mL de uma solução $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de citrato de sódio. Essa mistura permaneceu sob agitação constante por 20 minutos, seguida pela adição de 4 mmol de NaBF_4 ($0,44 \text{ g}$) dissolvidos em 10 mL de água ultrapura. O pH inicial de 3 foi ajustado para pH 5 pela adição de NaOH $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A mistura reacional foi mantida por mais 20 minutos sob agitação e transferida para um recipiente de teflon, selado em autoclave e mantido a 180°C por 24 horas. O material obtido foi separado por centrifugação (8 minutos, 14500 rpm), purificado por lavagens com água (3 vezes) e etanol (2 vezes) e seco em dessecador a vácuo.

Tabela 3-1. Concentrações de dopagem da nanopartícula BaGdF₅ e nomenclatura.

Nome	Amostra	% Gd ³⁺ /Yb ³⁺ /Tm ³⁺ (mol/mol)	% Gd ³⁺ / Eu ³⁺ (mol/mol)
BaGdF₅	BaGdF ₅	-	-
BaGdF₅YbTm1	BaGdF ₅ :Yb ³⁺ :Tm ³⁺	81,5/18/0,5	-
BaGdF₅YbTm2	BaGdF ₅ :Yb ³⁺ :Tm ³⁺	79/20/1	-
BaGdF₅YbTm3	BaGdF ₅ :Yb ³⁺ :Tm ³⁺	89,5/10/0,5	-
BaGdF₅Tm1	BaGdF ₅ :Tm ³⁺	99,5/-/0,5	-
BaGdF₅Tm2	BaGdF ₅ :Tm ³⁺	99,9/-/0,1	-
BaGdF₅Eu	BaGdF ₅ :Eu ³⁺	-	99/1

Fonte: A autora.

3.2 Recobrimento de nanopartícula de BaGdF₅ com sílica (BaGdF₅YbTm@SiO₂)

Nesta metodologia, foram utilizadas nanopartículas de BaGdF₅YbTm1 previamente sintetizadas (item 3.1). Em um balão de fundo redondo de 50 mL foram adicionados 5,1 mg de nanopartículas BaGdF₅:Yb³⁺:Tm³⁺ e 5,6 µL de ácido oléico. Após a estabilização, 2mL de clorofórmio foram adicionados ao balão, sob agitação constante. Essa microemulsão foi colocada em banho de ultrassom por cerca de 2 minutos seguido pela adição de 99,7mg de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), previamente dissolvidos em 5mL de água ultrapura e o meio reacional foi mantido a 60 °C por 1 hora. Na sequência, sob agitação vigorosa, adicionou-se à microemulsão (obedecendo a sequência descrita) 30 mL de água ultrapura, 0,3 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH), 0,25 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e 2,5 mL de acetato de etila. O balão foi vedado e mantido sob agitação constante por 30 minutos. O meio foi centrifugado a 14500 rpm por 15 minutos, lavado 2 vezes com água, 1 vez com etanol e o material BaGdF₅YbTm@SiO₂ obtido foi seco em dessecador [75].

3.3 Síntese de nanopartículas de sílica (SiO₂) e SiO₂Gd

Em um balão de três bocas, 0,2022 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram dissolvidos em 60 mL de água ultrapura sob agitação e aquecimento constante a 60°C. A seguir, adicionou-se 18,5 mL de octano, 35 µL de estireno (previamente lavado 2 vezes com NaOH 2,5 mol/L), 0,046 g de l-Lisina (pH~8, pH do meio após adição de l-lisina), 2,14 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) e 0,069 g de dicloridrato de 2,2'-azobis (2-metilpropionamidina) (AIBA), sob agitação constante. A mistura reacional foi mantida sob agitação, aquecimento constante e sob atmosfera inerte de argônio por 3 horas. Após o tempo de reação, o meio foi resfriado a temperatura ambiente durante uma noite (aproximadamente 16 horas) [76]. A adição do íon terra rara, Gd³⁺, feita após tempo reacional, 1% mol/mol em relação a quantidade de TEOS adicionada, sendo 460 µL Gd(NO₃)₃ (0,2 mol.L⁻¹). O meio reacional foi centrifugado a 14500 rpm e o precipitado foi lavado 5 vezes com etanol. Por fim, os materiais obtidos (descritos na tabela 3.2) foram tratados em um forno a 400°C por 5 horas.

Tabela 3-2. Nomenclatura para as amostras de SiO₂.

Nome	Amostra	%Gd ³⁺
SiO ₂	SiO ₂ meso	-
SiO ₂ Gd	SiO ₂ meso:Gd ³⁺	1

Fonte: A autora.

3.4 Síntese de nanopartículas de sílica com BaGdF₅ (SiO₂:BaGdF₅)

Nessa metodologia, buscou o crescimento dos cristais BaGdF₅:Yb³⁺:Tm³⁺ nos poros das esferas mesoporosas de sílica sintetizadas no item 3.2.

A massa do precursor SiO₂, sem previa dopagem do cátion terra rara (60 mg), foi inicialmente tratada com 2 mL de solução concentrada de NH₄OH por 15 minutos e lavado 2 vezes com água ultrapura. O material obtido foi suspenso em 5 mL água ultrapura, seguido com adição de 50 µL de Gd(NO₃)₃ 0,2 mol.L⁻¹ e permaneceu sob agitação por 10 minutos, prosseguindo com adição de 11 µL Yb(NO₃)₃ 0,2 mol.L⁻¹, 6,1 µL Tm(NO₃)₃ 0,01 mol.L⁻¹ e 0,0037 g de BaCl₂.2H₂O. A mistura contendo todos os cátions e as partículas de sílica (SiO₂) foi mantida sob agitação por 30 minutos, quando se adicionou 123 µL de citrato de sódio 0,1 mol.L⁻¹ então o meio permaneceu sob agitação por mais 15 minutos. Por fim, foram adicionados 0,0030g

de NaBF_4 . O meio reacional foi transferido para um recipiente de teflon, selado em autoclave e mantido a $180\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. O material obtido ($\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$) foi separado por centrifugação, purificado por lavagens com água (2 vezes) e seco em dessecador.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando o material precursor sílica sem dopagem (SiO_2meso) para uma nova síntese dos fluoretos, entretanto, sem adição de citrato de sódio.

Um terceiro material foi produzido partindo do precursor dopado com o íon Gd^{3+} , 60 mg de partículas de SiO_2Gd foram suspensas em 5 mL de água ultrapura, seguido pela adição de 18 μL de $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ $0,2\text{ mol.L}^{-1}$, 10 μL de $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$ $0,01\text{ mol.L}^{-1}$ e 0,0050g de Ba^{2+} que permaneceu sob agitação por 1 hora. A seguir, adicionou-se 196 μL de citrato de sódio $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ que permaneceu sob agitação por mais 15 minutos, seguido, por fim, pela adição de 0,0043 g de NaBF_4 . O material obtido ($\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$) foi separado por centrifugação, purificado por lavagens com água (2 vezes) e seco em dessecador.

Tabela 3-3. Nomenclatura das amostras sintetizadas.

Nome	Amostra	Observação
$\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$	$\text{SiO}_2:\text{BaGdF}_5:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$	%Gd/Yb/Tm: 81/18,5/0,5
$\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$	$\text{SiO}_2:\text{Gd}^{3+}:\text{BaGdF}_5:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$	%Gd/Yb/Tm: 81/18,5/0,5
#$\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$	$\text{SiO}_2:\text{BaGdF}_5:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$	Síntese sem adição de citrato

Fonte: A autora.

4. Equipamentos de Análise

Os equipamentos utilizados nesse trabalho para obtenção de resultados para caracterização do material sintetizado foram descritos a seguir.

Os difratogramas de raio X foram obtidos neste departamento em um Miniflex Rigaku II localizado na Universidade de Franca (UNIFRAN). As análises de espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho foram coletados em um equipamento de modelo IRPrestige-21 fabricado pela Shimadzu com o pó disperso em uma pastilha de KBr, grau espectroscópico. As micrografias ilustradas foram obtidas em pó disperso em etanol por microscopia eletrônica de transmissão em um JEOL JEM-100CX II 100 kV, localizado na Faculdade de Medicina da USP/RP. Os espectros de excitação e emissão foram coletados a temperatura ambiente utilizando um fluorímetro Fluorog (Jobin-Yvon) Spex F2121 acoplado ao Triax 550, com lâmpada de Xe (Ozone free), fotomultiplicadora Hamamatsu R928 e monocromadores duplos para excitação e emissão e para as análises de conversão ascendente de energia, o laser utilizado foi crystalaser, modelo dl960 de excitação em 980 nm. As curvas de decaimento de fotoluminescência foram realizadas no mesmo equipamento, utilizando um Fosforímetro 1934 D e uma lâmpada pulsada de xenônio. Todas as amostras foram analisadas na forma de pó. A análise térmica foi realizada em um equipamento Q600-SDT da *TA instruments*, sob fluxo de oxigênio (100 mL/min) em uma faixa de 0-1000°C com rampa de 10°C/min. As análises por Espalhamento Dinâmico da Luz foram feitas em um equipamento ZetaSizer3000HSa da marca MalvernInstruments e as amostras em pó foram dispersas em etanol.

5. Resultados e Discussão

5.1 Nanopartículas de BaGdF₅

A descrição do material iniciou-se pela caracterização estrutural da matriz de fluoreto de bário e gadolínio (BaGdF₅) e análise da influência da dopagem na fase cristalina obtida. A metodologia hidrotermal permitiu a obtenção de nanopartículas indexadas com estrutura cúbica (JCPDS 24-0098) da solução sólida BaGdF₅ [77] como mostra o difratograma da Figura 5-1, com picos 26°, 30°, 44° e 52° na posição 2θ referente aos planos (111), (200), (220) e (311), respectivamente [74; 77]. Esta fase cúbica foi alcançada sem a necessidade de posterior tratamento térmico da matriz e em temperatura relativamente baixa (180 °C), através do processo hidrotermal, quando em comparação a outras metodologias como aquela por decomposição térmica (300 °C) reportada por Yang et. al [78].

Figura 5-1. Difratogramas de raio X das amostras (*) padrão de difração a) BaGdF₅ b) BaGdF₅Eu c) BaGdF₅YbTm1 d) BaGdF₅YbTm2 e) BaGdF₅YbTm3.

Fonte: A autora.

Foi possível observar que as amostras BaGdF₅ e BaGdF₅Eu apresentaram pouca variação na posição de seus picos nas posições 26°, 30°, 44° e 52° igual a 2θ enquanto as amostras que foram dopadas com o par Yb³⁺/Tm³⁺ apresentaram picos

deslocados a esquerda, mais pronunciadamente nas posições 44° e 52° igual a 2 θ [79; 77], confirmando que o material é uma solução sólida.

Como discutido por Guo et. al., na estrutura de solução sólida os íons Gd³⁺ podem substituir dois tipos de Ba²⁺ com mesma probabilidade na estrutura cúbica do BaF₂, aqueles de face centrada - que configuram um centro de inversão - ou aqueles dos vértices (esses últimos incluem 2 átomos de face centrada pois esses são equivalentes a vértices de uma cela unitária adjacente), como destacado na Figura 5-2 [74]. Ademais, os íons Yb³⁺ e Tm³⁺ assumem uma substituição posicional dos íons Gd³⁺, corroborada pelo deslocamento dos picos de difração de raio X. Por outro lado, o excesso de íons fluoretos ocupam espaços intersticiais para compensar o excesso de carga positiva dos cátions [74].

Figura 5-2. Estrutura cúbica do fluoreto de bário e gadolínio.

Fonte: Adaptado de Guo, L. et. al., 2012 [74].

Os picos finos indicaram a alta cristalinidade da amostra sendo possível calcular o tamanho dos cristalitos do material através da fórmula de Scherrer, de acordo com a equação 5-1 [80]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 5-1})$$

Onde K é o fator de forma considerando-se cristalitos esféricos (K=0,9) e λ é o comprimento de onda da radiação (raios – X), neste caso, uma fonte de cobre. (De forma que $k\lambda = 1,38654 \text{ \AA}$), β é a largura integrada (largura a meia altura /

intensidade do pico) e θ é o ângulo de difração.

Tabela 5-1. Tamanho de cristalito (nm) obtido para cada plano para as amostras indicadas.

Plano	BaGdF₅	BaGdF₅Eu	BaGdF₅YbTm1	BaGdF₅YbTm2	BaGdF₅YbTm3
(111)	24,84	26,80	24,55	21,90	23,29
(200)	21,27	21,44	20,48	19,43	22,38
(220)	18,72	19,40	17,53	15,16	19,85
(311)	15,27	15,79	16,28	13,76	15,87
Média	20,03	20,85	19,71	17,56	20,58

Fonte: A autora.

Os padrões de difração obtidos indicaram maior similaridade entre as amostras BaGdF₅ e BaGdF₅Eu e morfologicamente, como observado pelas micrografias da figura 5-3, BaGdF₅ e BaGdF₅Eu e BaGdF₅YbTm3 apresentaram semelhante formato esférico, mais aglomerado e com pouca variação na dispersão de diâmetro das partículas. Por outro lado, as amostras BaGdF₅YbTm1 e BaGdF₅YbTm2 apresentaram partículas de diâmetro poli disperso, de fato, sendo possível observar alguns limites dos pequenos cristalitos que formam as partículas. Dessa forma, foi possível inferir que as partículas observadas são constituídas da aglomeração desses cristalitos para todas as amostras, ainda que para algumas amostras esses cristalitos estejam mais dispersos.

Figura 5-3. Micrografias obtidas por MET das amostras (a, b) BaGdF₅; (c, d) BaGdF₅Eu; (e, f) BaGdF₅YbTm1; (g, h) BaGdF₅YbTm2; (i, j) BaGdF₅YbTm3.

Continua

Continuação

Continua

Conclusão

Fonte. A Autora.

De forma geral, o raio hidrodinâmico das partículas esteve entre 100 e 300 nm, como mostra o histograma obtido por DLS para BaGdF₅YbTm1.

Figura 5-4. Histograma da distribuição de diâmetro médio das nanopartículas de BaGdF₅YbTm1 obtido por DLS.

Fonte. A autora.

O espectro vibracional na região do infravermelho foi obtido afim de identificar a presença de componentes orgânicos provenientes da síntese hidrotermal (Figura 5-5). O espectro apresentou bandas referentes aos estiramentos em 1390 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} atribuídas a $\nu_s(\text{COO}^-)$ e $\nu_{as}(\text{COO}^-)$, respectivamente além da banda larga em 3500 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O-H, proveniente de moléculas de água adsorvidas ao material. Em ambos os casos, a presença desses componentes é esperada devido à ausência de tratamento térmico posterior a purificação do material. Em menores números de onda é possível observar um pico em cerca de 475 cm^{-1} atribuídos a estiramentos da matriz de fluoreto [74].

Figura 5-5. Espectro de infravermelho da amostra BaGdF_5 .

Fonte. A autora.

Dando continuidade ao estudo estrutural da matriz, é interessante começar o estudo espectroscópico com a amostra dopada com o íon európio (III) dada sua importância e utilização como sonda estrutural [55]. Essa peculiaridade é atribuída a diversos fatores, entres eles, a singularidade dos níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$, ambos não degenerados, de forma que as emissões a partir desse nível excitado não são desdobradas pelo campo cristalino que contém o íon Eu^{3+} , fornecendo um espectro de excitação e emissão suficiente simples, ainda que rico em informações acerca do ambiente de simetria desse íon.

Figura 5-6. Espectros de a) excitação, $\lambda_{em} = 591 \text{ nm}$ e b) emissão de $\text{BaGdF}_5:\text{Eu}^{3+}$, $\lambda_{exc} = 272 \text{ nm}$.

Fonte: A autora.

O espectro de excitação foi obtido monitorando a emissão mais intensa em 591 nm. As bandas em 360, 375 e 394 nm são atribuídas a excitações aos níveis 5D_4 , 5L_7 e $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$, respectivamente, e são as mais intensas no íon Eu^{3+} nessa amostra. Entretanto, além dessas ainda se observa, ainda que pouco intensa, em 540 nm a transição $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$, em 525 nm a transição $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$ e em 464 nm, a transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ [55]. A seguir, é possível observar no espectro um conjunto de bandas entre 300 e 325 nm atribuídas a $^6P_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ e a banda mais intensa do espectro em 272 nm é atribuída a $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$, todas referentes ao íon Gd^{3+} [81].

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0, 4$) são bem resolvidas no espectro de emissão, na região de 560 a 725 nm, como observado no espectro da amostra BaGdF_5Eu (Figura 5-6) apesar de apresentarem um alargamento especialmente pronunciado para as transições partindo do nível 5D_0 , esse alargamento está relacionado com, no mínimo, mais de um centro de inversão, corroborando com a estrutura de substituição posicional do dopante Eu^{3+} na matriz cristalina de BaGdF_5 . As bandas de emissão em 577, 591, 612, 650 e 700 nm são atribuídas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 e 7F_4 respectivamente, com excitação em 272 nm (Gd^{3+}) [55].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ corresponde a banda mais intensa do espectro de emissão apresentado. Por ser uma transição promovida por dipolo magnético é permitida pela regra de seleção de Laporte, mas sua intensidade é fortemente independente do ambiente químico e frequentemente tomada como constante [55].

O conjunto de bandas abaixo de 550 nm é atribuído a emissões partindo de níveis mais excitados como 5D_2 e 5D_1 . As transições em 525, 535 e 552 nm são atribuídas a $^5D_1 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$, respectivamente. A transição em 510 nm é atribuída a $^5D_2 \rightarrow ^7F_3$. Entretanto, devido às características da matriz (baixa energia de fônon), a sobreposição de bandas pode ocorrer, especialmente naquelas indicadas no espectro (*), a saber: contribuição das transições $^5D_2 \rightarrow ^7F_4$ em 535 nm, $^5D_2 \rightarrow ^7F_7$ em 550 nm, $^5D_1 \rightarrow ^7F_3$ em 591 nm e da transição $^5D_1 \rightarrow ^7F_4$ em 620 nm [82], como reportado por Dejneka, M. et al para vidros fluoretos ZBLA. Essas transições mais energéticas são comuns para fluoretos e já foram reportadas em LiYF_4 , LaF_3 e vidros fluoretos, entre outros [82; 83; 84] o que é mais provável para matrizes com baixa energia de fônon. Entretanto, a atribuição definitiva deve ser feita com técnicas mais finas como a espectroscopia resolvida no tempo, afim de

tentar resolver o espectro. Ainda assim, o aparecimento dessas bandas é um indicio de que a matriz escolhida é interessante para aplicações em conversão ascendente de energia (descritas a seguir), pois exprime qualitativamente que essa matriz favorece processos de excitação sequenciada sem decaimentos não-radiativos atribuídos a processos da matriz.

A luminescência laranja observada para a amostra BaGdF_5Eu no diagrama de cromaticidade é esperada devido à combinação de dois fatores já descritos na literatura: a dominância da banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ no espectro e a presença de emissões a partir de níveis mais energéticos $^5\text{D}_2$ e $^5\text{D}_1$ [85].

Figura 5-7. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra BaGdF_5Eu .

Fonte: A autora.

Uma vez que as bandas de excitação e emissão foram atribuídas, foi possível compor uma análise mais detalhada. A presença da banda $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em 577 nm indica uma distorção de simetria resultante da inserção do íon Eu^{3+} na matriz cristalina ocupando posições antes pertencentes a Gd^{3+} . Ainda, a transferência de energia de Gd^{3+} para Eu^{3+} observada nos espectros implica na proximidade dos íons na matriz.

Adicionalmente, o tempo de vida do estado excitado foi avaliado para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Figura 5-8. Gráfico para decaimento de intensidade versus tempo para a amostra BaGdF₅Eu. (a) $\lambda_{exc}=272$ nm, monitorando as transições em 591 e 612 nm. (b) $\lambda_{exc}=394$ nm, monitorando as transições em 591 e 612 nm. (c) Gráfico em logaritmo neperiano excitando em 272 nm $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do íon Gd³⁺ e emissão para o íon Eu³⁺ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$). (d) Gráfico em logaritmo neperiano excitando em 272 nm $^6I_J \leftarrow ^8S_{7/2}$ do íon Gd³⁺ e emissão para o íon Eu³⁺ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). (e) Gráfico em logaritmo neperiano monitorando somente o íon Eu³⁺, excitando em 392 nm $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ e emissão via transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. (f) Gráfico em logaritmo neperiano monitorando somente o íon Eu³⁺, excitando em 392 nm $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ e emissão via transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Fonte: A autora.

É interessante observar o perfil de decaimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que apresenta um decaimento indicativo de apenas um tempo de vida, calculado em 11,91 ms para a amostra excitada em 272 nm (Gd^{3+}) e 12,76 ms para a amostra excitada em 394 nm (Eu^{3+}). Já a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ apresenta um perfil no qual podemos identificar a presença de dois decaimentos diferentes, sendo ainda mais acentuado para a Figura 5-8 (f).

O tempo de vida do estado excitado 5D_0 monitorando a transição até o nível 7F_2 foi avaliado em aproximadamente 9,71 ms e 13,02 ms para a amostra excitada em 272 nm (Gd^{3+}) Figura 5-8 (d); e 10,48 s e 15,90 ms para amostra excitada em 392 nm Figura 5-8 (f). A reta contendo duas componentes indicou que o íon Eu^{3+} ocupa diferentes ambientes na estrutura cristalina. Como descrito na literatura (74), os íons Gd^{3+} que compõem a matriz podem substituir dois ambientes diferentes do íon Ba^{2+} , dessa forma, justifica-se o aparecimento de duas curvas de decaimento. Ainda, o tempo de vida é relativamente alto de 9 ms (monitorando $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) [86] quando comparado a outras matrizes não-fluoretos: $YVO_4:Eu^{3+}$ 0,525 ms [68], $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 1,1 ms [87], $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ 2,20 ms [88] e para fluoretos $LaF_3:Eu^{3+}$ 5,9 ms [89], $CaF_2:Eu^{3+}$ 11,8 ms e $BaF_2:Eu^{3+}$ 14,6 ms (os dois últimos avaliados a 16 K) [90].

Entretanto, é relevante lembrar que ambas as transições avaliadas podem possuir sobreposição e, portanto, contribuição de outro nível energético (5D_1).

Assim como para a amostra dopada com Európio (III), a espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para estudar a emissão do íon Tm^{3+} no par Yb^{3+}/Tm^{3+} para as três concentrações de dopagem utilizadas. O espectro de emissão (normalizado de 0 a 1) com excitação em 980 nm está apresentado na Figura 5-9 para as amostras numeradas de 1 a 3.

Figura 5-9. Espectro de emissão normalizado de BaGdF₅:Yb³⁺:Tm³⁺ variando as concentrações de dopagem, $\lambda_{exc} = 980$ nm, P= 1000 mW.

Fonte: A autora.

Para as amostras BaGdF₅YbTm1 e BaGdF₅YbTm3 foi possível observar bandas de emissão na região do azul, vermelho e infravermelho atribuídas às bandas de emissão do íon Túlio (III), que podem ser identificadas a partir do diagrama de níveis energéticos desse íon (diagrama de níveis de energia, Figura 1-9). As emissões são observadas a partir da excitação em 980 nm, energia essa que é compatível com o nível eletrônico do íon Yb³⁺. Similar ao processo conhecido como efeito antena [65], o íon itérbio (III) atua como íon sensibilizador pois absorve a energia de excitação e a transfere para o íon ativador, Tm³⁺ num processo descrito como conversão ascendente em energia – CAE.

A banda em 475 nm é atribuída a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, seguida pelas bandas em 650 e 670 nm atribuídas às transições $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3F_{2,3} \rightarrow ^3H_6$, respectivamente, enquanto a banda em 790 nm é atribuída à transição $^3H_4 \rightarrow ^3H_6$ [77]. Já para amostra BaGdF₅YbTm2, as bandas de emissão atribuídas ao íon Tm³⁺, por conversão ascendente de energia, são de forma geral menos intensas, quando utiliza-se a banda em 835 nm (presente no Laser utilizado para excitar as amostras)

como referência de intensidade. A diferença, principal, entre essas amostras estava na concentração de terras raras. Para BaGdF₅YbTm₂, a concentração do par Yb³⁺/Tm³⁺ é 20/1 em % mol/mol e a maior sintetizada nesse trabalho. O estudo de Zou, X et. Al. [91] reportou a influência da variação das concentrações de Yb³⁺ e Tm³⁺ numa matriz vítrea e demonstrou que a concentração de Yb³⁺ não varia linearmente com as intensidades de emissão das bandas $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ e $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$, de fato a variação é uma parábola convexa com máximos distintos em 15 e 10% mol/mol às bandas, respectivamente. Resultado semelhante foi observado para variações da concentração de dopagem de Tm³⁺, uma parábola convexa indicando que existem concentrações ideais do par Yb³⁺/Tm³⁺ para uma maior eficiência de emissão a depender da transição monitorada. Segundo esse trabalho, a dopagem Yb³⁺/Tm³⁺ com 20%/1% representa uma menor eficiência para a transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, frente a concentrações mais baixas como das amostras BaGdF₅YbTm₁ e BaGdF₅YbTm₃. O trabalho de Zou, X et. al. relatou também a influência de fatores como *retro transferência* indicando que maiores concentrações de Yb³⁺ e que a distância entre o íon doador e ativador é crítica para a eficiência da luminescência [91]. Além disso, comparando as três amostras sintetizadas, BaGdF₅YbTm₂ possui o menor tamanho de cristalito e uma grande polidispersividade de tamanho ao que indica possibilitando que efeitos de superfície diminuam a eficiência da emissão da amostra. Esta divergência também será observada através dos números de fótons envolvidos no processo de conversão ascendente de energia, bem como, no diagrama de cromaticidade 1931 CIE (Figura 5-16).

A bandas na região do azul e do vermelho são transições de alta energia quando comparadas a quantidade de energia utilizada na excitação da amostra ($\lambda_{exc} = 980\text{nm}$). Esse fenômeno foi descrito na literatura por Auzel, F., quando foi identificado para o par Yb³⁺/Er³⁺ [8].

Uma análise mais detalhada do fenômeno de conversão ascendente de energia através da Lei da Potência [72] (equação 2) permite avaliar o número de fótons envolvidos na transição que dá origem à emissão no azul, 475nm. Essa relação prevê que a variação da potência do laser (fonte de excitação, 980 nm) será proporcional à intensidade de luminescência elevada ao número de fótons n , envolvidos no mecanismo, conforme a equação 2. Ou seja, a relação é não-linear.

$$I_{UC} \propto (I_p)^n \quad (\text{Equação 5-2})$$

Para tanto, os espectros de emissão das amostras foram obtidos variando a potência de excitação do laser, como na Figura 5-10.

Figura 5-10. Espectros de emissão para as nanopartículas BaGdF₅:Ym³⁺:Tm³⁺, várias concentrações de dopagem, $\lambda_{exc}=980$ nm.

Fonte: A autora.

Utilizar o recurso da Lei de Potência implica em construir gráficos de correlação entre o logaritmo da integral da intensidade de luminescência versus o logaritmo da potência do laser. Apesar de ser um tratamento comumente feito quando se trata de amostras que permitam estudar o fenômeno de conversão ascendente, essa ferramenta apresenta limitações, pois assume generalizações a fim de simplificar o modelo descrito pela equação 2. Uma vez que existe um limite para o qual a relação é válida, esses limites são interpretados como “saturações”, onde a intensidade de luminescência não é equivalente a P^n , sendo n o número de fótons envolvidos na

conversão ascendente de energia [72; 92].

Ainda assim, para os materiais sintetizados BaGdF₅YbTm1, BaGdF₅YbTm2 e BaGdF₅YbTm3, o número de fótons envolvidos na transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ foi de 2,8, 1,76 e 2,9 respectivamente.

Figura 5-11. Gráficos de correlação, Lei da Potência, para as amostras de BaGdF₅:Ym³⁺:Tm³⁺, $\lambda_{exc} = 980$ nm, para a emissão $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$.

Fonte: A autora.

Esses valores permitem esclarecer que, ao menos para as amostras BaGdF₅YbTm1 e BaGdF₅YbTm3, aproximadamente 3 fótons de 980 nm contribuem para uma emissão de alta energia em 475 nm, assumindo um fenômeno de conversão ascendente em energia. A confirmação do mecanismo envolvido nesse processo pode ser investigada pela síntese do mesmo material sem a presença do íon sensibilizador itérbio (III), descritas na Figura 5-13, com as amostras

BaGdF₅Tm1 e BaGdF₅Tm2. Contudo, nenhuma emissão proveniente do íon Tm³⁺ foi observada. O espectro de emissão para ambas as amostras está ilustrado na Figura 5-12. E o que se observa é apenas a presença de uma banda centrada em 835 nm e uma banda pouco intensa próximo de 625 nm, sob excitação em 980 nm. Estas bandas, infelizmente, estão presentes no espectro de emissão do Laser utilizado no experimento.

A figura 5-12 confirma a necessidade do íon Yb³⁺ como sensibilizador no processo de conversão ascendente de energia.

Figura 5-12. Espectros de emissão para nanopartículas de BaGdF₅:Tm³⁺ sob excitação em 980 nm.

Fonte: A autora.

Como ilustrado pelo diagrama de energia (Figura 5-13) para os íons Yb³⁺/Tm³⁺, o íon Yb³⁺ atua como sensibilizador ao absorver fótons e transferir energia ao íon ativador Tm³⁺. Populando inicialmente o nível ³H₅, seguido de decaimento não radiativo ao nível ³F₄ e via absorção um segundo fóton pelo Yb³⁺ e nova transferência de energia, o elétron no nível ³F₄ pode ser excitado ao nível ³F₂. Um novo decaimento não radiativo permite que esse elétron vá ao nível ³H₄ e via absorção um terceiro fótons pelo Yb³⁺ e consequente transferência de energia ao Tm³⁺, o elétron no nível ³H₄ é excitado ao nível ¹G₄. Desta forma a emissão em 475 nm será condicionada a absorção de três fótons pelo Itérbio, emissão em 650

depende da absorção de 3 fótons e a emissão em 790 nm estará dependente a absorção de dois fótons. Segundo os espectros na Figura 5-10 a banda em 790 nm é mais intensa que a banda em 475 nm, o que ilustra a maior probabilidade de o processo ocorrer com a absorção de 2, quando comparado a processos com 3 fótons [93].

Figura 5-13. Proposta de mecanismo (ETU) para emissão via conversão ascendente de energia envolvendo os íons Yb^{3+} e Tm^{3+} .

Fonte: Adaptado de [94].

A partir da proposição do possível mecanismo de transferência podemos estudar melhor as transições atribuídas no espectro de emissão. Como é possível observar, a banda em 475 nm está desdobrada. Na literatura, o pico em 461 nm é atribuído a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, onde seriam necessários o envolvimento de 4 fótons para atingir o nível eletrônico $^1\text{D}_2$ [93; 94]. Entretanto, a veracidade dessa atribuição pode ser investigada, para a matriz proposta, coletando um espectro em menor comprimento de onda.

Figura 5-14. Espectro de emissão de $\text{BaGdF}_5:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$ excitado $\lambda = 980 \text{ nm}$, obtido a temperatura ambiente, monitorando a partir de 300 nm. Potência do laser em 1000 mW.

Fonte: A autora.

A ausência de transições mais energéticas, entre 300 e 400 nm, como $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_5$ e $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ presentes na matriz $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$ (94) indica que o desdobramento da banda em 475 nm não deve ser atribuído a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$. Além disso, a deconvolução da banda em 475 nm em pico 1 (461 nm) e pico 2 (475 nm) e utilizando a lei da potência, da mesma forma, calculou-se que o número de fótons envolvidos em ambas foi de 2,8 (Figura 5-15). Diferente do esperado caso o pico 1 fosse atribuído a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$.

Figura 5-15. a) Espectro de emissão de $\text{BaGdF}_5\text{YbTm1}$, $\lambda_{\text{exc}}: 980 \text{ nm}$: Deconvolução da banda em 475 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) em picos 1 e 2 como indicado na figura. b) Gráfico de correlação do logaritmo da integral da intensidade versus logaritmo da potência do laser e número de fótons envolvidos na transição.

Fonte: A autora.

Adicionalmente, a cor da emissão variando a concentração de dopagem das amostras BaGdF₅YbTm1, 2 e 3 pode ser avaliada através de um diagrama de cromaticidade 1931 CIE. As amostras BaGdF₅YbTm1 e BaGdF₅YbTm3 apresentam emissão intensa no azul ($x_1 = 0,1704$, $y_1 = 0,12108$ e $x_3 = 0,21703$, $y_3 = 0,17374$). Novamente, a amostra BaGdF₅YbTm2 se destaca do restante por apresentar emissão próximo ao branco ($x_2 = 0,28115$, $y_2 = 0,25297$).

Figura 5-16. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras BaGdF₅YbTm1, BaGdF₅YbTm2 e BaGdF₅YbTm3.

Fonte: A autora.

5.2 Nanopartículas de BaGdF₅ recobertas com sílica (SiO₂)

Essa metodologia visava a modificação da superfície das partículas de fluoreto para posterior funcionalização com estruturas de interesse para os testes biológicos; e era uma continuidade do trabalho desenvolvido pela autora durante a iniciação científica [75]. Entretanto, como constatado através das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 5-17, as partículas não foram efetivamente recobertas como esperado e reportado em trabalho precedente [75]. O resultado foi um conjunto irregular de partículas, em polidispersão de diâmetros e também diferente densidade ao feixe de elétrons. Algumas porções da amostra apresentou o recobrimento, mas sobre agregados de fluoretos, além de aparente partículas de sílica amorfa sem fluoreto no interior.

Figura 5-17. Micrografias obtidas por MET da amostra BaGdF₅YbTm1@SiO₂

Fonte: A autora.

Nesse sentido, uma segunda proposta, descrita no item 3.4, através da tentativa de crescimento dos fluoretos nos poros de uma nanoesfera de sílica foi executada como uma alternativa na elaboração de um material compósito.

5.3 Nanopartículas de sílica (SiO_2)

Análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas a fim de avaliar tamanho e morfologia das partículas obtidas segundo o item 3.3. As micrografias obtidas mostram que nanoesferas de sílica (SiO_2) foram sintetizadas e se assemelham àquelas reportadas originalmente na literatura [76] no que se refere a morfologia esférica (Figura 5-18) com tamanho médio de 90 nm, como mostra o histograma obtido por espalhamento de luz (DSL).

Figura 5-18. Micrografias das Nanopartículas de a) SiO_2 , b) SiO_2Gd e seus respectivos tamanhos médios obtidos por DLS.

Fonte: A autora.

Foi possível observar que a dopagem com Gd^{3+} não influenciou a morfologia das nanoesferas uma vez que a dopagem foi feita após a formação da estrutura micelar contendo CTAB e estireno e consequente deposição de sílica. Entretanto,

observa-se uma maior distribuição do seu diâmetro médio tanto pela análise das micrografias quanto pelo histograma obtido.

5.4 Nanopartículas de sílica (SiO_2) com BaGdF_5

Tendo caracterizado as nanopartículas de sílica, o material multifuncional proposto inicialmente foi preparado como descrito na sessão experimental a partir de dois diferentes precursores. O primeiro ($\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$) foi preparado partindo de uma nanoesfera de SiO_2 mesoporosa que foi previamente tratada com NH_4OH , para aumentar o número de hidroxilas passíveis de interação aos íons precursores e direcionar a síntese do fluoreto sobre a superfície dos poros; uma vez que número de hidroxilas pode estar reduzido na partícula mesoporosas precursora, pois essa foi tratada termicamente ao final da síntese (item 3.3). Nesse primeiro caso, a matriz luminescente foi sintetizada a partir da adição de todos os seus componentes como reagentes. Já o segundo material foi sintetizado partindo de uma esfera de sílica previamente dopada com Gd^{3+} (SiO_2Gd), utilizando como ponto de nucleação ao fluoreto, o íon da matriz, dando origem ao material ($\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$). O terceiro material ($\# \text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$) foi obtido através de tratamento da matriz precursora (SiO_2meso) com NH_4OH e síntese hidrotermal da matriz de fluoreto na ausência do agente complexante e estabilizador de cargas, citrato de sódio. A proporção de síntese foi considerada de 1% mol/mol da nanopartícula de fluoreto em relação ao óxido de silício.

O difratograma na Figura 5-19 mostra um halo amorfo em cerca de 2θ igual a 21° referente à nanoesfera de sílica, mas também mostras os picos em 27° , 31° , 44° e 52° na posição 2θ referente aos planos (111), (200), (220) e (311) (JCPDS 24-0098), levemente deslocados a esquerda em relação ao padrão (*), caracterizando a presença e formação da fase cúbica da matriz de fluoreto de bário e gadolínio [74]. A primeira amostra ($\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$) apresenta intensidade muito baixa de picos da matriz inorgânica. Em contrapartida, os materiais $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ e $\# \text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ apresentaram picos da matriz inorgânica bem definidos e relativamente estreitos indicando cristalinidade do material em comparação a banda larga referente a sílica amorfa.

Figura 5-19. Difratoograma de raio X das amostras: (*) padrão de difração referência (BaF_2) (a) $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ (b) $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ (c) $\# \text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$.

Fonte: A autora.

Da mesma forma como anteriormente, o tamanho de cristalito foi calculado através da fórmula de Scherrer e os resultados foram compilados a seguir, na Tabela 5-2.

Tabela 5-2. Tamanho de cristalitos (nm) obtido para as amostras indicadas.

Plano	$\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$	$\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$	$\# \text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$
(111)	10,37	14,30	28,28
(200)	7,430	8,866	21,67
(220)	7,149	12,08	21,68
(311)	8,079	14,72	19,16
Média	8,257	12,49	22,69

Fonte: A autora.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão permitiram caracterizar a morfologia das amostras após a síntese dos fluoretos e ilustraram uma deformação das nanoesferas de sílica precursoras, ainda que mantenham a morfologia esférica.

As amostras $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ e $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ apresentaram menores tamanhos de cristalitos em referência a sua amostra sintetizada e descrita no item 3.1. A

amostra $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ apresentou menor tamanho de cristalito, média de 8,257 nm. Essa informação poderia seguir o raciocínio para o papel do Gd^{3+} presente sobre a superfície das partículas e dentro dos poros direcionar o crescimento dos cristalitos, e em alguns casos restringir o diâmetro deste a dimensão do poro. Contudo, o íon Gd^{3+} adicionado após formação da esfera de sílica, isto é, durante a síntese do material luminescente, pode ter sido lixiviado estando disponível para reagir no meio reacional. Por fim, as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão indicam o crescimento da estrutura do BaGdF_5 sobre as esferas, recobrando totalmente estas (poros ou superfície), além do crescimento proporcionar a coalescência da esfera de sílica precursora, mas não crescendo exclusivamente no interior dos poros da sílica.

Figura 5-20. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (a) material precursor SiO_2Gd (b, c, d) amostra $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$.

Fonte: A Autora.

Para as amostras $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ foi possível observar a modificação da superfície com relação a estrutura mesoporosa e também a presença de um outro domínio que se assemelha àquele observado nas micrografias de MET obtidas para a matriz de BaGdF_5 , provavelmente formado devido a presença de Gd^{3+} na solução e externo à nanoesfera de sílica. Tal observação indica que mesmo após o tratamento com base (NH_4OH), a formação da matriz de interesse ocorre sem influência ou direcionamento da nanoesfera de sílica e o produto formado após a síntese hidrotermal é uma mistura de dois materiais distintos: as nanoesferas de sílica precursoras e as nanopartículas de $\text{BaGdF}_5:\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$. Além disso, os cristalitos formados foram maiores que aqueles observados para $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ tendo valor médio de 12,85 nm.

Figura 5-21. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) (a) material precursor SiO_2 (b, c, d) amostra $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$.

Fonte: A autora.

Já amostra #SiO₂BaGdF₅ apresentou maior tamanho médio de cristalito formado, 22, 69 nm, em concordância com a ausência de citrato de sódio dado sua função para evitar a agregação das nanopartículas. O material formado não apresentou coalescência tão evidentes entre as partículas quanto para SiO₂GdBaGdF₅, mas não obstante, apresentou as nanoesferas agregadas.

Figura 5-22. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) para (a) material precursor SiO₂ (b, c, d) amostra #SiO₂BaGdF₅

Fonte: A autora.

O espectro vibracional obtido na região do infravermelho (400-4000 cm⁻¹) se assemelha àquele obtido para a nanoesfera de SiO₂meso ou dopada, pela presença da banda de deformação da sílica em 475 cm⁻¹ δ (Si-O-Si), 800 cm⁻¹ ν_s (Si-O-Si), 965 cm⁻¹ ν (Si-OH) e 1100 cm⁻¹ ν_{as} (Si-O-Si). Além de bandas vibracionais da água em

1640 cm^{-1} $\delta(\text{OH})$ e em 3430 cm^{-1} $\nu(\text{OH})$. O perfil espectroscópico indicou a mesma composição para todas as amostras sintetizadas e não diferencia a amostra que foi preparada sem utilização do agente complexante citrato de sódio ($\text{\#SiO}_2\text{BaGdF}_5$) das outras [95].

Figura 5-23. Espectro de infravermelho das amostras.

Fonte: A autora.

Ainda, para a síntese desse material multifuncional a concentração de dopagem escolhida para a matriz de fluoreto foi aquela da amostra $\text{BaGdF}_5\text{YbTm1}$ caracterizada no item 6. Essa matriz foi dopada com a concentração do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ (18%/0,5% mol/mol), já descrita na literatura [77; 96], que prevê uma maior proporção de íons sensibilizadores (Yb^{3+}) em relação aos íons ativadores (Tm^{3+}) dada maior seção de choque do íon itérbio [97]. Várias concentrações foram reportadas e estudadas na literatura.

Dessa forma, também foi avaliada a fotoluminescência do material, bem como analisada a lei da potência como demonstrado anteriormente.

Figura 5-24. Espectro de emissão sob $\lambda_{exc}=980$ nm (potência de bombeio 1000 mW para as amostras (a) $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ (c) $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ (e) $\# \text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$; os gráficos de correlação entre log da integral da intensidade de luminescência versus log da potência do laser, monitorando a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, para as amostras (b) $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ (d) $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$; e monitorando a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, para a amostra $\# \text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ (f).

Fonte: A autora.

Da mesma forma, o perfil espectroscópico de emissão do par $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ foi obtido por excitação com laser $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$. A banda em 475 nm é atribuída a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, seguida pelas bandas em 650 e 670 nm atribuídas às transições $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ e $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$, respectivamente, enquanto a banda em 790 nm é atribuída à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ [77], como observado para Figura 5-9. Entretanto, diferentemente do primeiro perfil, é possível observar um pico fino em 622 nm, também presente no espectro de emissão da matriz BaGdF_5 dopada apenas com o íon Tm^{3+} (Figura 5-12), o qual foi pronunciado nos espectros onde a banda em 835 nm também estava mais evidente, indicando que pode ser uma linha indesejada do Laser utilizado na análise.

A amostra $\text{\#SiO}_2\text{BaGdF}_5$ foi feita sem adição do agente complexante citrato de sódio e foi a única dessas sínteses que apresentou emissão forte no azul. O difratograma de raio X dessa amostra confirma que a fase cúbica (JCPDS 24-0098), similar para as amostras anteriores.

O espectro de emissão via conversão ascendente de energia para $\text{\#SiO}_2\text{BaGdF}_5$ apresentou as bandas já atribuídas em 477 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, azul), próximo à 650 nm ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ emissão no vermelho) e a banda em 790 nm (transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$). A princípio o que se observa é que a banda em 477 nm é muito mais intensa do que aquela em 790 nm, perfil esse não foi observado para as outras amostras caracterizadas até então contendo sílica (SiO_2). Cabe ressaltar, que nessa amostra uma banda em 450 nm, que foi atribuída a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, sendo necessário o envolvimento de aproximadamente 4 fótons de 980 nm para popular o nível excitado $^1\text{D}_2$, como visto pelo gráfico da lei da potência.

Ainda, as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostram que o material é similar a amostra $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$, sem formação dos cristais de BaGdF_5 no meio além daqueles que estão aderidos às nanoesferas de sílica.

Adicionalmente, a cor da emissão variando a concentração de dopagem das amostras $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$, $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ e $\text{\#SiO}_2\text{BaGdF}_5$ pode ser avaliada através de um diagrama de cromaticidade 1931 CIE. As amostras $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ ($x = 0,29375$, $y = 0,28308$) e $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ ($x = 0,28697$, $y = 0,27522$) apresentam emissão mais próxima ao branco. É interessante observar, entretanto, que a amostra

#SiO₂BaGdF₅ apresentou emissão com cor azul ($x=0,119$, $y=0,108$).

Figura 5-25. Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras SiO₂BaGdF₅, SiO₂GdBaGdF₅ e #SiO₂BaGdF₅

Fonte: A autora.

6. Conclusão

O objetivo de sintetizar e caracterizar um material inorgânico com emissão através de conversão ascendente em energia foi alcançado. Os três materiais com concentrações variadas do par dopante $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ apresentaram matriz cristalina de fase cúbica e o fenômeno de conversão ascendente de energia foi observado via excitação por absorção de três fótons de 980 nm, com emissão intensa na região do azul e infravermelho próximo, sendo a última especialmente interessante pois está dentro de uma janela biológica. Dentre essas, a amostra $\text{BaGdF}_5\text{YbTm}_2$ apresentou características espectroscópicas divergentes. Em sequência, a amostra $\text{BaGdF}_5\text{YbTm}_1$ foi escolhida por apresentar, dentre as amostras preparadas, a melhor eficiência de emissão. O primeiro material $\text{BaGdF}_5@\text{SiO}_2$ obtido pelo recobrimento do fluoreto com sílica (SiO_2) não apresentou resultado similar àquele anteriormente reportado por esse mesmo grupo, em virtude do variado diâmetro das partículas precursoras. Já a segunda alternativa a obtenção de materiais multifuncionais propôs a síntese de 3 materiais diferentes. Entretanto, dentre os três materiais propostos houve variação entre os perfis espectroscópicos principalmente em relação ao material luminescente previamente caracterizado, isto é, todos os materiais multifuncionais apresentaram divergência quanto ao perfil espectroscópico obtido para $\text{BaGdF}_5\text{YbTm}_1$. As amostras $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$ e $\text{SiO}_2\text{GdBaGdF}_5$ apresentaram emissão mais violeta, enquanto $\text{BaGdF}_5\text{YbTm}_1$ apresentou característica emissão no azul, segundo o diagrama de cromaticidade 1931 CIE. Essa característica se manteve constante para a amostra $\text{SiO}_2\text{BaGdF}_5$, porém, adicionalmente, o perfil espectroscópico apresentou a banda $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Ainda, indicando a influência do citrato de sódio na síntese, esse material foi o que apresentou maior tamanho de cristalito, tornando evidente seu papel para impedir o crescimento dos cristalitos. Quanto ao estudo espectroscópico e luminescência desses materiais, um estudo de tempo de vida na região do infravermelho é necessário principalmente dado o objetivo em sintetizar um marcador para bioimagem, afim de avaliar e quantificar sua eficiência.

7. Perspectivas

As perspectivas na confecção de um material multifuncional são motivadoras frente aos resultados apresentados nessa dissertação. Um trabalho concomitante está sendo desenvolvido no grupo partindo de vanadato de ítrio dopado com o par Yb/Tm. Não tão somente, a sugestão de utilização de outros pares como Yb/Er pode direcionar e abrir novo caminho para este grupo, além de continuar o trabalho desenvolvido e apresentado aqui.

8. Referências

1. Prasad, P.N. *Introduction to biophotonics*. s.l. : John Wiley & Sons., 2004.
2. Jürgens, M., et al. Introduction to biophotonics. *Handbook of Biophotonics*. 2013.
3. Meijering, E., et al. Imagining the future of bioimage analysis. *Nature biotechnology*. 2016, Vol. 34, 12, p. 1250.
4. da Silva Lima, R., Afonso, J.C. and Pimentel, L.C.F. Raios-X: fascinação, medo e ciência. *Química Nova*. 2009, Vol. 32, 1, pp. 263-270.
5. Ling, D., Hackett, M.J. and Hyeon, T. Cancer imaging: lighting up tumours. *Nature materials*. 2014, Vol. 13, 2, p. 122.
6. Bünzli, J.C.G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. *Accounts of chemical research*. 2006, Vol. 39, 1, pp. 53-61.
7. Smith, A.M., Mancini, M.C. and Nie, S. Bioimaging: second window for in vivo imaging. *Nature nanotechnology*. 2009, Vol. 4, 11, p. 710.
8. Auzel, F. Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer. *Proceedings of the IEEE*. 1973, Vol. 61, 6, pp. 758-786.
9. Bünzli, J.C.G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. *Journal of Luminescence*. 2016, Vol. 170, pp. 866-878.
10. Bardhan, R., et al. Theranostic nanoshells: from probe design to imaging and treatment of cancer. *Accounts of chemical research*. 2011, Vol. 44, 10, pp. 936-946.
11. Lammers, T., et al. Theranostic nanomedicine. *Accounts of chemical research*. 2011, Vol. 44, 10, pp. 1029-1038.
12. *Theranostic nanomedicine for cancer*. Sumer, B. and Gao, J. 2008, pp. 137-140.
13. Zuylen, J.V. The microscopes of Antoni van Leeuwenhoek. *Journal of microscopy*. 1981, Vol. 121, 3, pp. 309-328.
14. Coutu, D.L. and Schroeder, T. Probing cellular processes by long-term live imaging—historic problems and current solutions. *J Cell Sci*. 2013, Vol. 126, 17, pp. 3805-3815.
15. Lakowicz, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. s.l. : Springer, 2006.
16. Masters, B.R. and So, P. *Handbook of biomedical nonlinear optical microscopy*. s.l. : Oxford University Press., 2008.
17. Lichtman, J.W. and Conchello, J.A. Fluorescence microscopy. *Nature methods*. 2005, Vol. 2, 12, p. 910.
18. <http://www.molecularprobes.com/>. [Online] [Cited: Março 18, 2018.]
19. Giepmans, B.N., et al. The fluorescent toolbox for assessing protein location and function. *science*. 2006, Vol. 312, 5771, pp. 217-224.
20. Weber, G. Polarization of the fluorescence of macromolecules. 2. Fluorescent conjugates of ovalbumin and bovine serum albumin. *Biochemical Journal*. 1952, Vol. 51, 2, p. 155.
21. Giloh, H. and Sedat, J.W. Fluorescence microscopy: reduced photobleaching of rhodamine and fluorescein protein conjugates by n-propyl gallate. *Science*. 1982,

Vol. 217, 4566, pp. 1252-1255.

22. Johnson, I.D., Kang, H.C. and Haugland, R.P. Fluorescent membrane probes incorporating dipyrrometheneboron difluoride fluorophores. *Analytical biochemistry*. 1991, Vol. 198, 2, pp. 228-237.

23. Wu, D., et al. Recent progress in the development of organic dye based near-infrared fluorescence probes for metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2017.

24. Guo, Z., et al. Recent progress in the development of near-infrared fluorescent probes for bioimaging applications. *Chemical Society Reviews*. 2014, Vol. 43, 1, pp. 16-29.

25. Escobedo, J.O., et al. NIR dyes for bioimaging applications. *Current opinion in chemical biology*. 2010, Vol. 14, 1, pp. 64-70.

26. Umezawa, K., Citterio, D. and Suzuki, K. Water-soluble NIR fluorescent probes based on squaraine and their application for protein labeling. *Analytical Sciences*. 2008, Vol. 24, 2, pp. 213-217.

27. Xu, C., et al. Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1996, Vol. 93, 20, pp. 10763-10768.

28. Xu, C., et al. Multiphoton excitation cross-sections of molecular fluorophores. *Bioimaging*. 1996., Vol. 4, 3, pp. 198-207.

29. Xu, C. and Webb, W.W. Journal of the Optical Society of America B. *Measurement of two-photon excitation cross sections of molecular fluorophores with data from 690 to 1050 nm*. 1996, Vol. 13, 3, pp. 481-491.

30. He, G.S., et al. Observation of stimulated emission by direct three-photon excitation. *Nature*. 2002, Vol. 415, 6873, p. 767.

31. Zimmer, M. Green fluorescent protein (GFP): applications, structure, and related photophysical behavior. *Chemical reviews*. 2002, Vol. 102, 3, pp. 759-782.

32. Levchenko, S.M., Pliss, A. and Qu, J. Fluorescence lifetime imaging of fluorescent proteins as an effective quantitative tool for noninvasive study of intracellular processes. *Journal of Innovative Optical Health Sciences*. 2018, Vol. 11, 01, p. 1730009.

33. Murphy, L., et al. The time domain in co-stained cell imaging: time-resolved emission imaging microscopy using a protonatable luminescent iridium complex. . *Chemical Communications*. 2010., Vol. 46, 46, pp. 8743-8745.

34. Zhao, Q., Huang, C. and Li, F. Phosphorescent heavy-metal complexes for bioimaging. *Chemical Society Reviews*. 2011, Vol. 40, 5, pp. 2508-2524.

35. Song, C., et al. Preparation and time-gated luminescence bioimaging application of ruthenium complex covalently bound silica nanoparticle. *Talanta*. 2009, Vol. 79, 1, pp. 103-108.

36. Lo, K.K.W. and Zhang, K.Y. Iridium (III) complexes as therapeutic and bioimaging reagents for cellular applications. *RSC Advances*., 2012, Vol. 2, 32, pp. 12069-12083.

37. Wu, P., et al. Cyclometalated Platinum (II) Complexes as Highly Sensitive

Luminescent Switch-On Probes for Practical Application in Protein Staining and Cell Imaging. *Chemistry-A European Journal*. 2009, Vol. 15, 15, pp. 3652-3656.

38. Wu, P. and Yan, X.P. Doped quantum dots for chemo/biosensing and bioimaging. *Chemical Society Reviews*. 2013, Vol. 42, 12, pp. 5489-5521.

39. Santra, S., et al. Synthesis of water-dispersible fluorescent, radio-opaque, and paramagnetic CdS: Mn/ZnS quantum dots: a multifunctional probe for bioimaging. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, Vol. 127, 6, pp. 1656-1657.

40. Zrazhevskiy, P., Sena, M. and Gao, X. Designing multifunctional quantum dots for bioimaging, detection, and drug delivery. *Chemical Society Reviews*. 2010, Vol. 39, 11, pp. 4326-4354.

41. Liu, Y., et al. Lanthanide-doped luminescent nanoprobe: controlled synthesis, optical spectroscopy, and bioapplications. *Chemical Society Reviews*. 2013, Vol. 42, 16, pp. 6924-6958.

42. Amoroso, A.J. and Pope, S.J. Using lanthanide ions in molecular bioimaging. *Chemical Society Reviews*. 2015, Vol. 44, 14, pp. 4723-4742.

43. Chatterjee, D.K. and Yong, Z. Upconverting nanoparticles as nanotransducers for photodynamic therapy in cancer cells. *Nanomedicine*. 2008., Vol. 3, 1, pp. 73-82.

44. Qian, H.S. and Zhang, Y. Synthesis of hexagonal-phase core-shell NaYF₄ nanocrystals with tunable upconversion fluorescence. *Langmuir*. 2008, Vol. 24, 21, pp. 12123-12125.

45. Aime, S., et al. Lanthanide (III) chelates for NMR biomedical applications. *Chemical Society Reviews*. 1998, Vol. 27, 1, pp. 19-29.

46. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*. Chichester : Wiley, 2006.

47. Sastri, V.S., et al. *Modern Aspects of Rare Earth and their complexes*. Amsterdã : Elsevier, 2003.

48. Wybourne, B.G. and Smetek, L. *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions*. s.l. : CRC press, 2007.

49. Huheey, J.E., et al. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. s.l. : Pearson Education India, 2006.

50. Abrão, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Rio de Janeiro : CETEM-CNPq, 1994.

51. Moura, R.T., et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu 3+ complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *Journal of Luminescence*. 2016, Vol. 170, pp. 420-430.

52. Jørgensen, C.K. and Reisfeld, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. *Journal of the Less Common Metals*. 1983, Vol. 93, 1, pp. 107-112.

53. Housecroft, C.E. and Sharpe, A.G. *Inorganic Chemistry*. s.l. : Pearson, 2001.

54. Sousa Filho, P.C.D., Lima, J.F. and Serra, O.A. From lighting to photoprotection: Fundamentals and applications of rare earth materials. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015, Vol. 26, 12, pp. 2471-2495.

55. Binnemans, K. Interpretation of europium (III) spectra. *Coordination Chemistry*

Reviews. 2015, Vol. 295, pp. 1-45.

56. Malta, O. L. and Carlos, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. *Química Nova*. 2003, Vol. 26, 6, pp. 889-895.

57. Carnall, W. T., et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF₃. *The Journal of Chemical Physics*. 1989, Vol. 90, 7, pp. 3443-3457.

58. Dieke, G.H. *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*. New York : Wiley Science, 1968.

59. Peijzel, P.Ss, et al. A complete 4fn energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. *Journal of solid state chemistry*. 2005, Vol. 178, 2, pp. 448-453.

60. Atkins, P. and De Paula, J. *Elements of physical chemistry*. s.l. : Oxford University Press,, 2013.

61. Blasse, G. and Grabmaier, B.C. *Luminescent Materials*. s.l. : Springer-Verlag, 1994.

62. Cotton, F. A. and Wilkinson, G. *Advanced inorganic chemistry*. s.l. : A Wiley Interscience Publication, 1988.

63. Frackowiak, D.A.N.U.T.A. The Jablonski diagram. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1988, Vol. 2, 3, pp. 18-26.

64. Carlos, L. D., et al. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Advanced Materials*. 2009, Vol. 21, 5, pp. 509-534.

65. Weissman, S.I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of complexes of europium. *The Journal of Chemical Physics*. 1942, Vol. 10, 4, pp. 214-217.

66. Tanner, P. A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. *Chemical Society Reviews*. 2013, Vol. 42, 12, pp. 5090-5101.

67. Bünzli, J.G. The Europium (III) Ion as Spectroscopic Probe in Bioinorganic Chemistry. *Inorganica Chimica Acta*. 1987, Vol. 139, pp. 219-222.

68. Huignard, A., Gacoin, T. and Boilot, J. P. Synthesis and luminescence properties of colloidal YVO₄: Eu phosphors. *Chemistry of materials*. 2000, Vol. 12, 4, pp. 1090-1094.

69. Wakefield, G., et al. Luminescence properties of nanocrystalline Y₂O₃: Eu. *Advanced Materials*. 2001, Vol. 13, 20, pp. 1557-1560.

70. Auzel, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. *Chemical reviews*. 2004, Vol. 104, 1, pp. 139-174.

71. Wang, F. and Liu, X. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. *Chemical Society Reviews*. 2009, Vol. 38, 4, pp. 976-989.

72. Pollnau, M., et al. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Physical Review B*. 2000, Vol. 61, 5, p. 3337.

73. Morita, T. and Assumpção, R.M.V. *Manual de soluções, reagentes e solventes –*

padronização, preparação e purificação. São Paulo : Edgar Blücher Ltda, 1988.

74. Guo, L., et al. Crystal structure and up-and down-conversion properties of Yb 3+, Ho 3+ codoped BaGdF 5 solid-solution with different morphologies. *CrystEngComm*. 2012, Vol. 14, 9, pp. 3131-3141.

75. Justino, L.G., et al. Multifunctional EuYVO 4 nanoparticles coated with mesoporous silica. *Journal of Luminescence*. 2016, Vol. 179, pp. 197-202.

76. Nandiyanto, A.B.D., et al. Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009, Vol. 120, 3, pp. 447-453.

77. Grzyb, T., et al. Upconversion luminescence in BaYF 5, BaGdF 5 and BaLuF 5 nanocrystals doped with Yb 3+/Ho 3+, Yb 3+/Er 3+ or Yb 3+/Tm 3+ ions. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, Vol. 649, pp. 606-616.

78. Yang, D., et al. Colloidal synthesis and remarkable enhancement of the upconversion luminescence of BaGdF 5: Yb 3+/Er 3+ nanoparticles by active-shell modification. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, Vol. 21, 16, pp. 5923-5927.

79. Karbowski, M. and Cichos, J. Does BaYF 5 nanocrystals exist?—The BaF 2-YF 3 solid solution revisited using photoluminescence spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, Vol. 673, pp. 258-264.

80. Holzwarth, U. and Gibson, N. The Scherrer equation versus the Debye-Scherrer equation. *Nature nanotechnology*. 2011, Vol. 6, 9, p. 534.

81. Zhong, J., et al. Luminescence properties of NaGd (PO 3) 4: Eu 3+ and energy transfer from Gd 3+ to Eu 3+. *Applied Physics B*. 2010, Vol. 98, 1, pp. 139-147.

82. Dejneka, M., Snitzer, E. and Riman, R.E. Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu3+ in fluoride glasses. *Journal of Luminescence*. 1995, Vol. 65, 5, pp. 227-245.

83. Tu, D., et al. Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF4 Crystals. *Angewandte Chemie*. 2013, Vol. 125, 4, pp. 1166-1171.

84. Sivakumar, S., van Veggel, F.C.M. and Raudsepp, M. Bright White light through up-conversion of a single NIR source from Sol- Gel-Derived thin film made with Ln3+-doped LaF3 nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, Vol. 127, 36, pp. 12464-12465.

85. Ozawa, L. and Jaffe, P.M. The mechanism of the emission color shift with activator concentration in 3 activated phosphors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1971, Vol. 118, 10, pp. 1678-1679.

86. Chen, X.Y. and Liu, G.K. The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu3+. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005, Vol. 178, 2, pp. 419-428.

87. Schmechel, R., et al. Luminescence properties of nanocrystalline Y2O3:Eu3+ in different host materials. *Journal of Applied Physics*. 2001, Vol. 89, 3, pp. 1679-1686.

88. Liu, L. and Chen, X. Energy levels, fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of Eu3+ in Gd2O3 nanocrystals. *Nanotechnology*. 2007, Vol. 18, 25, p. 255704.

89. Diamante, P.R. and van Veggel, F.C. Water-soluble Ln 3+-doped LaF 3

- nanoparticles: retention of strong luminescence and potential as biolabels. *Journal of Fluorescence*. 2005, Vol. 15, 4, pp. 543-551.
90. Wells, J.P.R. and Reeves, R.J. Polarized laser selective excitation and Zeeman infrared absorption of C 4 v and C 3 v symmetry centers in Eu 3+-doped CaF 2, SrF 2, and BaF 2 crystals. *Physical Review B*. 2001, Vol. 64, 3, p. 035102.
91. Zou, X. and Toratani, H. Dynamics and mechanisms of up-conversion processes in Yb3+ sensitized Tm3+-and Ho3+-doped fluorozircoaluminate glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 1995, Vol. 181, 1-2, pp. 87-99.
92. Scheps, R. Upconversion laser processes. *Progress in Quantum Electronics*. 1996, Vol. 20, 4, pp. 271-358.
93. Sivakumar, S., et al. Up-conversion of 980 nm light into white light from sol-gel derived thin film made with new combinations of LaF 3: Ln 3+ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*. 2009, Vol. 19, 16, pp. 2392-2399.
94. Heer, S., et al. Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF4 nanocrystals. *Advanced Materials*. 2004, Vol. 16, pp. 2102-2105.
95. Sábio, R.M., et al. Luminescent multifunctional hybrids obtained by grafting of ruthenium complexes on mesoporous silica. *Materials Letters*. 2016, Vol. 174, pp. 1-5.
96. Braud, A., et al. Energy-transfer processes in Yb: Tm-doped KY 3 F 10, LiYF 4, and BaY 2 F 8 single crystals for laser operation at 1.5 and 2.3 μm . *Physical Review B*. 2000, Vol. 61, 8, p. 5280.
97. Caixeta, F. J., Aquino, F. T. and Gonçalves, R. R. The influence of Nb2O5 crystallization on the infrared-to-visible upconversion in Er3+/Yb3+ co-doped SiO2-Nb2O5 nanocomposites. *Journal of Luminescence*. 2017, Vol. 188, pp. 295-300.