

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Elaine Andrade de Mattos

Compósitos de Fluoretos de Terras Raras em Hidroxipropilmetilcelulose
com conversão ascendente intensificada por ressonância plasmônica de
superfície

Versão corrigida da Dissertação

Orientador: Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

São Paulo

Data de depósito da SPG: 18 de Julho de 2022

ELAINE ANDRADE DE MATTOS

Compósitos de Fluoretos de Terras Raras em
Hidroxiopropilmetilcelulose com conversão ascendente
intensificada por ressonância plasmônica de superfície

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr . Lucas Carvalho Veloso Rodrigues

São Paulo

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 elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

d444s de Mattos, Elaine Andrade
Sra / Elaine Andrade de Mattos. - São Paulo,
2022.
85 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Rodrigues, Lucas Carvalho Veloso

1. Upconversion. 2. Compósitos. 3. Luminescência.
4. Nanomaterias. I. T. II. Rodrigues, Lucas
Carvalho Veloso, orientador.

Dedicatória

Dedico este trabalho a todas as meninas curiosas que passam tempo demais com o nariz enfiado nos livros. Ao meu pai, sem o qual essa jornada não teria sido possível, e a minha irmã - a menina curiosa que me inspirou.

“Um cientista no seu laboratório não é apenas um técnico: é, também, uma criança colocada à frente de fenômenos naturais que impressionam como se fossem um conto de fadas.”

-Marie Curie

“I am among those who think that science has great beauty. A scientist in his laboratory is not only a technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale.”

-Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos, em especial Nathalia, Amanda, Michelle, Laís, Greta, Aurea e Pedro, que me acompanharam ao longo de toda essa jornada.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento ao laboratório e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento necessário para a execução do projeto.

Ao Prof. Dr. Lucas Carvalho Veloso Rodrigues, pela amizade apoio e orientação.

Ao Rodrigo Piasentin, pelo companheirismo e colaboração, sem os quais esse trabalho não seria possível.

A doutorando Douglas Lourenço Fritzen, que sempre esteve presente para ensinamentos, dúvidas e em toda discussão científica.

A equipe do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), Sirius, por todo suporte técnico e científico. Em especial equipe da linha Carnaúba, que auxiliaram no andamento do projeto.

A Dra. Verônica Teixeira e Dr. Douglas Galante pela colaboração científica.

Aos Profs. Henrique Toma, Koiti Araki, Erick Bastos, Ana Ferreira, Vera Constantino e Hermi Brito, Everton Bonturim pelo auxílio instrumental.

Aos meus colegas LMF e do Instituto de Química da Universidade de São Paulo

RESUMO

de Mattos, E. A. **Compósitos de Fluoretos de Terras Raras em Hidroxipropilmetilcelulose com conversão ascendente intensificada por ressonância plasmônica de superfície**. 2022, 85p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O fenômeno de conversão ascendente (upconversion) converte dois ou mais fótons de menor em energia em um fóton de maior energia. Esse fenômeno pode ser utilizado em diferentes aplicações como bioimagem, conversores solares etc. Uma de suas principais limitações é o baixo rendimento desse processo. Para contornar esse problema, essa dissertação estudou o efeito de nanopartículas metálica em compósitos transparentes poliméricos à base de celulose. Para isso nanopartículas de fluoreto de ítrio dopado com itérbio e érbio foram preparadas por um método solvotérmico e incorporadas em filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) utilizando um processo de drop-casting. Juntamente com as partículas de fluoreto foram adicionadas diferentes nanopartículas metálicas de prata ou ouro. Os materiais foram caracterizados quanto à pureza de fase e sua morfologia. Estudos de nanomapeamento por fluorescência de raios X utilizando a linha Carnaúba do Síncrotron Sirius mostrou surpreendentemente que a interação das nanopartículas de ouro foi preferencial com as nanopartículas de fluoreto em detrimento às terminações carbonila do HPMC. Por fim o estudo de fotoluminescência mostrou uma intensificação do fenômeno de upconversion apenas na presença de nanopartículas de ouro, em especial para as transições do érbio de maior energia (verde, violeta e ultravioleta). Por outro lado, as nanopartículas de prata suprimiram o fenômeno para as principais transições do érbio. Esse trabalho abre novos caminhos para a utilização de compósitos transparentes com upconversion.

Palavras-chave: Luminescência, Upconversion, Filmes transparentes, Nanomateriais, Celulose, Plasmon.

ABSTRACT

de Mattos, E. A. **Plasmon enhanced upconversion of hydroxypropylmethyl cellulose composites with rare earth fluorides**. 2022, 85p. Dissertation (Master degree) – Graduate Program in Chemistry, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The upconversion phenomenon converts two or more lower-energy photons into one higher-energy photon. This phenomenon can be applied in different areas such as bioimaging, solar converters, etc. One of its main limitations is the low yield of this phenomenon. To overpass this problem, this dissertation studied the effect of metallic nanoparticles on cellulose-based polymeric transparent composites. For this purpose, yttrium fluoride nanoparticles doped with ytterbium and erbium were prepared by a solvothermal method and incorporated into hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) films using a drop-casting process. Besides, different metallic silver or gold nanoparticles were added to these composites. The materials had their phase purity and morphology characterized. X-ray fluorescence nanomapping using the Carnaúba beamline from Sirius Synchrotron facility, showed, serendipitously, that the gold nanoparticles interact preferentially with the fluoride nanoparticles over the carbonyl ends of the HPMC. Finally, the photoluminescence study showed an intensification of the upconversion phenomenon only in the presence of gold nanoparticles, especially for the higher energy erbium transitions (green, violet and ultraviolet). On the other hand, the silver nanoparticles suppressed the phenomenon for the main erbium transitions. This work opens new ways for the use of transparent composites with upconversion.

Keywords: Luminescence, Upconversion, Transparent films, Nanomaterials, Cellulose, Plasmon.

Sumário

Capítulo 1 Introdução	10
1.1. Terras raras e efeitos de conversão de energia	16
1.2. Conversão Ascendente em Sólidos Inorgânicos	19
1.3. Ressonancia Plasmonica de superfície	24
1.4. Conversão ascendente aprimorada por ressonância plasmônica de superfície.	25
Capítulo 2 Materiais e Metodologia	30
1.7. Síntese das nanopartículas de $YF_3:Yb^{3+},Er^{3+}@YF_3$	31
1.8. Síntese das partículas bulk de $YF_3:Yb,Er$	33
1.9. Síntese das nanopartículas de Ouro (AuNps)	33
1.10. Síntese de Nanopartículas de Prata (AgNPs)	34
1.11. Síntese dos filmes finos	34
2. Instrumentos	36
Capítulo 3 Resultados e Discussões	39
3.1. Caracterização Morfológica e Espectroscópica de Nanopartículas metálicas	40
3.1.1. Nanopartículas de Ouro	40
3.1.2. Nanopartículas de Prata	42
3.2. Caracterização Morfológica das nanopartículas de fluoretos de Terra Rara	43
3.2.1. Caracterização Morfológica das nanopartículas de $YF_3:Yb^{3+},Er^{3+}$	43
3.2.2. Caracterização Morfológica de nanopartículas core-shell $YF_3:Yb^{3+},Er^{3+}@YF_3$	45
3.3. Análises Espectroscópicas de Nanopartículas de Fluoretos	48
3.3.1. Nanopartículas de $YF_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ (YFNps)	48
3.3.2. Nanopartículas core-shell $YF_3:Yb,Er@YF_3$	53
3.4. Caracterização morfológica e estrutural dos Filmes Finos	58
3.5. Estudo da luminescência por conversão ascendente intensificada por plasmons de superfície.	66
3.5.1. Efeitos de intensificação do upconversion das $YF_3:Yb,Er$ sem casca	67
3.5.2. O efeito da intensificação da intensidade da conversão ascendente nos filmes HPMC/ $YF_3:Yb^{3+},Er^{3+}@YF_3$ com nanopartículas metálicas	70
Capítulo 4 : Conclusões e Perspectivas	76
Capítulo 5 Bibliografia	79
Sumula curricular	84

Capítulo 1 :Introdução

Esse pequeno desdobramento dá um caráter atômico para as transições eletrônicas desses íons, tornando-as sempre muito semelhantes às respectivas transições atômicas, independente da matriz e do campo cristalino onde esses íons se encontram. Os níveis calculados de energia para a série lantanídica trivalente se encontram na Figura 1.2. As transições eletrônicas mais comuns nos lantanídeos são transições do tipo f-f, que são proibidas por Laporte ($\Delta l = 0$). Essa proibição faz com que as transições tenham longo tempo de vida (na ordem de centenas de μs a ms) e baixo coeficiente de absortividade molar ($\sim 1 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Na presença de campos ligantes sem centro de inversão, essa regra é relaxada pela mistura entre orbitais 4f e 5d, tornando as transições 4f-4f permitidas por dipolo elétrico forçado. ²

Comumente, materiais luminescentes inorgânicos dependem da existência de um centro luminescente, que, no caso de íons lantanídios, costumam ser adicionados como dopantes na matriz.

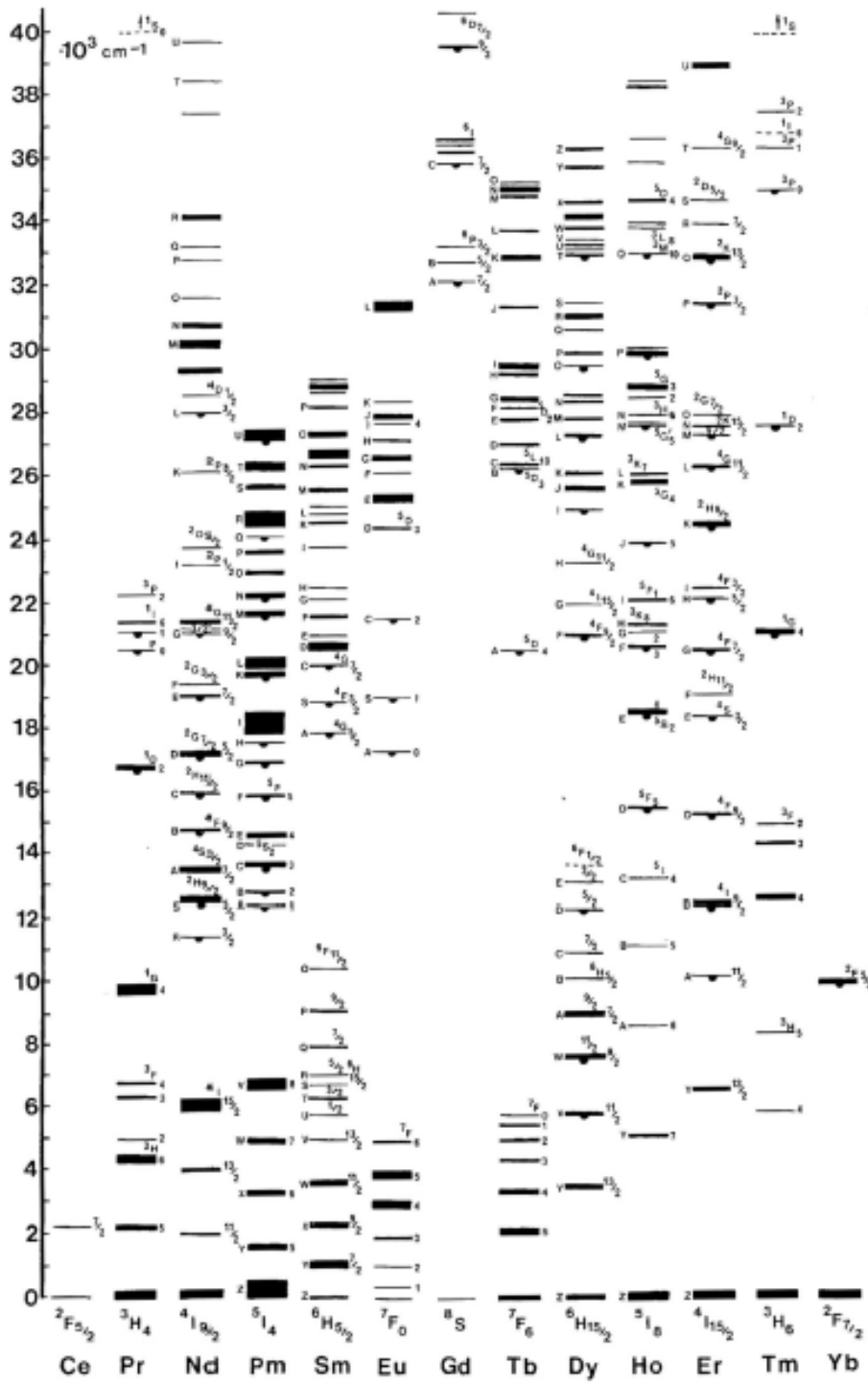


Figura 1.2: Diagrama de Dieke dos níveis de energias observados para íons lantanídeos trivalentes. ³

1.2. Conversão Ascendente em Sólidos Inorgânicos

Comumente, processos fotoluminescentes envolvem a absorção de um fóton de alta energia, que, após perdas vibracionais, são sucedidos por uma emissão de um fóton com energia menor. Esse processo, do tipo Stokes, é o mais comum na fotoluminescência. Processos similares aos do tipo Anti-Stokes, em que a energia de emissão é mais alta do que a energia do fóton absorvido, são mais incomuns. Foi somente na década de 60, que houve a primeira proposta de um fenômeno de conversão ascendente capaz de emitir fótons com energias muito maiores do que os dos fótons de excitação.⁴

O *upconversion* (UC) é um processo não-linear onde há a absorção de dois ou mais fótons por um centro emissor para a emissão de um único fóton de maior energia. A emissão por *upconversion* é, hoje, estudada em dois grupos de materiais: cromóforos moleculares orgânicos, cujo mecanismo de UC depende da aniquilação dos estados tripleto de um sensibilizador e aniquilador (o emissor) para um estado singleto excitado que emite com energia maior do que a absorvida, que não será abordada nesse trabalho, e materiais dopados com íons lantanídeos, responsáveis pelo processo.⁵

É possível obter *upconversion* com apenas um único íon dopante⁶, porém mais comumente os materiais estudados envolvem pares com o íon Yb^{3+} como $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ^{7,8}, $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ ⁹ e $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$ ¹⁰. Isso ocorre pois os íons Yb^{3+} tem apenas um nível excitado que tem energia próxima aos níveis excitados dos íons Er^{3+} , por exemplo, favorecendo transferência de energia.

O fenômeno sempre envolve a conversão de fótons de menor energia a fótons de maior energia. No entanto existem maneira diversas que esse fenômeno pode ocorrer. O mecanismo de maior eficiência e o mais estudado em dias atuais é o mecanismo de *upconversion* por transferência de energia (ETU).¹¹ Esse mecanismo envolve a

transferência de energia entre um íon sensibilizador (normalmente Yb^{3+}) para um íon ativador. Essa transferência ocorre em etapas: o Yb^{3+} é excitado e transfere energia para um estado intermediário do íon ativador, logo depois, ocorre uma segunda transferência, onde outro Yb^{3+} próximo ao ativador, já no estado excitado, transfere energia para o íon emissor, excitando-o a um estado de energia mais alta do que o da luz de incidência. O íon ativador então decai de maneira radiativa com um comprimento de onda menor do que a fonte de excitação. Todo esse processo é diretamente impactado pela distância entre os íons e, portanto, com a quantidade de íons dopantes introduzidos na amostra. ¹²

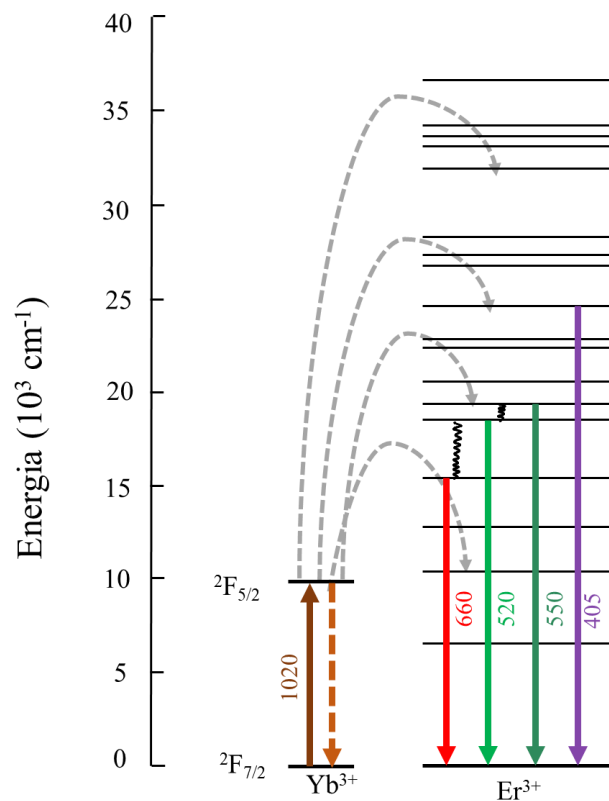


Figura 1.3: Representação esquemática de transferência de energia durante o efeito de conversão ascendente entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+}

Nanopartículas que apresentam conversão ascendente (UCNps) têm propriedades ópticas semelhantes às suas contrapartes em bulk. Em geral, observa-se os mesmos

picos de UC devido às transições eletrônicas orbitais 4f–4f. No entanto, a eficiência e a intensidade relativa entre diferentes transições de UC nas UCNPs são bastante diferentes devido, principalmente, aos efeitos de superfície que são mais relevantes quando em nano escala. A maior relação de área superficial e volume das UCNPs expõem os íons emissores a desativação tanto por defeitos de superfície quanto pelo ambiente e maior probabilidade de perdas por fônons para ele. Aliado a isso, vale lembrar, que a eficiência no processo de conversão ascendente está intimamente ligada à distância entre os dois íons envolvidos na troca de energia. Assim, uma concentração, limitada por espaço físico, dos íons envolvidos no fenômeno de conversão ascendente, diminui a probabilidade de transferência de energia, reduzindo a eficiência do fenômeno. Por isso, nanopartículas muito pequenas (3-20 nm) têm sua eficiência reduzida. Um equilíbrio então, entre tamanho e eficiência deve ser levado em consideração quando se desenha-se aplicações para UCNPs.

A natureza da proibição das transições 4f-4f tem como consequência tempos de vida longos (na ordem de milissegundos) para essas transições. Esse fato favorece a ocorrência de excitações sequenciais nos estados excitados, bem como a interação íon-íon nos estados excitados permitindo transferências de energia entre dois ou mais íons lantanídeos. Para o estudo de eficiência de *upconversion* em filmes finos e na presença de ressonância plasmônica de superfície, optou-se por explorar um par de lantanídeos trivalentes para os quais o fenômeno de *upconversion* está bem descrito na literatura. Para esse propósito, Yb^{3+} foi utilizado como íon aceptor e Er^{3+} como emissor.

Ítrbio trivalente é muito utilizado como aceptor dado sua característica única de não ter outros níveis de energia próximos ao seu estado excitado. Assim, o íon absorve a radiação incidente e tem baixa probabilidade de perder essa energia por meios não radiativos já que não há outros níveis de energia próximos a não ser o fundamental. Isso

o torna um acceptor ideal, principalmente quando aliado aos maiores tempo de vida das transições f-f. ⁵

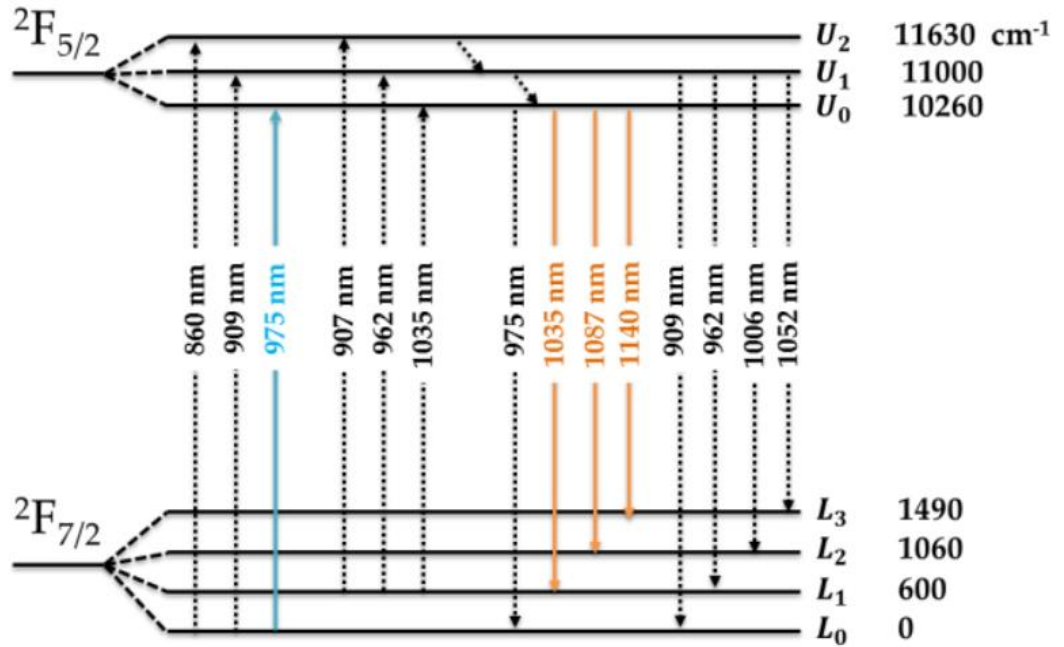


Figura 1.4: Representação esquemática dos níveis de energia do íon lantanídeo Yb³⁺.¹³

Aliado ao itérbio trivalente, o érbrio é um íon emissor muito estudado para upconversion ¹⁴, principalmente pois seus níveis de energia estão em ressonância com as somatórias dos fótons absorvidos pelo Yb³⁺. Essa ressonância facilita a troca de energia e minimiza perdas não radioativas.

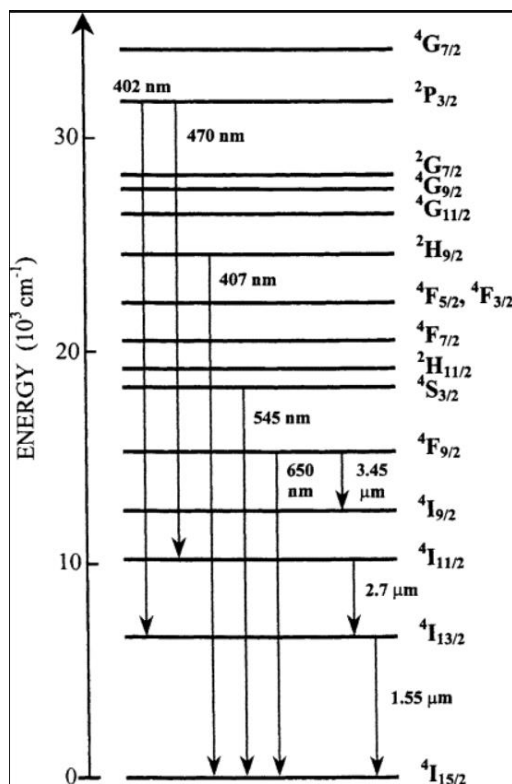


Figura 1.5: Representação esquemática dos níveis de energia do íon lantanídeo Er³⁺.¹⁵

A escolha da matriz também foi pensada voltada para a sua aplicação em filmes finos. Os fluoretos de terra rara são sólidos inorgânicos química e mecanicamente estáveis, podendo ser aplicados junto a diversos solventes e matrizes. Os fluoretos são resistentes a água e termicamente estáveis, principalmente dentro da faixa de temperatura de trabalho de células fotovoltaicas. Por fim, e de extrema importância para o fenômeno óptico estudado nesse trabalho, haletos de terras raras tem baixa energia de fônon associada a matriz, tendo sua vibração de maior energia na faixa de 141 cm⁻¹ para iodetos, 170 cm⁻¹ para brometos, 260 cm⁻¹ para cloretos e 355 cm⁻¹ para fluoretos¹⁶. Para o presente trabalho optou-se por matrizes a base de fluoretos já que, apesar de maior energia de fônon frente a outros haletos, sua estabilidade química possibilita maior aplicabilidade.

Uma das estratégias mais exploradas para mitigar perdas por fônons geradas pelo aumento da área superficial é a formação de uma camada protetora no entorno da partícula, muitas vezes, através de sistemas caroço-casca ou *core-shell*.⁸ Isso consiste na formação de uma camada sólida no entorno da matriz emissora com baixa energia de fônons e alta estabilidade química. Durante o planejamento de sistemas caroço-casca é importante considerar materiais que não absorvem nas regiões de interesse do fenômeno. Sistemas *core-shell* tem sido muito explorado, no entanto, de forma utilitária. No contexto desse trabalho, muito tem-se reportado na literatura acerca de sistemas *core-shell* UCNps@Metal, onde o *shell* é concebido para promover proximidade das UCNps com a fina camada de metal que apresenta SPR. Esses sistemas serão discutidos no capítulo 3.

Atualmente o estudo de materiais com *upconversion* tem sido especialmente no campo biológico, dado a possibilidade de excitação no infravermelho, principalmente nas áreas de terapia fotodinâmica, quimioterapia, terapia foto térmica e *drug delivery*.¹⁷ Há também uma extensa bibliografia sobre o uso de conversores ascendentes, principalmente a base de íons lantânídios, em placas solares tradicionais e sistemas *multi-layer* de conversão de energia solar, etc^{18,19}.

1.3. Ressonância Plasmonica de superfície

Ressonância plasmônica de superfície (SPR) é um fenômeno físico que ocorre com materiais que apresentam uma nuvem eletrônica maleável e de dimensões específicas, tais que, as ondas eletromagnéticas da luz visível são maiores que as partículas.^{20,21} Como resultado dessas propriedades, a nuvem eletrônica na superfície do material acopla com a luz incidente, esses elétrons, então, ficam orientados na direção do campo, entrando em ressonância. A energia envolvendo o relaxamento dessa orientação

promove um campo eletromagnético local, na superfície da partícula, que potencializa a prevalência da onda luminosa inicial, reduzindo drasticamente as perdas energéticas que essa onda sofreria.

Recentemente, muitos estudos têm explorado SPR no aumento do rendimento de outros fenômenos de interação luz-matéria. Isso é ainda mais relevante quando consideramos que o comprimento de onda resultante do efeito de plasmônica pode ser alterado, de acordo com material e tamanho e forma.²⁰ A SPR já conquistou grande espaço em aplicações na área da saúde, auxiliando na detecção de doenças através de biossensores.

22

A classe de nanopartículas de metal mais antigas estudadas são as nanopartículas de prata, conhecida milenarmente pela sua ação bactericida.²³ Tanto nanopartículas de prata (AgNps) como de ouro (AuNps) têm diversas aplicações biomédicas e industriais, em especial no diagnóstico de doenças, quimioterapia e na entrega de medicamentos. A multifuncionalidade e a infinidade de formatos e tamanhos são suas principais características de possibilitam a grande gama de aplicações.²⁴ As AuNps amplamente estudados devido à sua condutividade, foto propriedade física e propriedade óptica, entre as mais notáveis, a sua utilização em espectroscopia na forma do efeito SERS.²¹

1.4. Conversão ascendente intensificada por ressonância plasmônica de superfície.

A conversão ascendente, no entanto, tem uma quantidade limitada de aplicações devido ao seu rendimento muito baixo causado pela própria natureza do fenômeno, onde os fótons absorvidos são adicionados em grupos de dois ou mais, diminuindo o rendimento máximo teórico, juntamente com a já baixa probabilidade da ocorrência do fenômeno.

Os melhores materiais que apresentam conversão ascendente descritos até agora na literatura reportam um rendimento em torno de 7%.²⁵ Uma estratégia para sanar o baixo

rendimento é o uso de sensibilizadores, como nanopartículas metálicas, que apresentam fenômenos SPR. Um dos primeiros relatos de *upconversion* intensificada por Plasmon em 2009²⁶ e, mais tarde, os fenômenos de transferência de energia também foram vistos com outras nanopartículas metálicas, tanto nanobastões de ouro quanto nanopartículas esféricas de prata²⁵. As estruturas plasmônicas permitem o confinamento da luz abaixo do limite de difração e, portanto, densidades de energia locais substanciais. Como a absorção de luz de um material óptico escala com a densidade de energia, as estruturas plasmônicas apresentam um caminho possível para superar a baixa absorção no acceptor íon, normalmente um lantanídeo com bandas de absorção muito finas. Devido à natureza não linear do processo de UC, o aumento da densidade de energia pode potencialmente também aumentar a eficiência quântica do processo de conversão ascendente (UCQY). As estruturas que apresentam RPS também podem ser projetadas para explorar esse efeito para melhorar a eficiência da UC, por exemplo, aumentando a taxa de emissão espontânea para a(s) transição(ões) UC.

A literatura contém alguns estudos experimentais sobre UC intensificado por RPS (*Plasmon enhanced up conversion*, ou PEUC), em estruturas diversas contendo nanopartículas metálicas (MNPs) de várias formas. As formas mais comumente encontradas são esferas, conchas, discos e bastões, ou superfícies dispostas em padrões periódicos, aleatoriamente ou ligados a nanopartículas UC; o aprimoramento pode chegar a aumentos de intensidade de emissão na ordem de várias centenas. Alguns estudos otimizam a estrutura de modo a suportar uma ressonância plasmônica no comprimento de onda de emissão UC, alguns no comprimento de onda de excitação e outros não realizam nenhuma otimização²⁷⁻³¹. No entanto, os diferentes objetivos de projeto e os dados frequentemente ausentes sobre a intensidade de excitação dificultam a comparação dos fatores de aprimoramento entre os estudos.

Um dos efeitos mais desejáveis do PEUC é a geração de um campo eletromagnético local e conseqüente aumento na densidade de carga, isso gera um possível aumento local da taxa de radiação da UC. Quando há um alinhamento da ressonância plasmônica com o comprimento de onda de emissão de upconversion, este último efeito pode levar ao aumento de UC e QY intrínseco.³² No entanto, na maioria dos casos, o aumento da intensidade de excitação por meio do alinhamento da ressonância plasmônica com o comprimento de onda de excitação UC tem um efeito mais pronunciado. A frequência de ressonância depende do material das nanopartículas, tamanho e ambiente do solvente.³³

1.5. Compósitos poliméricos com conversão ascendente

Compósitos que apresentam conversão ascendente tem grande destaque na literatura, principalmente na área biomédica junto à teranósticos^{25,34}, termômetros³⁵ e energias alternativas¹⁹. O uso de UCNps em polímeros é recorrente, sendo primariamente utilizados em sistemas eletrofiados³⁶. Pouco há reportado no uso de polímeros biodegradáveis, biocompatíveis e filmes finos no geral no que tange a literatura a cerca de UCNps.

O Hidroxi propil metil celulose (HPMC) é um polímero semissintético a base de celulose, biodegradável e biocompatível e com uma ampla gama de aplicações, como em sistemas de drug-delivery, aditivos em alimentos, corantes e tintas, cosméticos, adesivos, revestimentos, agricultura e têxteis.³⁷

HPMC é amplamente utilizado por sua estabilidade e versatilidade, sendo solúvel em água e solventes polares e quimicamente estável a temperatura ambiente e pH biológico. A principal vantagem no uso desse polímero, e no caso desse trabalho, além da sua grande aplicabilidade, é sua abundância, podendo ser obtido a partir da reciclagem de biomassa ou como subproduto de celulose.³⁸ HPMC também tem sido

foco de estudo na formação de compósitos com nanopartículas de metais ^{39,40}, no uso de materiais bactericidas^{41,42} e agentes curativos ^{43,44}. Essas aplicações já estabelecidas unidas as propriedades do polímero, que não absorve nem emite nos comprimentos de onda de ambos os fenômenos (UC e RPS), motivaram a aplicação nanopartículas que apresentam o fenômeno de upconversion em polímeros de forma a facilitar sua aplicação.

1.6. Objetivos

- Os objetivos principais deste trabalho são a síntese por via úmida e caracterização de nano materiais que apresentam conversão ascendente e a confecção de um filme fino, transparente e maleável, baseado nesses materiais. Os objetivos específicos são descritos a seguir:
- Desenvolver uma metodologia de síntese para nanopartículas *core-shell* YF₃:Yb,Er@YF₃.
- Caracterizar os nanomateriais sintetizados por via solvo térmica utilizando técnicas como difração de raios X, espectroscopia de luminescência upconversion, microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Síntese de nanopartículas de metais nobres que apresentam ressonância plasmônica de superfície.
- Caracterização das nanopartículas dos metais nobres que apresentam ressonância plasmônica de superfície através de espectroscopia de luminescência com excitação no UV e no visível, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento de luz dinâmico (DLS).
- Confecção de filmes finos à base de HPMC com nanopartículas de fluoreto com e sem metais de transição.

- Caracterização dos compósitos obtidos a partir de dessas nanopartículas utilizando EDS e MEV.
- Entendimento da posição das nanopartículas no filme através de medidas de nano mapeamento de fluorescência de raios X realizadas na linha Carnáuba do Sincrotron Sirius.
- Estudo de das mudanças de intensidade da conversão ascendente dos compósitos formados.

Capítulo 2 : Materiais e Metodologia

2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados para a síntese dos materiais aqui apresentados encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes usados para a síntese de $\text{YF}_3:\text{Yb,Er}$, $\text{YF}_3:\text{Yb,Er}@\text{YF}_3$, AuNPs, AgNps e seus respectivos compósitos.

Reagente	Origem
Óxidos de ítrio (Y_2O_3), itérbio (Yb_2O_3), érbio (Er_2O_3)	CSTARM (99,99%)
Ácido clorídrico concentrado (HCl)	LabSynth
Fluoreto de amônio (NH_4F)	AlfaAesar (99%)
Etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_7\text{O}$)	Aldrich
Metanol (CH_4O)	LabSynth
Hidróxido de sódio (NaOH)	LabSynth (99%)
Borohidreto de Sódio (NaBH_4)	LabSynth
Acetato de sódio	LabSynth (99%)
Ácido Cloroáurico (HAuCl_4)	Aldrich
Nitrato de Prata (AgNO_3)	LabSynth (99%)
Methocel ^R	3M

2.2. Síntese das nanopartículas de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{YF}_3$

Dentro da ótica da aplicação em filmes finos, é necessário um material de dimensões controladas de forma a gerar menos espalhamento de outros comprimentos de onda pelo compósito resultante, diminuindo assim a quantidade de fóton incidentes na célula fotovoltaica. Para tanto, optou-se por sintetizar a matriz de interesse $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em nanoescala (YFNps) e distribuição estreita de tamanhos. Associado a isso, essas nanopartículas com conversão ascendente (UCNP) foram sintetizadas em um sistema core-shell, onde uma camada protetora (casca-shell) de YF_3 recobre a matriz com o centro emissor $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$. A motivação por tras desse sistema é a isolar o

centro emissor de possíveis perdas vibronicas não radiativas ocasionadas pelo contato da grande área superficial com o ambiente circundante com maior fônon, em especial durante a aplicação em filmes poliméricos a base de celulose.

As nanopartículas YF_3 (YFNps) dopadas com lantanídeos ($Ln=Er^{3+}, Yb^{3+}$) foram sintetizadas, a partir da adaptação de uma síntese solvotérmica bem descrita da literatura.⁴⁵ Antes da síntese, soluções etanoicas de YCl_3 , $YbCl_3$ e $ErCl_3$ foram feitas dissolvendo completamente seus respectivos óxidos em HCl concentrado. Posteriormente, o pH da solução foi ajustado para 7 por evaporação e os cloretos foram cristalizados e redissolvidos em etanol. Soluções etanólicas de $TRCl_3$ (sendo 78,0% Y, 2% Er e 20% Yb) foram adicionadas ao balão de reação contendo 100 mL de etanol e trazidas, sob agitação, a 98 °C. Então, o fluoreto de amônio em excesso (1,5 mmol NH_4F) foi adicionado lentamente. Após agitação vigorosa, em refluxo, por 6 h, a 98 °C, o precipitado foi separado por centrifugação, lavado com etanol quatro vezes e, em seguida, seco à temperatura ambiente durante 12h. Um tratamento térmico assistido por micro-ondas foi realizado nas nanopartículas sintetizadas de forma a evaporar água na superfície das mesmas. Esse tratamento foi feito buscando diminuir a energia de fônon total do sistema para verificar um aumento na eficiência da conversão ascendente, e será discutido de forma mais completa na sessão 3.5.

A casca foi formada diminuindo o tempo de síntese em refluxo de quatro horas para três horas, antes da lavagem e ressuspensão em etanol para a formação do *shell* de YF_3 . As nanopartículas, então, foram ressuspensas em etanol e uma solução etanólica de YCl_3 foi adicionada. A frio e sob agitação vigorosa, NH_4F foi adicionado ao sistema. Após 6h de agitação, o precipitado resultante foi lavado com etanol quatro vezes e deixado secar à temperatura ambiente por 12h.

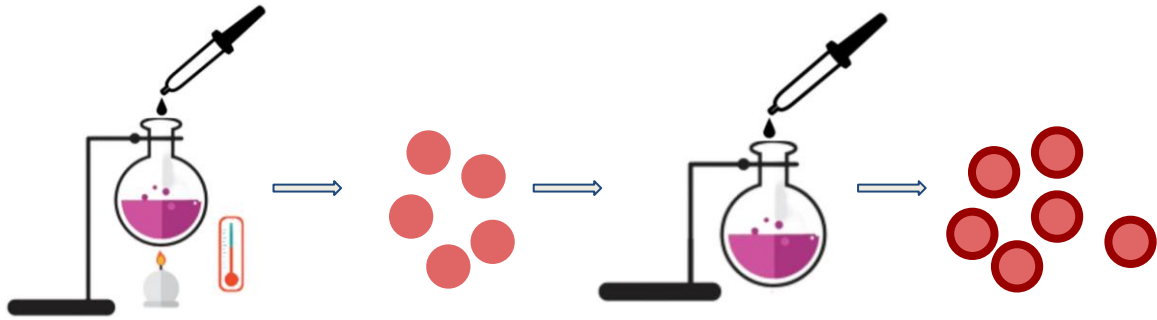


Figura 2.1: Esquema simplificado da síntese de $YF_3:Yb,Er@YF_3$.

2.3. Síntese das partículas bulk de $YF_3:Yb,Er$

Para estudo da influência do tamanho de partícula na energia de fônon dos processos, micropartículas de $YF_3:Yb,Er$ foram sintetizadas pelo método de co-precipitação. Para isso, uma solução dos cloretos de terras raras (Y, Er e Yb) foi adicionado a uma solução de fluoreto de amônio à temperatura ambiente sob agitação. Essas partículas foram centrifugadas e lavadas três vezes com etanol.

2.4. Síntese das nanopartículas de Ouro (AuNps)

A suspensão de nanopartículas de ouro foi preparada seguindo o método de Turckevich, aprimorado por Frens^{46,47}, a fim de obter nanopartículas esféricas de 10 - 20 nm por um método simples e bem conhecido. Em primeiro lugar, 5,1 mL de solução estoque de ácido tetraclore áurico (25 μ mol) e 90 mL de água destilada foram adicionados a um erlenmeyer de 150 mL e levados à temperatura de ebulição sob agitação vigorosa (1200 rpm). Em seguida, foram adicionados 5 mL de solução de citrato de sódio, também levada à temperatura de ebulição, para evitar que não houvesse variação de temperatura. Quando ambas as soluções atingem a temperatura de ebulição, a solução de citrato de sódio é rapidamente adicionada à solução de ácido tetraclore áurico. A reação leva alguns minutos e é possível acompanhar as mudanças de cor, primeiro, a solução cloro áurica amarela deve ficar sem cor, depois vai lentamente se

tornando cinza, depois roxo muito escuro e finalmente vermelho vinho. No final da reação, o aquecimento é interrompido e a agitação é mantida até que a suspensão esfrie até a temperatura ambiente. A suspensão foi diluída para 200 mL com água destilada e adicionados 30 mL de solução de NaOH pH = 10, a mistura foi vertida em frasco fechado e limpo e mantido refrigerado, para evitar a agregação das nanopartículas.

2.5. Síntese de Nanopartículas de Prata (AgNPs)

De forma a entender de que forma a ressonância plasmônica de superfície interage com as nanopartículas do material, optou-se por explorar a SPR em regiões distintas do espectro visível. AgNps foram escolhidas pela alta intensidade de sua SPR, baixa toxicidade e efeitos de luz bem descritos na literatura. Nas condições estudadas, as AgNps tem sua SPR na região do violeta onde, assim como no caso das AuNps, há transições de alta energia do Er^{3+} , ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Esse estudo foi feito com finalidade de averiguar se quando a transição do íon emissor está se encontra em ressonância espectral com o a RPS, esta é mais afetada do que as demais transições.

Para a síntese de nanopartículas de prata, utilizou-se o método de redução do sal de prata, com borohidreto de sódio ⁴⁸ 30 mL de uma solução 0,02 mol/L de NaBH_4 foi adicionada a um Erlenmeyer, e deixada em banho de gelo por 20 minutos. Simultaneamente, foram preparados 10 mL de uma solução de nitrato de prata (AgNO_3), 0,001 mol/L. Essa solução foi adicionada a um funil de adição, e gotejada lentamente sobre a o Erlenmeyer contendo a solução de NaBH_4 , sob agitação de 1200 rpm, a reação aconteceu rapidamente, e portanto, terminou no momento em que todo o nitrato de prata foi gotejado. Ao fim da reação, a agitação foi cessada e a suspensão resultante foi diluída a 100 ml com água destilada, e acondicionada em geladeira.

2.6. Síntese dos filmes finos

A síntese dos filmes de HPMC foi feita seguindo a preparação descrita por Marani et al. e Fritzen *et al.* ^{49,50} Primeiro, o polímero foi solubilizado em água, com a concentração de 10 mg/mL, depois, as nanopartículas de conversão ascendente foram adicionadas e suspensas por agitação. As bolhas de ar, bem como possíveis clusters formados foram dispersos novamente após 16 min de ultrassom, as suspensões também foram colocadas na geladeira durante 12h, antes de sua transferência para os moldes. Os filmes foram formados por meio de drop – casting, em moldes de tamanho conhecido de forma a ter uma concentração de 1g polímero por cm², e deixados secar a 60°C durante 12h.

No caso de filmes com a adição de AuNps e AgNps, 200 µL da suspensão coloidal obtida através da síntese descrita (2,5 mmol) foram adicionados na etapa de incorporação, logo após a formação da suspensão com a solução de polímero e nanopartículas de conversão ascendente. As etapas subsequentes, de agitação, ultrassom, resfriamento e secagem ocorreram de forma similar aos filmes sem ouro. As massas utilizadas de nanopartículas de fluoretos para a confecção dos filmes foram 1 mg, 5 mg e 10 mg. No caso dos filmes com nanopartículas de metais nobres essas massas correspondem a proporção de 75:1, 15:1 e 7:1 e AuNps para partículas *core-shell*, respectivamente; e 41:1, 8:1 e 4:1 para as YFNps.

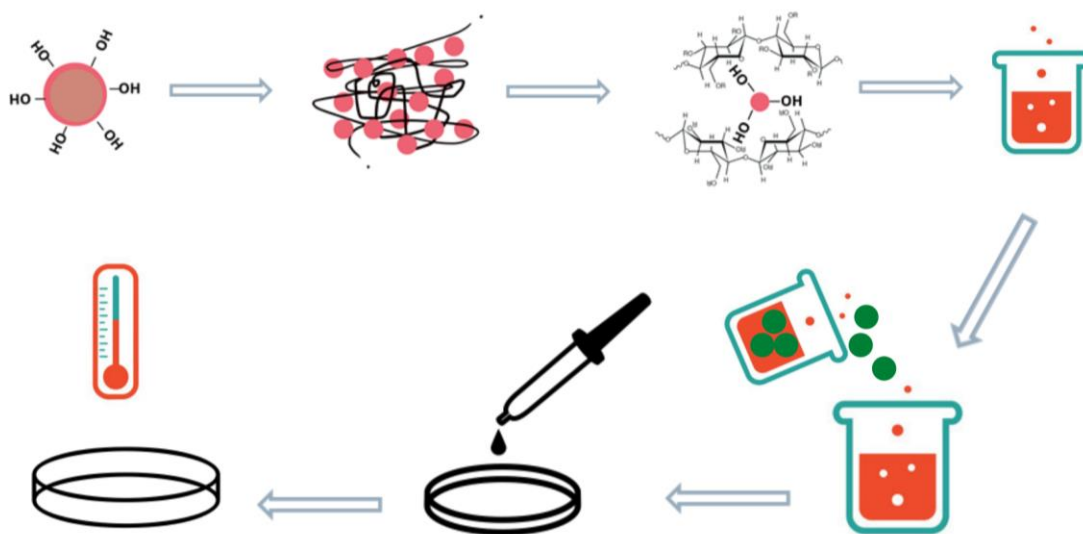


Figura 2.2: Esquema simplificado do processo de formação dos compósitos de HPMC.

2.7. Instrumentos

- UV-Vis

Os espectros de UV-vis foram realizados usando um Shimadzu UV-1601PC com lâmpadas de deutério e tungstênio e uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,0 cm.

- Fluorímetro

Os espectros de emissão de conversão ascendente foram obtidos no espectrofotômetro de fluorescência de Edimburg FLS 980 com um laser externo de 980 nm como fonte de excitação, com potência variável de 0,56 a 1,16 W. A emissão foi registrada usando uma fotomultiplicadora acoplada a um monocromador simples.

- XRD

A fase e a estrutura cristalina foram analisadas por difração de raios X. Padrões de Difração de Raios-X (XRD) de materiais sólidos obtidos foram realizados em um

Bragg-Brentano XRD (Bruker D2 PHASER) usando radiação Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), com a integração de 1 s para cada $0,5^\circ 2\theta$.

- MEV e MET

As imagens do microscópio eletrônico de transmissão (MET) foram obtidas em um microscópio JEM-1230 operando a 80 kV. As amostras foram preparadas usando isopropanol para suspender os materiais antes da análise.

As imagens do microscópio eletrônico de Varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio OL JSM-740 1F Field Emission Scanning Electron Microscope, as medidas foram feitas usando um *stub* de carbono, e foram preparadas usando álcool isopropílicos para suspender os materiais antes da análise.

Todo o tratamento de tamanho por histogramas foi realizado utilizando o software ImageJ.^{51,52}

- Espalhamento de luz dinâmico – DLS e Potencial Zeta

As medidas de espalhamento dinâmico de luz e de potencial Zeta foram realizadas no equipamento Zetasizer Malvern ZS com fonte de com cela de 1 centímetro de polietileno, usando água como solvente. No caso das medidas de potencial zeta, uma cela própria com eletrodo de ouro foi utilizada.

- Mapeamento de Fluorescência de Raios X -XRF

O mapeamento XRF dos compósitos citados nessa dissertação foi realizado na instalação Sirius - Synchrotron na linha de luz Carnaúba (Campinas, São Paulo - Brasil), usando um Vortex SDD, 4 elementos Hitachi. O foco do feixe Síctron era $0,5 \times 0,2 \text{ \mu m}$. A análise foi realizada à temperatura ambiente e pressão ambiente. As

amostras de filme foram colocadas sobre uma moldura de alumínio para a medição. A energia de excitação de 13657 eV foi utilizada para as medições.

Capítulo 3 : Resultados e Discussões

3.1. Caracterização Morfológica e Espectroscópica de Nanopartículas metálicas

3.1.1. Nanopartículas de Ouro

Como caracterização inicial das nanopartículas, registrou-se os espectros UV-Vis, de modo a confirmar a energia do SPR. O espectro de extinção (Figura 3.1a) mostra uma banda com máximo em 522 nm, referente ao fenômeno de SPR, ocorrendo majoritariamente na região do verde. Esse perfil é característico de nanopartículas de ouro esféricas e diâmetros entre 10 e 40 nanômetros.²⁰ A cor vermelha da dispersão pode ser observada na Figura 3.1b, que mostra fotografia tirada logo após a síntese, durante o período de resfriamento.

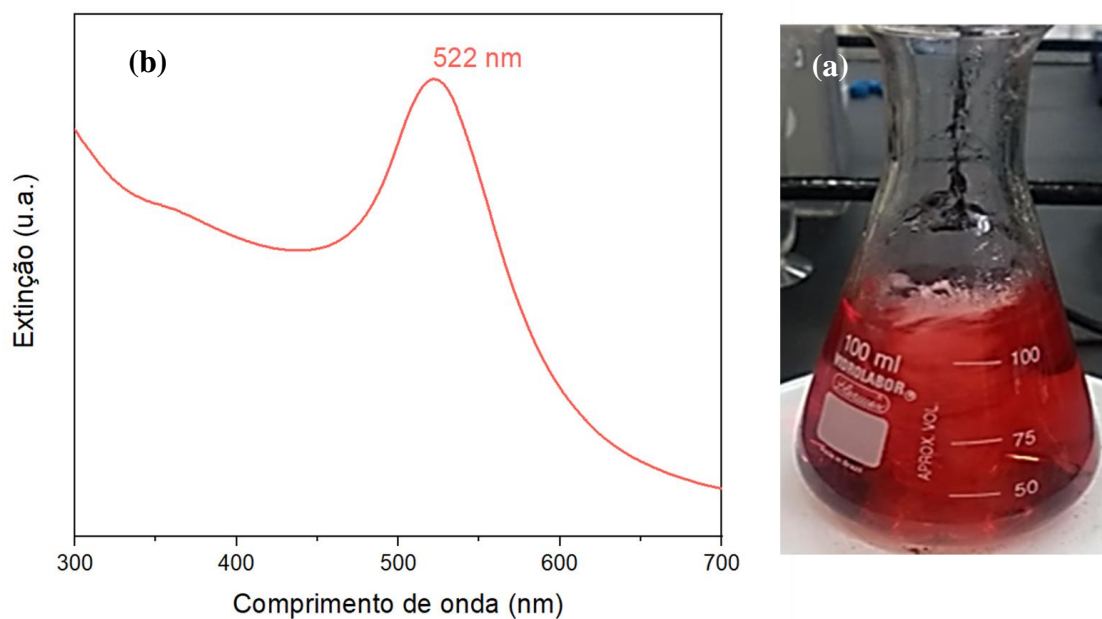


Figura 3.1: (a) Espectro de UV-Vis da solução coloidal de AuNps sintetizada e (b) Foto tirada da solução coloidal logo após sua síntese.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transição foram essenciais para analisar o tamanho e morfologia das nanopartículas sintetizadas. As imagens de microscopia eletrônica de transição (Figura 3.2) mostram nanopartículas com formato quase esférico com distribuição de diâmetros regular, por volta de 13 nm (Figura 3.2).

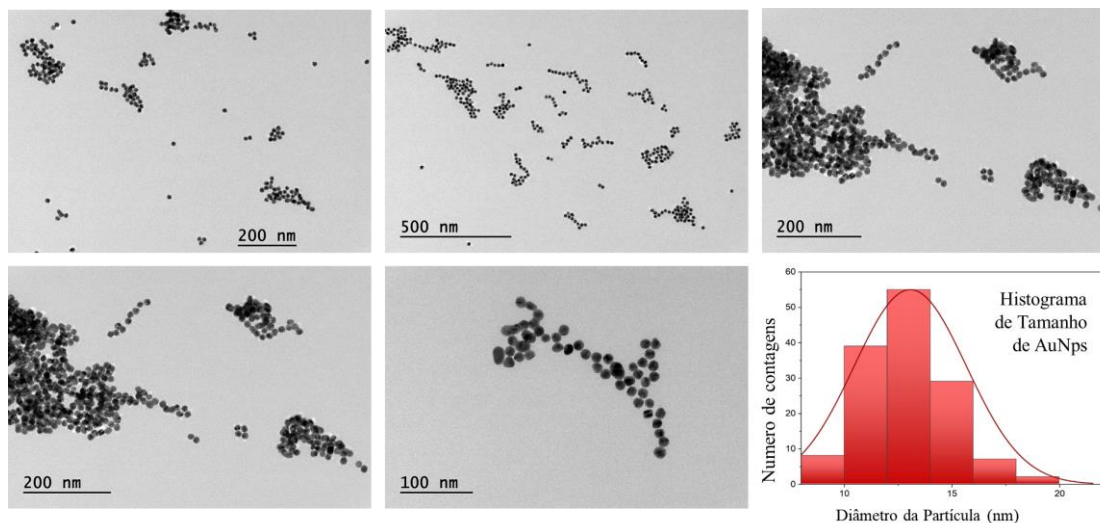


Figura 3.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das AuNps e histograma de tamanhos obtido a partir delas, utilizando 250 pontos.

A distribuição de tamanho (figura 3.2) feita com base nas imagens de TEM mostram que a média de diâmetro para as AuNps foi de $13,5 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$. Admitindo os diâmetros das AuNps como uma distribuição normal, pode-se concluir baseado no desvio padrão que essa distribuição é estreita, ou seja, as nanopartículas têm boa dispersão de tamanho. Em contraste com as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, a medida de Espalhamento de Luz dinâmico (DLS) fornece uma média de tamanhos, considerando o diâmetro hidrodinâmico, ou seja, também moléculas de citrato e água na superfície das partículas, como mostra a Figura 3.3. A média encontrada nessa situação, de 33 nm, é maior do que a média segundo o MET, ou seja, considerando o aumento devido ao raio hidrodinâmico, é possível ver uma relação direta de tamanho e distribuição de ambas as técnicas. Elas mostram não só uma

correlação de tamanho geral de partícula como também a formação de agregados, como pode ser visto pela existência de uma população de 300 a 800 nm presente na medida de DLS.

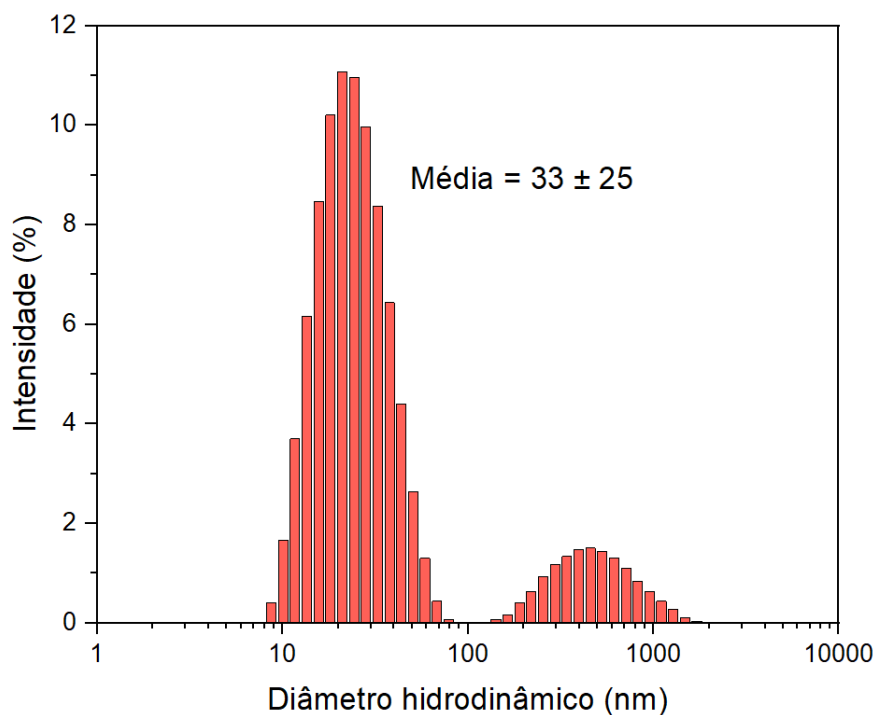


Figura 3.3: Histograma de tamanho obtido a partir da solução coloidal de AuNps obtido através da técnica de DLS.

No caso da formação de grandes aglomerados, as partículas perdem a propriedade de Ressonância plasmônica de superfície, saindo da escala onde há interação dessas partículas com a luz incidente, gerando campo eletromagnético local, por isso após a síntese, a suspensão coloidal de AuNps foi diluída e conservada a baixa temperatura, durando, sem a formação acelerada de aglomerados, entre 3 e 6 meses.

3.1.2. Nanopartículas de Prata

No estudo de espectroscopia eletrônica das nanopartículas de prata (Fig 3.4) observa-se uma banda com máximo em 390 nm, advinda do SPR das nanopartículas de prata, que dessa vez ocorre majoritariamente no violeta (máximo comprimento de onda em 390

nanômetros). Esse espectro reforça o fato de que a plasmônica pode ser modulada com a utilização de diferentes metais e eventualmente, formatos e tamanhos. Esse comprimento de onda de extinção observado para RPS indica nanopartículas esféricas de tamanhos entre 10 a 30 nm.⁵³

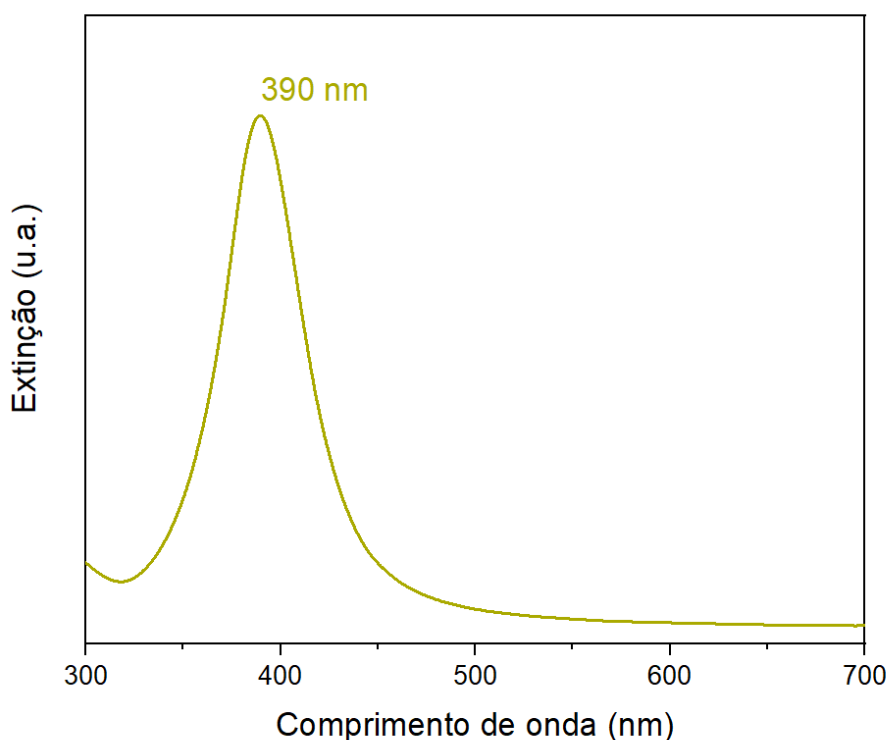


Figura 3.4: Espectro de UV-Vis da solução coloidal de AgNps sintetizada.

3.2. Caracterização Morfológica das nanopartículas de fluoretos de Terra Rara

3.2.1. Caracterização Morfológica das nanopartículas de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

Primeiramente, sintetizou-se o core (caroço) que consistia em $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ em proporções de 78%, 20% e 2%, para Y^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} respectivamente. Essa proporção foi baseada nos resultados de otimização de upconversion^{5,45}. De forma a caracterizar essa matriz sintetizada a partir de uma adaptação de uma síntese bem descrita na literatura, realizou-se medidas de Difração de Raios X. Os difratogramas das nanopartículas antes e após tratamento térmico (Figura 3.5) mostram elevada pureza da

fase cristalina desejada (fase ortorrômbica). O alargamento dos picos no difratograma é indicativo da presença de nanopartículas, que gera maior grau de amorfização ao cristal devido a presença de domínios cristalinos menores⁵⁴. No caso das nanopartículas após tratamento térmico, os picos mais afinados indicam um aumento de cristalinidade – esse tratamento pode, também, levar à formação de aglomerados.

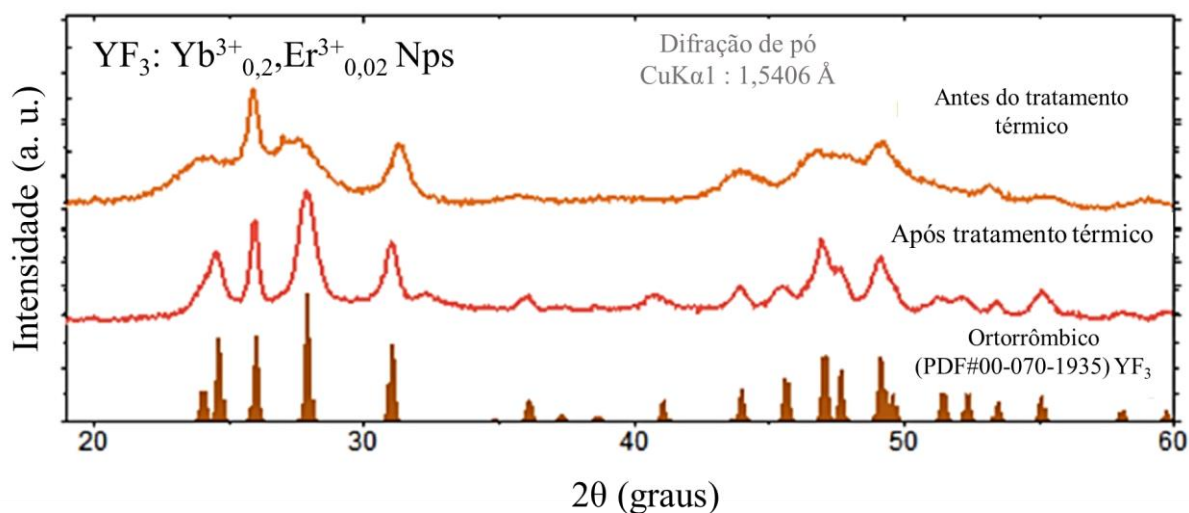


Figura 3.5: Difratograma de raio X das YFNps antes e depois de tratamento térmico e o padrão PDF #00-070-1935.

A microscopia eletrônica de varredura (Figura 3.6) foi usada para determinar formato e homogeneidade de tamanho das partículas após a síntese. Como já observado no alargamento dos picos de difração no XRD o material está em nano escala, com as partículas de tamanho médio de 130 nm. Como é possível ver pela Figura 3.6, as nanopartículas sintetizadas não são esferas, mas sim bastões alongados, pode ser devido a uma série de fatores, entre eles o método de síntese pode levar à um crescimento preferencial, pode haver também influencia da célula unitária dessa fase cristalina, que é ortorrômbica, os policristais crescem em uma direção preferencial, resultando nesse

formato alongado. Observa-se nas micrografias uma boa distribuição de tamanho (Figura 3.6) e que não houve a formação de aglomerados e agregados (figura 3.6).

O histograma de distribuição de tamanhos mostra que as nanopartículas têm largura média de 130 nm e comprimento médio de 400 nm.

Não foram feitas medidas de raio hidrodinâmico (DLS) para nenhuma das nanopartículas de fluoretos de TR (YFNps e UCNps) pois as nanopartículas dopadas com Yb^{3+} e Er^{3+} absorvem e emitem na região espectral do vermelho, impossibilitando uma medida acurada ao empregar essa técnica.

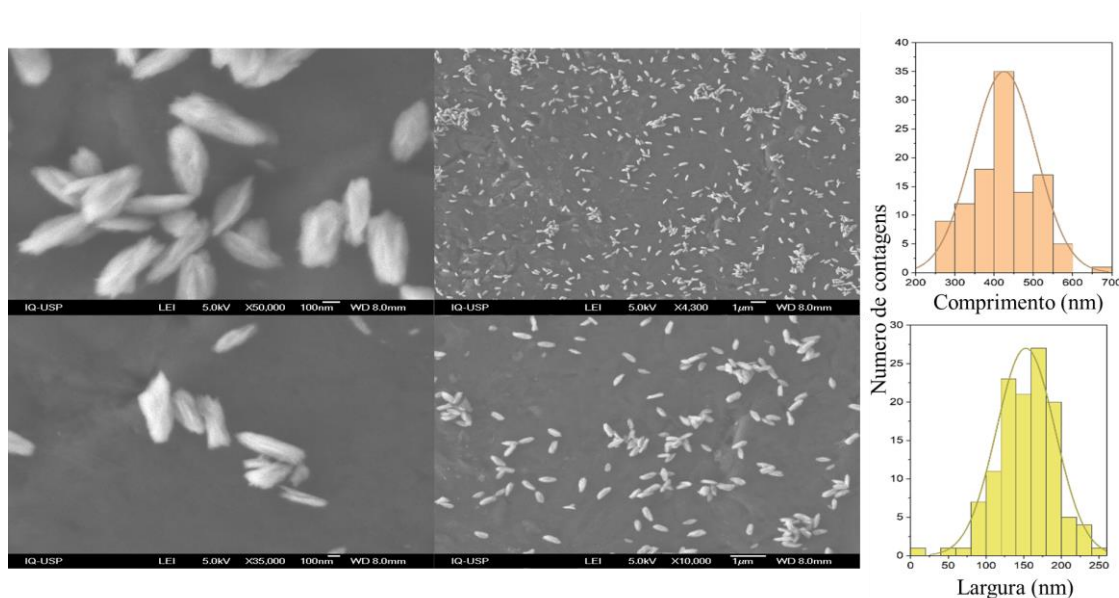


Figura 3.6: Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura das YFNps e histograma de tamanho obtido a partir das mesmas, utilizando 150 pontos.

3.2.2 Caracterização Morfológica de nanopartículas core-shell $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}@\text{YF}_3$

Posteriormente, sintetizou-se as nanopartículas core-shell que consistiam em um core de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ e um shell de YF_3 . De forma similar a descrita na seção anterior, a fim de caracterizar as nanopartículas core-shell sintetizadas realizou-se medidas de

Difração de Raios X. Comparando o perfil obtido com aqueles encontrados no banco de dados, é possível concluir que o $\text{YF}_3@YF_3$ (UCNps) foi formado, também, em fase ortorrômbica pura, indicado pela figura 3.7

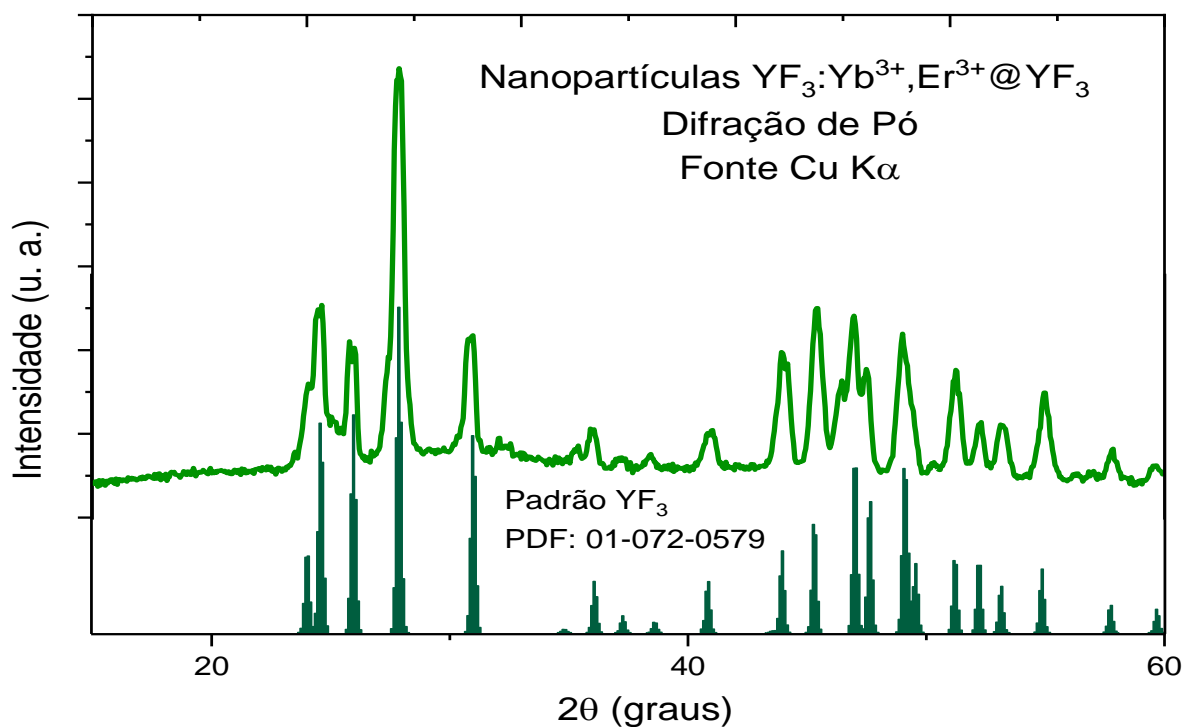


Figura 3.7: Difratoograma de Raios X das UCNps e o padrão PDF: 01-072-0579 referentes ao YF_3 Ortorrômbico.

Como é possível ver pela imagens de MEV das UCNps ($\text{YF}_3,\text{Yb},\text{Er}@YF_3$) (Figura 3.8), as partículas têm formato esférico e tem dimensão menor do que as nanopartículas $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ sintetizadas anteriormente, em torno de 100 nm. A síntese das nanopartículas *core-shell* foi otimizada a partir da síntese utilizada para as YFNps, diminuindo o tempo de reação para 4 horas durante a formação do *core*, o que gera partículas menores. A síntese otimizada de $\text{YF}_3,\text{Yb},\text{Er}@YF_3$ foi utilizada para a confecção dos filmes finos. Vemos também, uma boa dispersão, no entanto, é possível observar a formação aglomerados. Não é possível avaliar se aglomerados formaram-se durante a preparação da *amostra* para microscopia ou se, de fato, há a formação de

agregados. As UCNPs ($\text{YF}_3, \text{Yb, Er} @ \text{YF}_3$) tem tamanho médio 101 nm e desvio padrão de 20 nm: ou seja, aproximando a distribuição de tamanhos das nanopartículas para uma distribuição normal, 68% das partículas medidas a partir das imagem, obtidas de regiões aleatórias do porta amostra, estão a 1 desvio padrão da média (tem entre 73-129 nm).

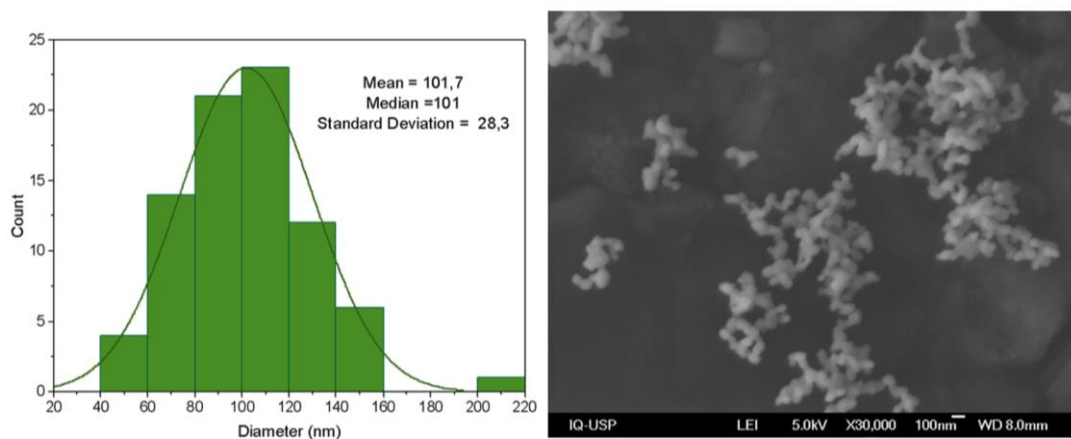


Figura 3.8: Histograma de tamanhos das UCNps feito a partir das imagens de MEV, feito com 200 pontos.

Para fins da aplicação dessas nanopartículas em filmes, análise de seu potencial Zeta foram feitas de forma a entender como a suspensão pré-filme seria estabilizada (Figura 3.9). Como esperado por se tratar de nanopartículas de fluoretos, o potencial zeta é levemente negativo, com valor de -12 mV. Esse valor se faz relevante para as discussões que serão feitas acerca da distribuição dessas partículas no filme fino, na seção 3.5.

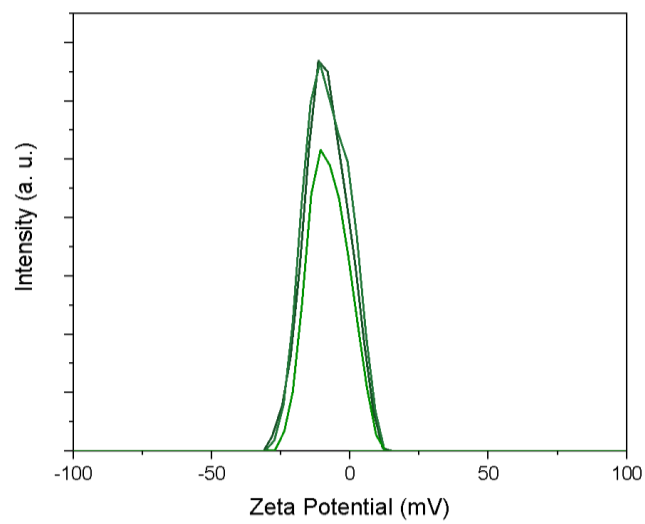


Figura 3.9: Gráfico obtido a partir de medições de potencial zeta das nanopartículas *core-shell* UCNps.

3.3. Análises Espectroscópicas de Nanopartículas de Fluoretos

3.3.1. Nanopartículas de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (YFNps)

O esperado para as partículas de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ após excitação com laser no infravermelho (980 nm) é a presença apenas das emissões características para o Er^{3+} , isso pois, em um sistema que apresenta conversão ascendente com o par Yb-Er, o íon itérbio funciona com aceptor, sendo excitado no infravermelho, e transfere energia para Er^{3+} , que, após excitado, decai ao seu estado fundamental emitindo luz (emissor). A figura 3.10 apresenta um esquema desse processo de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} na matriz. As emissões mais comuns para esse par são as transições referentes ao Érbio $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (527 nm) e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (550 nm) no verde, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (660 nm) no vermelho, todas emissões que envolvem a absorção de dois fótons. Nesse caso o nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ absorve outro fóton no infravermelho próximo, sendo excitado ao nível $^2\text{H}_{11/2}$ que depois relaxa não radiativamente para $^4\text{F}_{9/2}$, finalmente decaindo radiativamente para o $^4\text{I}_{15/2}$ resultando na emissão no vermelho em 660 nm. Alternativamente, uma vez que o íon estiver no estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$, outro fóton NIR de 980 nm pode ser absorvido e excitado ao $^2\text{H}_{9/2}$. Os íons Er^{3+} em $^2\text{H}_{9/2}$ decaem radiativamente para $^4\text{I}_{15/2}$ resultando na emissão 408 nm. Assim, pode ser visto essa emissão menos reportada na literatura ⁵⁵, na região no violeta $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (408 nm),

que envolve a absorção de três fótons. Nos mecanismos discutidos acima, o processo ETU é dominante. O esquema de transferência de energia para esse par é mostrado na figura 3.10.

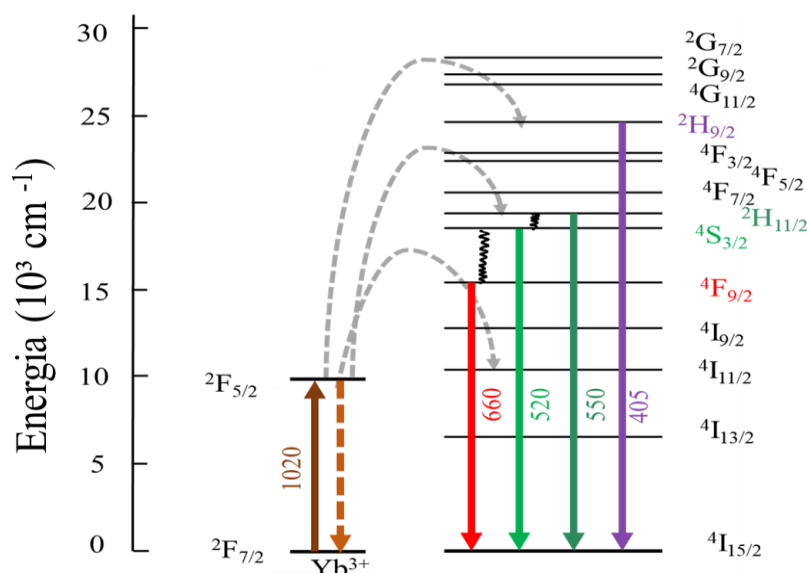


Figura 3.10: Esquema de transferência de energia entre os íons itérbio e érbio durante o processo de upconversion.

A fim de entender como a energia de fônon da matriz e ambiente químico próximo ao centro emissor influencia a relação das emissões no verde, e no vermelho) (associada a perdas de energia por fônon), as nanopartículas passaram por um tratamento térmico assistido por micro-ondas visando a retirada de água e hidroxilas da superfície. A presença de água e hidroxila na superfície das nanopartículas pode aumentar a perda por fônon, já que o estiramento O-H tem energia de 3200 cm^{-1} . Esse tratamento foi feito aquecendo as nanopartículas em pó à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos em microondas. Após o aquecimento, elas foram deixadas esfriar até alcançar a temperatura ambiente. Os resultados espectroscópicos de ambas as nanopartículas, com e sem tratamento térmico, bem como o material bulk, sintetizado por co-precipitação, também antes e depois do mesmo tratamento térmico, pode ser visto na Figura 3.11. Como esperado, as

nanopartículas antes do tratamento térmico têm emissão $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, no vermelho 1,5 vezes mais intensa do que as emissões Érbio $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, no verde. Após o aquecimento, esse perfil, muda drasticamente, agora com as emissões no verde com intensidade significativamente maior, sendo 4 vezes maior do que a emissão do vermelho, ou seja, a menor quantidade de vibrações próximo ao centro emissor, possibilita as emissões de maior energia sem que haja perda por fônon, o que também é evidenciado pela emissão no violeta $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, oriunda do processo de excitação de três fótons. Também é importante notar que, nas mesmas condições experimentais, a intensidade das emissões de conversão ascendente das nanopartículas é equivalente ao material bulk. Desse modo, nota-se que o material nanoparticulado, embora tenha área superficial muito maior, com maior energia de superfície, ainda realiza conversão ascendente de forma eficiente.

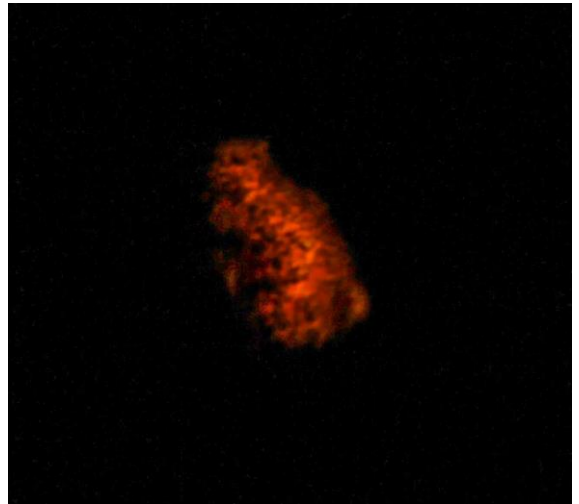
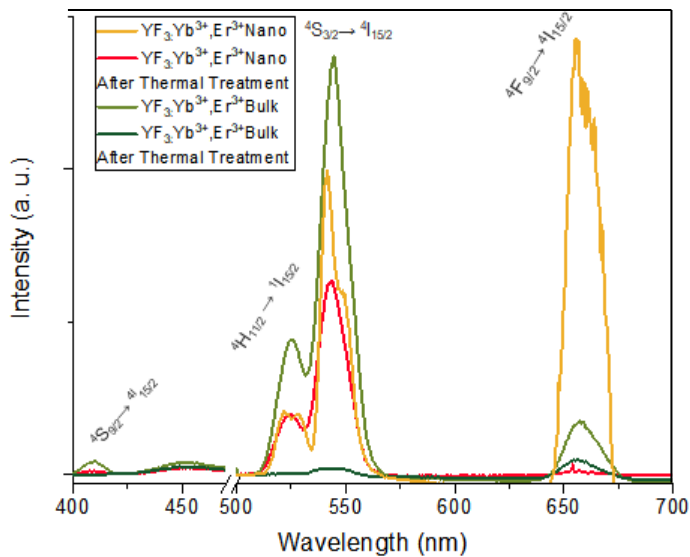


Figura 3.11: (a) Emissão das nanopartículas YF₃:Yb³⁺,Er³⁺ antes e depois do tratamento térmico e sua contraparte macro e (b) Fotografia no escuro das nanopartículas YF₃:Yb³⁺,Er³⁺ durante excitação com laser 980 nm.

A intensidade UC geralmente tem uma dependência não linear da densidade da luz de excitação ^{56,57}, como descrito na equação 1:

$$I_{UC} = KP^n \quad (1)$$

onde I_{UC} é a intensidade da emissão de upconversion, P é a potência da fonte de excitação, K é o coeficiente relacionado ao material e n é o número de fótons de excitação necessários para produzir o UC.

A relação log-log da equação 1 é muito útil para determinar os valores “ n ” para os picos de UC. No entanto, deve-se notar que os valores de “ n ” podem ser afetados pelo processo de competição entre a taxa de decaimento e a taxa de conversão ascendente nos estados intermediários, levando a valores “ n ” não-inteiros em alta densidade de excitação. Esse fenômeno é denominado efeito de saturação.

Pollnau et al, ⁵⁷ mostrou que a relação entre o número de fóton envolvidos em um mecanismo de conversão ascendente com a potência da fonte utilizada na excitação é um dos principais mecanismos da determinação de eficiência e mecanismo do fenômeno. Na Figura 3.12, encontra-se o gráfico do logaritmo da área do pico de emissão em relação ao logaritmo da potência do laser utilizada para excitar as YFNps sintetizados. Essa relação linear tem o seu coeficiente angular igual ao número de fótons envolvidos nessa emissão (equação 1).

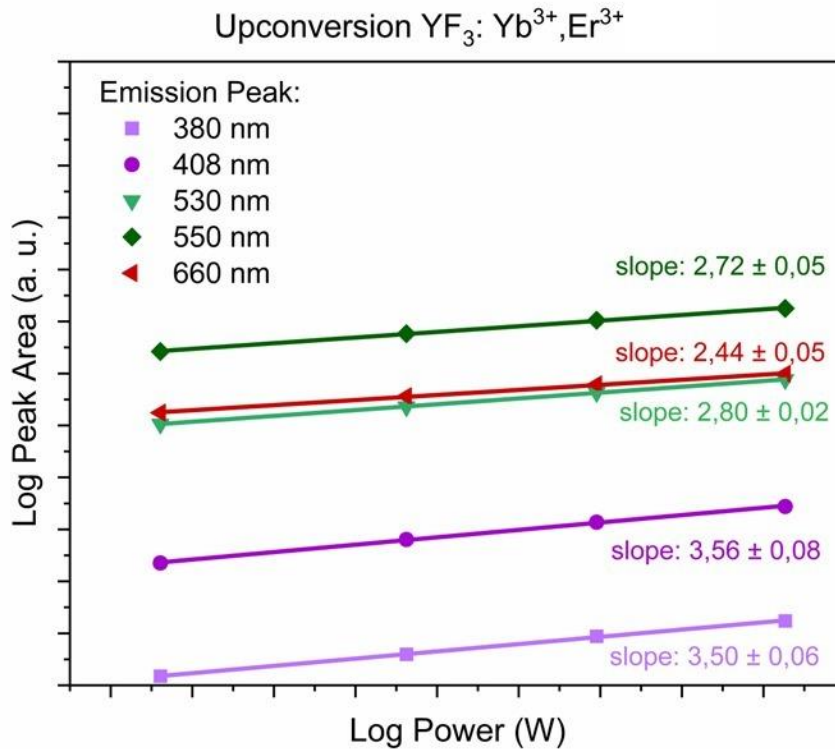


Figura 3.12: Gráfico LogP-LogI das emissões encontradas para as nanopartículas YF₃:Yb³⁺,Er³⁺ sem tratamento termico.

Para as nanopartículas de YF₃: Yb³⁺,Er³⁺, o valor encontrado para as emissões no verde (522 e 550 nm) foi de $n = 2,7$ e $n=2,8$, respectivamente. O coeficiente angular próximo a quase três mostra que apesar de ser um fenômeno majoritariamente de dois fótons, deve ocorrer perda por fônons, o que está dentro do esperado para materiais nanoparticulados sem casca. Para o vermelho (660 nm), o valor $n = 2,4$, pode ser explicado por um mecanismo onde há perda de energia de maneira não radiativa no estado $^4F_{7/2}$ do Er³⁺ ao $^4F_{9/2}$ antes de decair. (Figura 3.10). Esse mecanismo já foi reportado para outros sistemas contendo Yb³⁺ e Er³⁺.⁵⁸

Há também uma emissão significativa no violeta (408 nm), o seu aparecimento demonstra a baixa energia de fônons da matriz, mesmo quando rodeadas de osciladores O-H. O valor $n=2,61$ para essa emissão mostra um processo de três fótons.

3.3.2. Nanopartículas core-shell YF₃:Yb,Er@YF₃

Em posse de todos os resultados anteriores, as nanopartículas *core-shell* otimizadas foram sintetizadas e caracterizadas. Seu espectro de conversão ascendente pode ser visto na Figura 3.13. No espectro de UC das nanopartículas *core-shell* observa-se emissões características das transições do Er³⁺: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (522 nm) e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm), ambas na região do verde, e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (660 nm) na região do vermelho; emissões atribuídas ao mecanismo de dois fótons. Observa-se, também, a transição $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (408 nm) relativas ao pico encontrado no violeta referente a emissão de três fótons. Por fim, é possível observar também emissões relevantes no UV, atribuídas às transições $^4G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^2D_{5/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (264 nm), $^4G_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (278 nm), $^2K_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (303 nm), $^2P_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (313 nm), $^2G_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (335 nm), $^2G_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (360 nm), $^2G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (380 nm), todas de quatro fótons e $^4D_{1/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (220 nm), $^4D_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (240 nm) de 5 fótons.

As partículas *core-shell* apresentam emissão no verde mais intensa do que no vermelho, contrastando com as nanopartículas YF₃, que têm sua emissão de maior intensidade no vermelho. Isso indica que o caroço da partícula e, portanto, o centro emissor, foi blindado de perdas não radiativas vibrônicas por meio da adição da barreira protetora da casca. Já a presença das emissões de alta energia no violeta e ultravioleta são forte indícios da baixíssima energia de fônon e do sucesso da blindagem dos íons Er³⁺ da superfície da nanopartícula. Essas emissões no UV são pouco reportadas na literatura, com a exceção do trabalho descrito por Zheng, K. *et al*⁵⁹, que observam emissões do NaYF₄:Yb,Er nanoparticulado na região do UV, as emissões encontradas pelos autores são de baixa intensidade relativa (em comparações as demais do mesmo espectro). Isso é esperado dado o mecanismo de conversão ascendente, onde três ou quatro fótons absorvidos para gerar um único fóton na região no UV, uma eficiência

inerente de 25% a 20%. Esse cenário ideal conta com a situação em que todos os fótons absorvidos são somadas para gerar emissão no UV, na realidade, emissões na região do verde e vermelho são muito mais prováveis e o real rendimento de emissões na região do UV é muito menor.

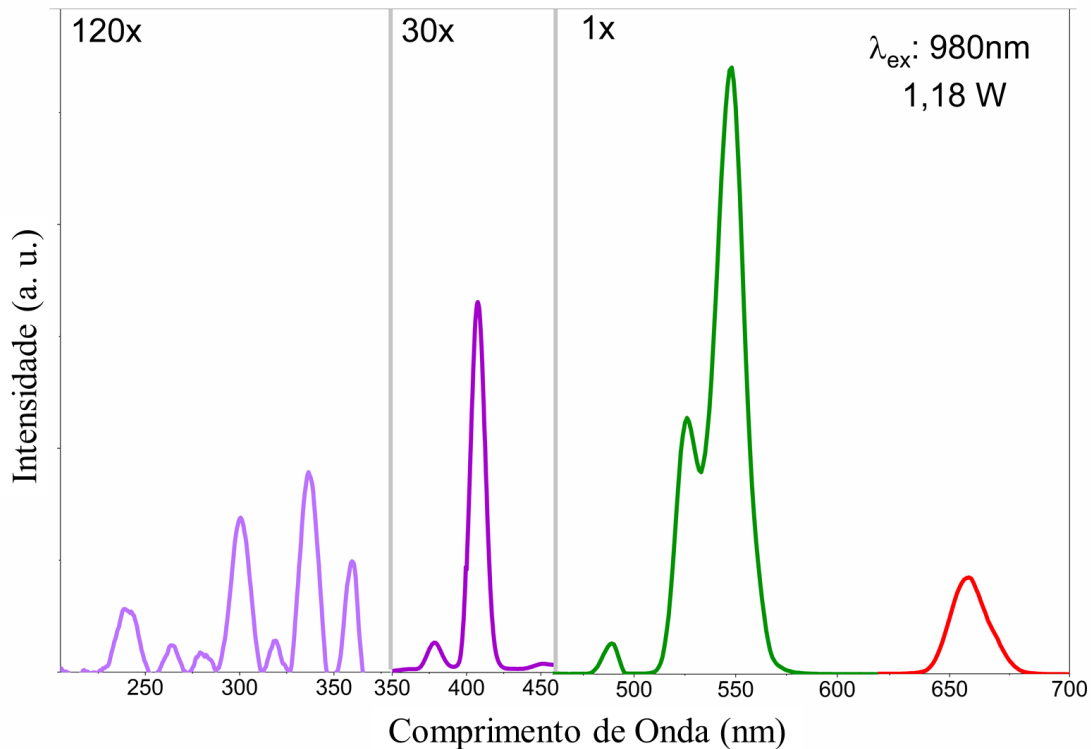


Figura 3.13: Emissão das nanopartículas YF₃:Yb³⁺,Er³@YF₃ após excitação com laser de 980 nm.

Para o sistema *core-shell* também foi feita a análise de logaritmo da área do pico de emissão em relação ao logaritmo da potência do laser utilizada para excitar o material (Figura 3.14). É possível notar que todos os valores de n (slope) são similares aos da partícula sem casca. Nota-se que para as emissões no verde e vermelho, tem-se processos de dois fótons, enquanto para a emissão no violeta, existe um processo de três fótons. Esses valores estão em concordância com outros materiais de alta performance na literatura.⁶⁰ No entanto, a emissão no vermelho aparece com n= 2,4, o que pode ser

indício de perdas radiativas, não por causa de fônon, mas devido a relaxação cruzada entre Er^{3+} próximos. ⁶¹

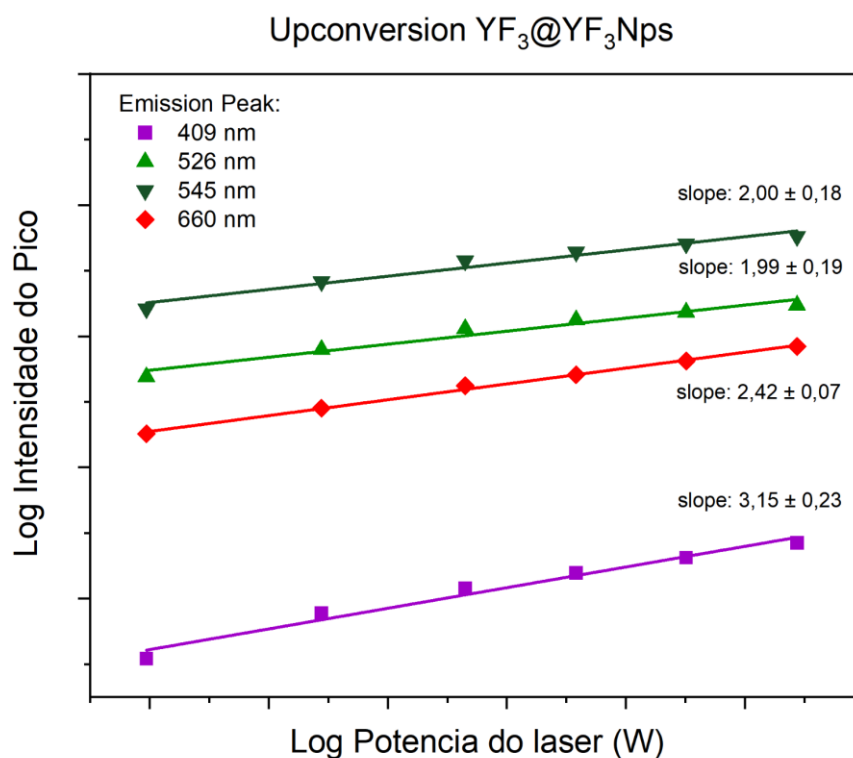


Figura 3.14: Gráfico de Log da potência da fonte excitação versus o log da intensidade do pico.

No entanto, para UCNps caracterizados nesse trabalho, observa-se conversões ascendentes com emissão na região do UV que, apesar de possuírem baixa intensidade de emissão em comparação a outras do mesmo espectro, estão na ordem de grandeza de 10^3 acima do background. Essas emissões têm intensidade apreciável, principalmente sob a ótica de conversão ascendente, onde emissões de 4 e 5 fótons tem eficiência inerente abaixo de 25% (4 fótons) e 20% (5 fótons). Para confirmar esses processos, mediu-se a relação LogP-LogI dessas transições (Figura 3.14). Nota-se que, em sua grande maioria apresentam valores que se aproximam de 3 ou 4. Porém, como se trata

de emissões com menor intensidade, a precisão dessas medidas é menor, o que pode explicar alguns valores próximos a 2.

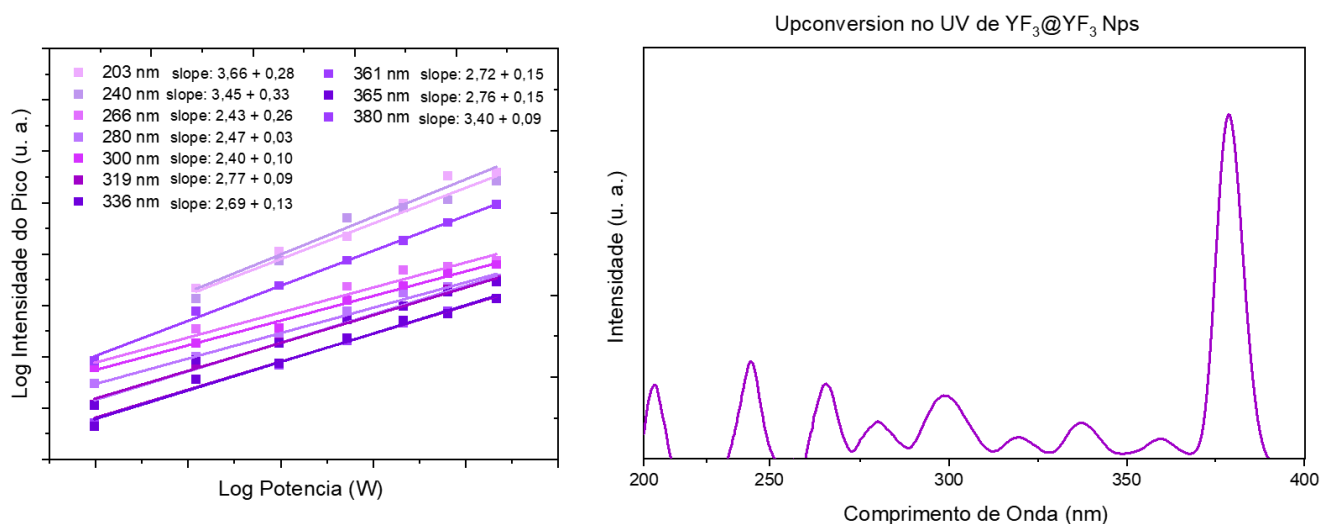


Figura 3.14: Gráfico de UCL das UCNps na região do UV e LogP-LogI de cada uma das emissões encontradas.

Os mecanismos, transições e número de fótons envolvidos estão resumidos na tabela abaixo (tabela 2).

Tabela 2: Emissões das UCNps encontradas na região UV, suas atribuições e número de fótons envolvidos teóricos e experimentais.

Comprimento de onda (nm)	Número de Onda (cm ⁻¹)	Slope encontrado	Número de fótons esperados	Transição
220	45455	3,7	5	⁴ D _{1/2} → ⁴ I _{15/2}
240	41667	3,5	5	⁴ D _{3/2} → ⁴ I _{15/2}
264	37879	2,4	4	² D _{5/2} → ⁴ I _{15/2}
278	35971	2,5	4	⁴ G _{7/2} → ⁴ I _{15/2}

303	33003	2,4	4	${}^2K_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 2
315	31746	2,8	4	${}^2P_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
335	29762	2,6	4	${}^2G_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
360	27778	3,0	4	${}^2G_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
380	26316	3,5	4	${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ 2

Com base no espectro completo foi possível obter um diagrama de cromaticidade das nanopartículas *core-shell* que pode ser visto na figura 3.15a, e uma foto tirada no escuro e sob excitação de um laser 980 nm com potência de 0,1W (figura 3.15b).

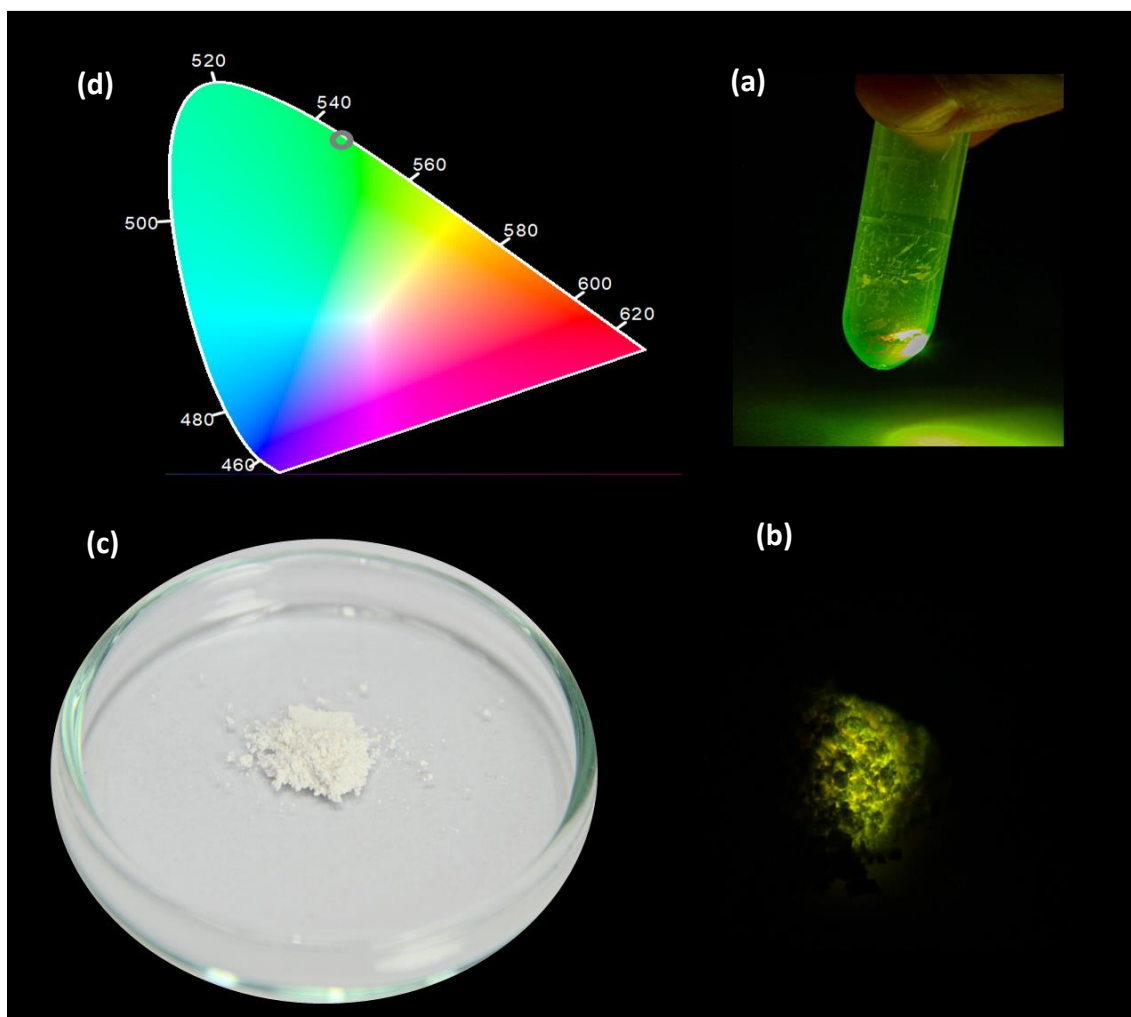


Figura 3.15: (a) diagrama de cromaticidade das UCNps baseado em seu espectro de upconversion (b) foto tirada no escuro das UCNps dentro de um ependorff excitado com laser 980 nm 0,1 W, (c) foto das UCNps na luz branca e (d) foto do pó quando irradiado com laser 980 nm 0,1W.

3.4. Caracterização morfológica e estrutural dos Filmes Finos

Após o processo de *drop-casting* os filmes conseguem ser removidos do substrato de silicone e aplicados em outros substratos, isso ocorre pois os filmes de HPMC são hidrofílicos e entumecem quando em contato com água, podendo ser

aplicados posteriormente em outros substratos, principalmente a base de silício. Além disso, os filmes são translúcidos e tem dimensão de 50 um de espessura, mesmo após a adição das nanopartículas. O trabalho de Fritzen *et al.* ⁴⁹ mostra resultados similares para a mesma metodologia, no entanto, é possível ver o aumento da espessura com a saturação de partículas da matriz de HPMC. Uma foto do filme pode ser vista na Figura 3.16.

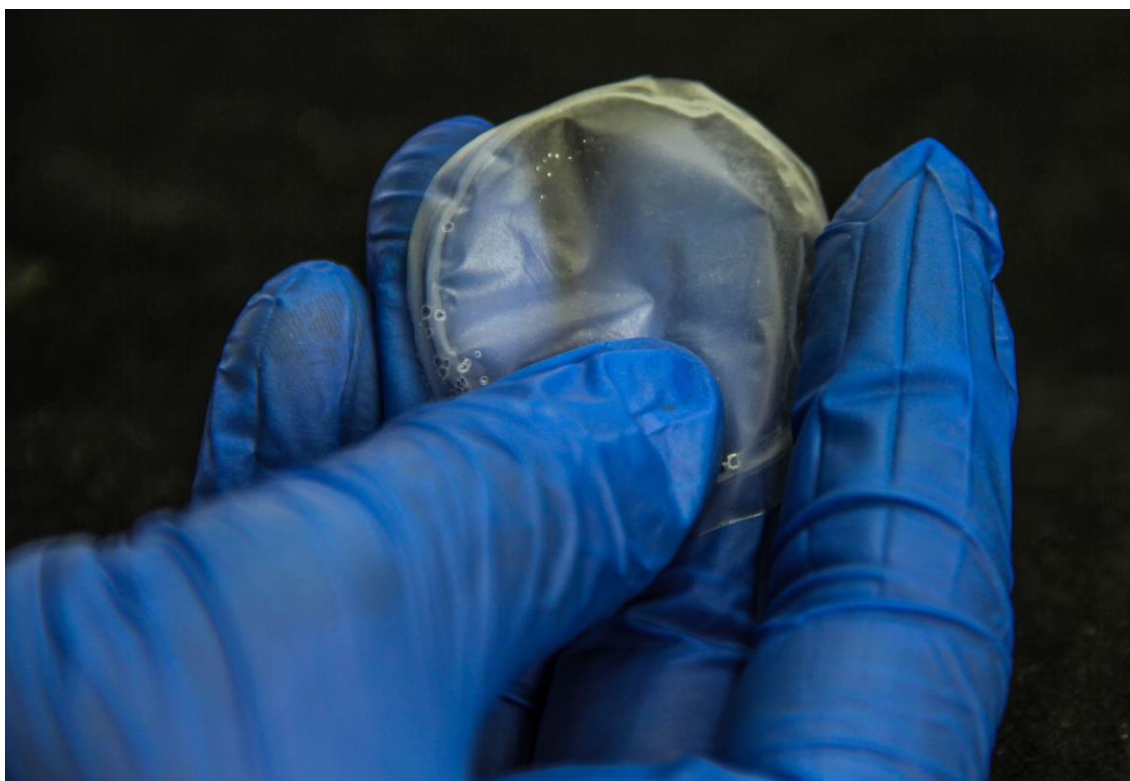


Figura 3.16: Fotografia de um filme de HPMC com 5 mg de $YF_3@YF_3$.

De acordo com Ghadermazi, R. *et al* ⁶², uma solução pura de HPMC tem uma carga negativa e sua faixa de potencial zeta é de -2,14 a -3,4 mV. Nanopartículas com potencial zeta entre -10 e +10 mV são consideradas aproximadamente neutras, enquanto nanopartículas com potencial zeta maior que +30 mV ou menor que -30 mV são consideradas fortemente catiônicas e fortemente aniônicas, respectivamente. Assim, as UCNps com valor de -12 mV, são moderadamente aniônicas e o HPMC é considerado

neutro. ⁶³ Essas constatações são importantes para elucidar a estabilidade da solução coloidal pré-filme e como isso reflete na organização do filme depois de formado. As imagens de MEV (Figura 3.17) mostram que sem a presença de nanopartículas (Figura 3.17a), os filmes finos de HPMC apresentam alguma rugosidade, mas são consideravelmente mais lisos do que aqueles com nanopartículas (Figura 3.17b). A presença das nanopartículas de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^3@ \text{YF}_3$ juntamente com as nanopartículas de Au, leva a acumulação de Nps em poros de aproximadamente 5 micrômetros. Nota-se ainda o aumento da rugosidade em todo o filme, demonstrando boa dispersão das partículas no mesmo.

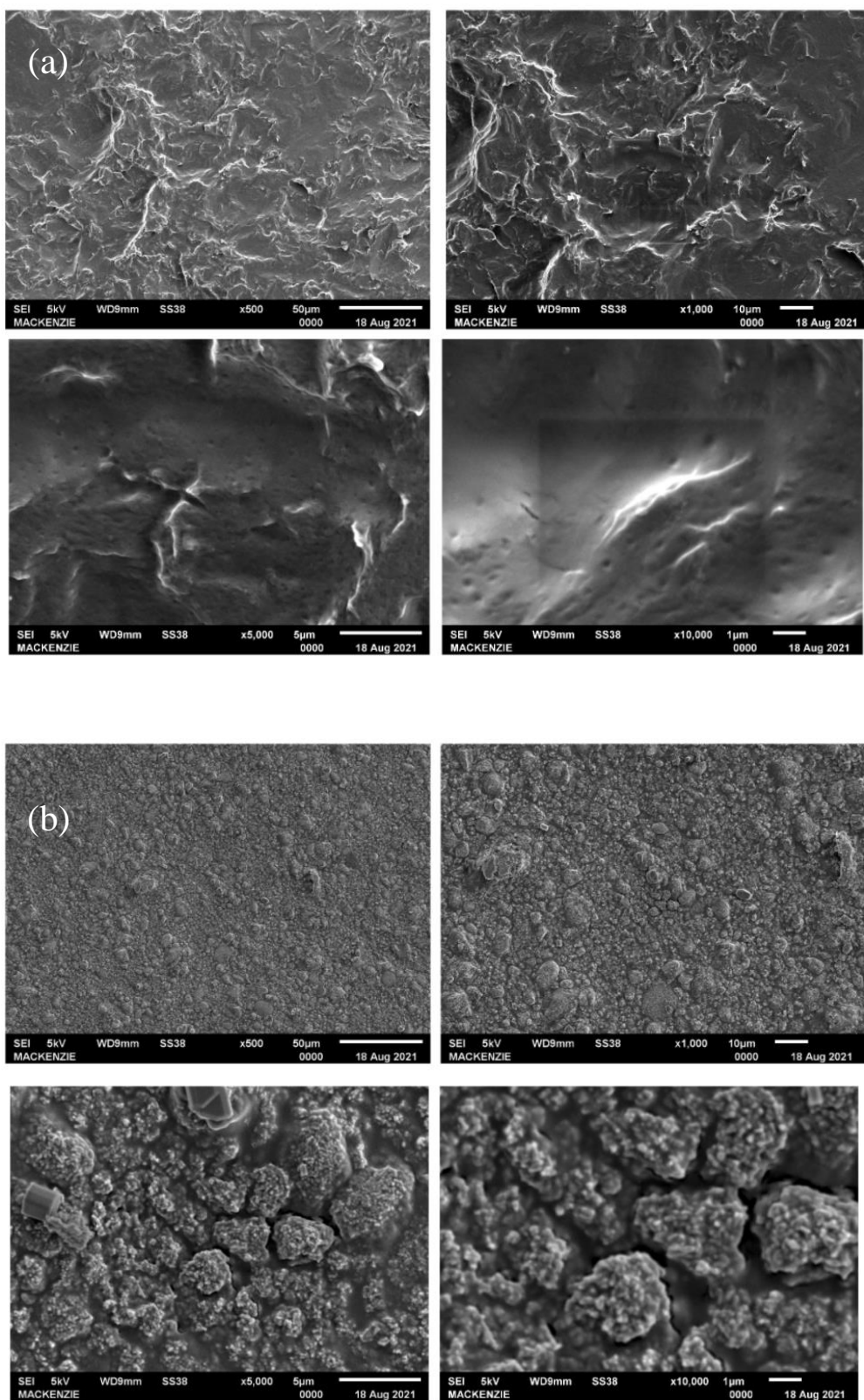


Figura 3.17: (a) Imagens de microscopia de Varredura do Filme de HPMC sem nanopartículas e (b) do Filme de HPMC/ $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^3@ \text{YF}_3$ 5 mg Au 200 μL .

Essa boa dispersão pode ser explicada pela boa dispersibilidade das nanopartículas na solução de HPMC. Nessas soluções coloidais de HPMC contendo as nanopartículas de fluoretos, a estabilidade da suspensão não pode ser atribuída somente a pequena carga negativa das UCNps, mas sim uma provável contribuição da viscosidade do polímero em solução, que atrasa a formação de aglomerados, bem como possíveis ligações de hidrogênio (H-F) entre as terminações do polímero e o flúor na superfície da nanopartícula. É provável, então, que as Nps fiquem bem suspensas na solução pré-filme e, conforme essa seca, as mesmas fiquem agregadas em poros, onde há maior concentração de água. Já para as AuNps, a estabilização da suspensão se dá principalmente por eletrostática já que AuNps de aproximadamente 20 nm tem potencial zeta de -43 mV ⁶⁴. Com isso seria esperada uma dispersão mais homogênea das AuNps frente as UCNp nos filmes de HPMC.

Uma análise de EDS também foi feita de forma a confirmar em pontos distintos se ambas as Nps estavam presentes e é apresentado na Figura 3.18. Nela é possível ver as emissões de raios X correspondentes às linhas $M\alpha_1$ (2,122 keV) do ouro e $L\alpha_{1-2}$ (1,920 e 1,922 keV) e $L\beta$ (1,995 keV) do ítrio em diversos pontos dos filmes.

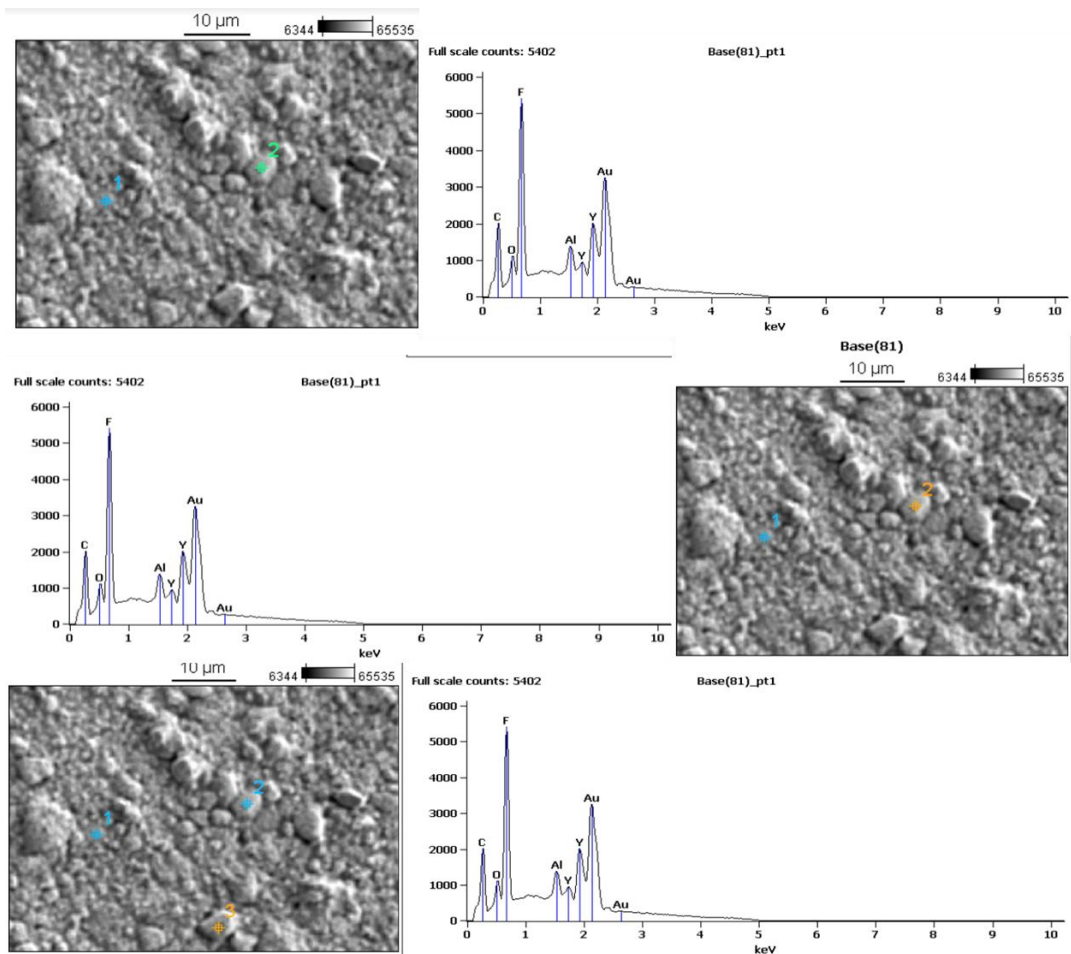


Figura 3.18: Imagens de MEV com EDS do filme de HPMC/ $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^3@ \text{YF}_3$ 5 mg e Au 200 microlitros.

Para uma maior precisão na localização das nanopartículas de ouro nos filmes com nanopartículas com *upconversion*, utilizou-se a técnica de mapeamento de fluorescência de raios x com nano foco na linha Carnaúba do Sirius. O foco do feixe síncrotron nessas medidas foi de 500 x 200 nm e cada pixel da imagem corresponde a uma região de 200 nm. As imagens obtidas para duas regiões diferentes do filme estão apresentadas na Figura 3.19. Para o mapeamento utilizou-se uma energia de raios X de 13657 eV, acima das bordas dos elementos Au, Yb e Er e mediu-se os espectros de fluorescência de cada pixel. Cada imagem é formada pela intensidade da emissão das linhas $L\alpha$ de fluorescência de raios X correspondente a cada elemento (Au: 9,713 keV,

Yb: 7,415 keV e Er: 6,948 keV). As imagens formadas analisando a fluorescência dos dopantes comprovam a formação de aglomerados de 5 μm (figura X) que foram também observados no MEV, indicando a acumulação das partículas nos poros do HPMC. No entanto ainda é possível observar uma boa dispersão do sinal de Yb e Er por todo o resto da imagem. Como cada pixel mede 200 nm, o que é muito maior que as nanopartículas, esse resultado indica que em boa parte do filme as nanopartículas de $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ não estão aglomeradas.

Porém diferente do que seria esperado, quando se analisa a imagem relativa ao sinal de fluorescência de raios X do Au, nota-se que o sinal não está homogeneamente disperso e o ouro se concentra na mesma região que as UCNPs. Esse resultado inesperado mostra que apesar das nanopartículas de Au serem consideradas ácidos moles de Pearson, elas interagem preferencialmente com as nanopartículas de fluoreto, uma base mais dura o que as terminações carbonílicas do filme de celulose.⁶⁵ Uma possível explicação é a interação entre os citratos superficiais das AuNPs com os cátions terras raras superficiais das UCNPs, o que levaria a essa proximidade.

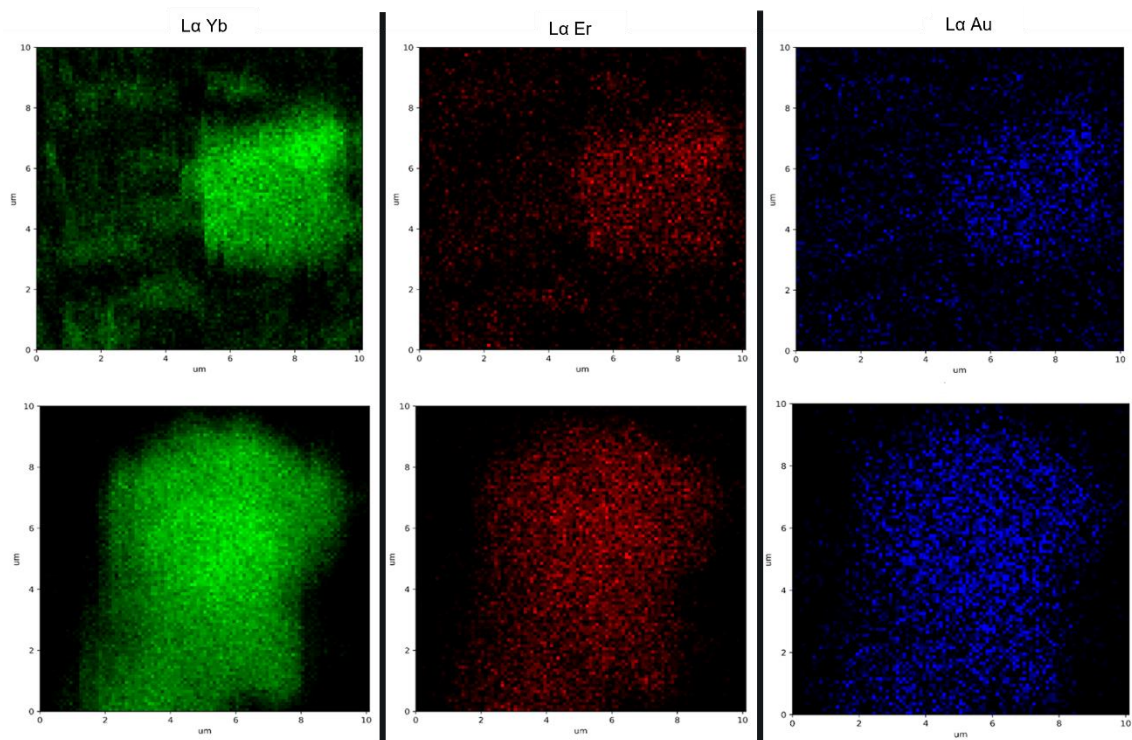


Figura 3.19: Imagens formadas a partir dos dados de nanomapeamento de fluorescência de raios X feito por luz síncroton.

Para confirmar a proximidade do sinal de ouro com o sinal dos terras raras, foi feito um tratamento estatístico utilizando o software image J,⁶⁶ de forma a sobrepor as imagens obtidas e relacionar a intensidade de sinal da fluorescência de cada pixel da imagem. Essa posição é obtida a partir de coordenadas calculadas tendo as figuras apresentadas como base. Para a análise estatística foi escolhida a imagem de fluorescência de raios x do érbio, já que esse era o dopante de menor concentração. Essa escolha foi feita de forma a diminuir a incidência de falsos positivos de correlação de posição, uma vez que o Yb está em maior concentração e, portanto, têm maior probabilidade de estar em qualquer pixel da imagem. Os dados de Er e Au foram sobrepostos (Figura 3.20) os pontos brancos indicam os locais de sobreposição de pixels de maior intensidade desses dois elementos. Uma correlação positiva de 0,97 foi obtida

significando que há uma relação forte e positiva entre a posição das AuNps e YFNps no filme de HPMC.

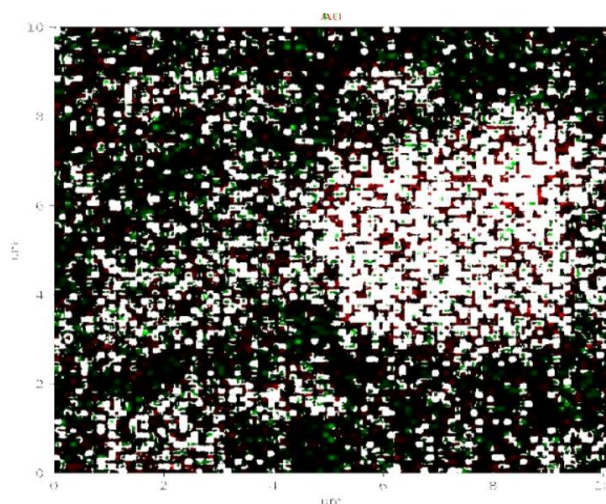


Figura 3.20: Imagem gerada pela sobreposição de dados da figura 3.19.

3.5. Estudo da luminescência por conversão ascendente intensificada por ressonância plasmônica de superfície.

Os principais efeitos desejáveis dos plasmons das nanopartículas metálicas são um aumento local na densidade de energia e um possível aumento local da taxa de radiação da emissão de UC. Na maioria dos casos, o aumento da intensidade de absorção de fótons é alcançado por meio de uma ressonância de plasmon no comprimento de onda de excitação, normalmente no infravermelho. Nos casos onde a ressonância do plasmon se alinha com o comprimento de onda de emissão de UC, é possível que haja um aumento de UC, isso ocorre devido à transferência de energia do plasmon para o íon lantanídeo, aumentando a população do estado excitado.^{32,67-69} A frequência de ressonância depende da forma e tamanho do MNP, bem como do material MNP e do ambiente dielétrico circundante²⁶. Há também a possibilidade do campo magnético gerado pelas MNP ajude a solucionar a limitação de absorção de luz encontrada, principalmente quando o íon aceptor é um lantanídeo e a proibição das

transições f-f causa uma baixa absorvidade molar. Para que todos esses efeitos ocorram, no entanto, é necessária uma proximidade física entre a partícula geradora de campo eletromagnético local e as UCNps. Essa relação entre o campo eletromagnético gerado pelas SPR Nps e sentido pelas UCNps tem intensidade relativa a r^2 , ou seja, a relação ótima para que o PEUC ocorra é inversamente proporcional a distância entre as partículas ao quadrado.²⁷

Alguns estudos de fluoretos que apresentam UC e shells de metais de transição em nano escala que apresentam SPR, já foi feito e reportado na literatura, assim como a colocação de uma camada fina de UCNps em cima de redes nano-arranjadas de ouro, de forma a observar o efeito de PEUC. Para esse estudo, exploramos compósitos a base de HPMC de forma a estabelecer uma distância maior entre as UCNps e as SPR Nps, ambas presentes, mas não ligadas, no filme polimérico. Esse estudo foi assim desenhado de forma a não necessitar de meio aquoso ou líquido para a suspensão de ambas as partículas, o que essencialmente diminuiria a intensidade de emissão de UC, mas ainda garantir graus de liberdade para ambas as partículas, permitindo que o SPR ocorra em alguma liberdade.

3.5.1. Efeitos de intensificação do upconversion das $YF_3:Yb,Er$ sem casca

Primeiro, o núcleo composto por $YF_3:Yb,Er$ foi colocado em filmes de HPMC de forma a entender como a interação com a ressonância plasmônica de superfície e a matriz polimérica se daria antes da formação do *shell*. Os resultados espectroscópicos encontram-se na Figura 3.21. Filmes com concentrações distintas de nanopartículas de fluoreto por cm^2 foram sintetizados (1, 5 e 10 mg/m^2) com e sem a adição de 200 μL da suspensão de nanopartículas de ouro.

A Figura 3.21 mostra a variação na intensidade do fenômeno de UC de acordo na presença das AuNps. Há, em todos os casos, um aumento considerável na intensidade de todas as emissões. Além disso, existe uma proporção ótima entre nanopartículas de fluoreto e nanopartículas de ouro onde esse aumento chega a 100 vezes no caso de 5 mg de YFNPs com ouro. Vale notar o aumento mais significativo da emissão no vermelho. A figura 3.21 mostra um aumento de intensidade com o aumento da concentração de YFNPs, o que é esperado. A figura 3.21 mostra, no entanto, que o aumento de intensidade em função da adição de nanopartículas de ouro não é linear, a intensidade aumenta até o material com 5 mg de YFNPs (proporção 8:1). Para essa concentração, a presença de Au aumenta em até 100x a intensidade da emissão de upconversion. Esse aumento foi confirmado através da integração área dos picos. Sabe-se que a comparação da intensidade de emissão de sólidos não é direta, porém todos os espectros foram registrados no mesmo dia, com mesmas fendas, mesma potência de laser e mesma posição e quantidade de amostra, para uma precisão maior.

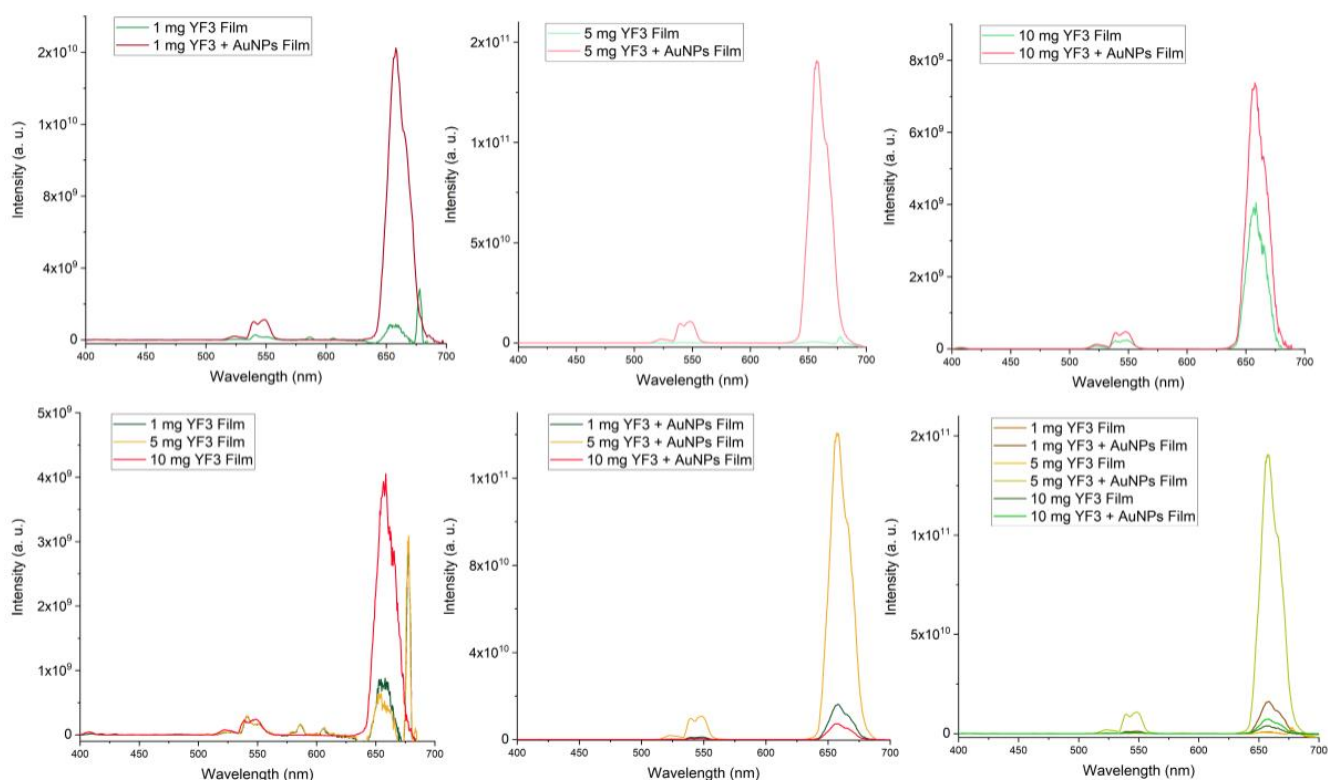


Figura 3.21: Emissões por Conversão Ascendente dos filmes, com diferentes quantidades de YF₃ e 2,5 μmol de AuNps, nas proporções 41:1, 8:1, 4:1.

Já no caso da adição de nanopartículas de Ag, não ocorreu um efeito de intensificação da luminescência. Os espectros de emissão do filme com e sem prata (Figura 3.22), mostram intensidades muito similares após a adição da prata. Isso indica que ou não existe intensificação da emissão pela RPS das AgNps, ou essa intensificação é suprimida por algum decaimento não-radiativo que é aumentado pela presença dessas nanopartículas. Um dos pontos pode ser o aumento da temperatura pela interação das AgNps com o laser, como será mais discutido na próxima seção.

Upconversion filmes de HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺
com e sem Ag

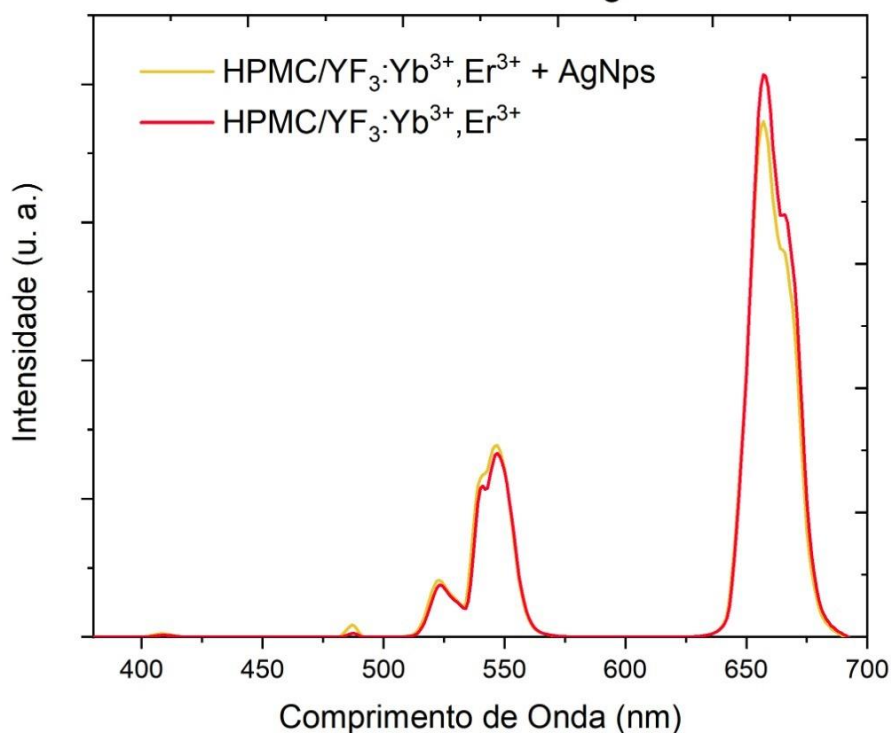


Figura 3.22: Emissão dos compósitos HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺ e HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺ + AgNps

3.5.2. O efeito da intensificação da intensidade da conversão ascendente nos filmes HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺@YF₃ com nanopartículas metálicas

Após o teste com os filmes de HPMC/YF₃, os filmes com as nanopartículas casca-caroco e nanopartículas metálicas foram confeccionadas utilizando a mesma metodologia. A Figura 3.23 mostra as fotografias dos filmes na luz branca e no escuro sob excitação de um laser de 980 nm e 0,1W de potência. Ainda que a presença de metais no filme não altere sua cor na luz branca (foto não exibida), sob a irradiação com laser há uma mudança perceptível de cor. Na presença de nanopartículas de ouro a luz emitida é verde como mostra a figura 3.23b, na presença da prata a luz emitida é

amarela (Figura 3.23c) e sem nanopartículas de metais de transição a luz emitida é menos intensa e de cor verde-amarelada (Figura 3.23d).

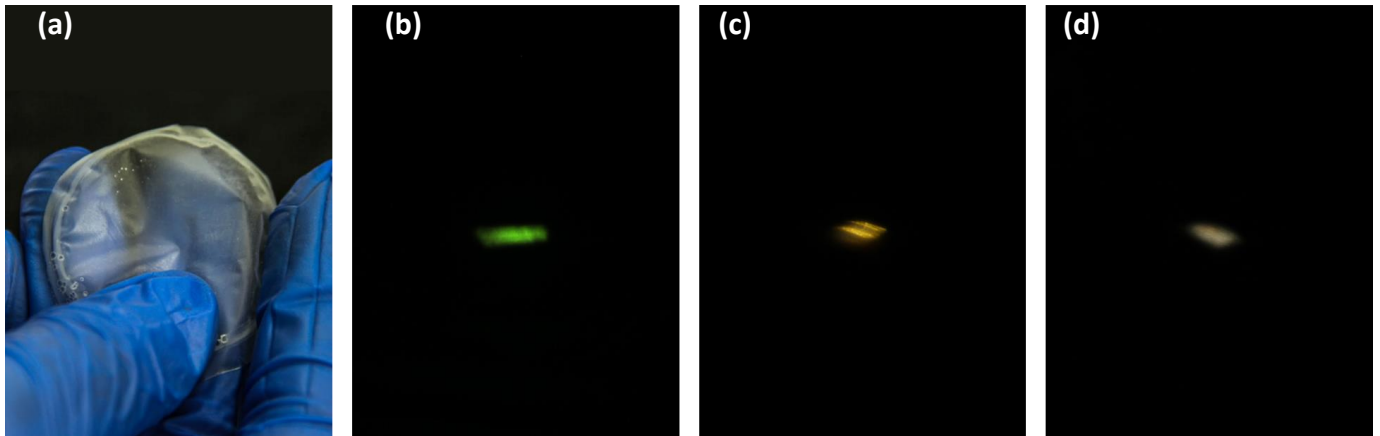


Figura 3.23: Fotografia na luz branca do filme HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺@YF₃, e no escuro com excitação do laser 980 nm (b) com ouro, (c) com prata e (d) sem nanopartículas metálicas.

Os espectros de emissão dos três filmes com e sem nanopartículas metálicas bem como o espectro de uma placa comercial de cerâmica de NaYF₄ utilizada na detecção de lasers 980 nm são exibidos na figura 3.24. Todos os espectros foram medidos sob as mesmas condições.

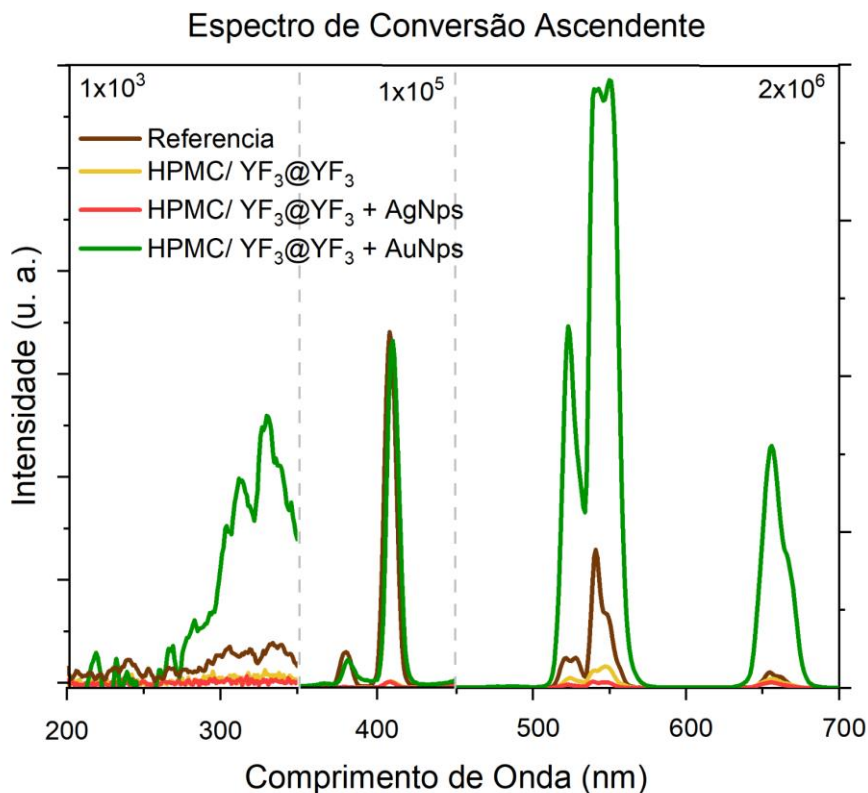


Figura 3.24: Emissões por Conversão Ascendente dos Compósitos com 5mg de HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺@YF₃ e compósito análogo com AuNps e AgNps.

Similar ao que foi visto com os compósitos com as YFNps, há um aumento considerável de intensidade de emissão para todos os picos do espectro no caso dos compósitos com ouro. O grau de intensificação é diferente para cada transição, indicando que a RPS intensifica algumas transições de maneira preferencial. Os valores da intensificação por ouro podem ser observados na tabela 3. Vale ressaltar que ainda que o filme de HPMC absorva luz na região do UV entre 200 a 290 nm, as emissões das transições com absorção de 4 e 5 fótons são observadas e intensificadas pelo do ouro (Figura 3.25).

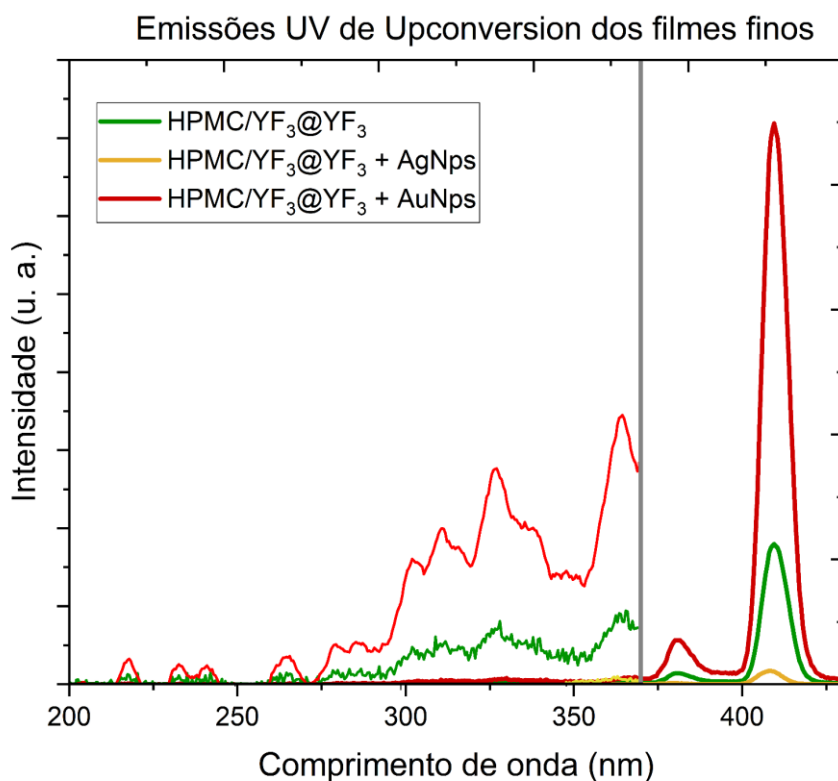


Figura 3.25: Emissão na região UV dos compósitos HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺@YF₃, HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺@YF₃ + AuNps e HPMC/YF₃:Yb³⁺,Er³⁺@YF₃ + AgNps.

O estudo de Sun *et al.* mostra o efeito de PEUC em superfícies com deposição de ouro em padrões distintos. Segundo os autores enquanto a geração de plasmons de superfície nesses substratos padronizados resultou em melhoria simultânea da absorção de radiação infravermelha (em íons de itérbio dominantes), usando acoplamento de Coulomb, e taxas de transferência de energia aprimoradas entre o dopante de érbio e íons de itérbio, houve também um aumento em processos de termalização.⁷⁰ Processo similares foram reportados no caso de sistemas *core-shell* onde o core era composto por materiais com conversão ascendente e o *shell* era ouro.

No caso dos compósitos reportados nesse trabalho, efeitos de termalização gerados pelos plasmon de superfície são menos importantes para o efeito de upconversion pois

as partículas estão separadas e dispersas e uma rede polimérica assim, há menos perdas não radiativas uma vez que os processos de termalização são dissipados pela rede polimérica, diminuindo assim, seu impacto nas UCNps.

O efeito da temperatura pode ser melhor compreendido pelas diferentes intensificações de luminescência para as diferentes transições (tabela 3). As transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (550 nm) e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (522 nm) na região do verde são acopladas termicamente ⁷¹⁾ onde a intensidade da transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em relação à transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ aumenta com o aumento de temperatura. Nota-se que essa transição em 522 nm é mais intensificada pelo ouro em comparação com a transição em 550 nm, indicando que deve ocorrer um aumento de temperatura local. Por fim, nota-se que a transição no UV para o ouro foi intensificada em grande proporção, o que pode indicar uma transição assistida por fônon (visto que no composto de prata foi a única que não sofreu supressão). Para um estudo mais aprofundado da termalização, serão feitos, no futuro, estudos de nanotermometria dos compósitos em colaboração com o Prof. Luís Dias Carlos da Universidade de Aveiro.

Os efeitos de intensificação de luminescência, no entanto, não foram observados para os compósitos contendo AgNps, nem na região de ressonância com a RPS, como mostra a Figura 3.25, onde são comparadas as emissões na região do UV dos três tipos de filme. O que ocorre é uma perda significativa de intensidade. Isso é, provavelmente, devido ao efeito de perdas de população do estado excitado do íon lantanídeo na forma de energia para o plasmon, essencialmente o efeito inverso ao de PEUC, modelado teoricamente por Carreiro Neto *et al.* ⁶⁹

Tabela 3: Aumento relativo da intensidade de emissão de conversão ascendente nos compósitos com ouro e prata

Transição (comprimento de onda)	$\frac{(\text{Área do pico com ouro})}{(\text{Área do pico sem ouro})}$	$\frac{(\text{Área do pico com prata})}{(\text{Área do pico sem prata})}$
${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (660 nm)	26,1	0,6
${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (550 nm)	27,3	0,3
${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (522 nm)	30,9	0,3
${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (408 nm)	61,4	1,0

Capítulo 4 : Conclusões e Perspectivas

Nanopartículas de $\text{YF}_3:\text{Yb,Er}$ com boa dispersão de tamanho da faixa de 130 nm foram sintetizadas com fase ortorrômbica pura por meio de uma rota úmida. Essa síntese foi utilizada para obter nanopartículas *core-shell* de $\text{YF}_3, \text{Yb, Er@YF}_3$, também em fase ortorrômbica pura e com boa dispersão de tamanho da faixa de 100 nm. Ambas as nanopartículas apresentaram *upconversion* na região no visível e de alta intensidade após excitação com uma fonte coerente em 980 nm.

Ambas as nanopartículas sintetizadas foram, podem ser empregadas na confecção de compósitos a base de HPMC. Essa dissertação mostrou que esses filmes finos podem ser confeccionados em rota aquosa, utilizando método *drop-casting* levando à formação de filmes contínuos, translúcidos e finos.

Estudos de fluorescência de raios X mostram que as nanopartículas de ouro possuem maior afinidade pelas nanopartículas de YF_3 do que com o filme de celulose, contrariando o que seria esperado pela teoria de Pearson de ácidos e bases duros e moles, no entanto em concordância com predições teóricas já descritas na literatura.⁶⁹

Esses compósitos podem ser utilizados como veículo para estudo de *upconversion* intensificado por ressonância plasmônica de superfície, pois diminuem os ganhos térmicos que suprimem processos de *upconversion*, favorecendo um estudo mais focado nos efeitos de ressonância do plasmonica.

Por fim, observou-se que todos os filmes com fluoretos de terras raras, com e sem nanopartículas de metais de transição apresentam *upconversion* quando excitados com um laser de 980nm. Porém o efeito de PEUC apenas ocorre para os compósitos contendo fluoretos de TR e AuNPs. O efeito de PEUC para AgNps mostrou-se inativo e essas nanopartículas metálicas levam à supressão do *upconversion* nesse sistema.

Os compósitos com PEUCNPs tem intensidade de emissão relativa equivalente ao padrão cerâmico comercial. Esse compósito é de fácil manuseio e perspectiva para diversos tipos de aplicação, em especial a partir de alterações na translucidez, maleabilidade, tamanho, forma, espessura, e mostram grande promessa para uso em células fotovoltaicas multicamadas, bem como outras aplicações de armazenamento de luz, ampliando o campo de uso do fenômeno de UC. Esses efeitos tornam-se imperativos em aplicações onde a luz ultravioleta ou visível não possa ser usada como fonte de excitação do material.

Capítulo 5 : Bibliografía

1. Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers* **10**, 1285–1303 (2019).
2. de Sá, G. F. *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord Chem Rev* **196**, 165–195 (2000).
3. Aarts, L. Downconversion for solar cells with lanthanide ion couples. (2009).
4. Auzel, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. *Chem Rev* **104**, 139–173 (2004).
5. Zhou, J., Liu, Q., Feng, W., Sun, Y. & Li, F. Upconversion luminescent materials: Advances and applications. *Chem Rev* **115**, 395–465 (2015).
6. Wang, D. *et al.* Upconversion fluorescence of Nd³⁺ ions in K₂YF₅ single crystal. *J Alloys Compd* **361**, 294–298 (2003).
7. Palo, E. *et al.* Up-conversion luminescence of the NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanomaterials prepared with the solvothermal synthesis. *Opt Mater (Amst)* **59**, 49–54 (2016).
8. Palo, E. *et al.* Highly uniform up-converting nanoparticles: Why you should control your synthesis even more. *J Lumin* **185**, 125–131 (2017).
9. Zhou, J. C. *et al.* Bioimaging and toxicity assessments of near-infrared upconversion luminescent NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals. *Biomaterials* **32**, 9059–9067 (2011).
10. Gao, W., Zheng, H., Han, Q., He, E. & Wang, R. Unusual upconversion emission from single NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ microrods under NIR excitation. *CrystEngComm* **16**, 6697–6706 (2014).
11. Chen, J. & Zhao, J. X. Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing. *Sensors 2012, Vol. 12, Pages 2414-2435* **12**, 2414–2435 (2012).
12. Jethva, P., Momin, M., Khan, T. & Omri, A. Lanthanide-Doped Upconversion Luminescent Nanoparticles—Evolving Role in Bioimaging, Biosensing, and Drug Delivery. *Materials 2022, Vol. 15, Page 2374* **15**, 2374 (2022).
13. Ilchi-Ghazaani, M. & Parvin, P. Impact of cavity loss on the performance of a single-mode Yb:silica MOFPA array. *Opt Laser Technol* **65**, 94–105 (2015).
14. Haase, M. & Schäfer, H. Upconverting nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition* **50**, 5808–5829 (2011).
15. Adam, J.-L. Optical Properties and Applications of Fluoride Glasses. *Advanced Inorganic Fluorides* 235–281 (2000) doi:10.1016/B978-044472002-3/50009-0.
16. Yan, R. X. & Li, Y. D. Down/Up Conversion in Ln³⁺-Doped YF₃ Nanocrystals. *Adv Funct Mater* **15**, 763–770 (2005).
17. Fritzen, D. L., Giordano, L., Rodrigues, L. C. V. & Monteiro, J. H. S. K. Opportunities for Persistent Luminescent Nanoparticles in Luminescence Imaging of Biological

- Systems and Photodynamic Therapy. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 2015 **10**, 2015 (2020).
18. Wang, H. Q., Batentschuk, M., Osvet, A., Pinna, L. & Brabec, C. J. Rare-earth ion doped up-conversion materials for photovoltaic applications. *Advanced Materials* **23**, 2675–2680 (2011).
 19. Kumar, D., Sharma, S. K., Verma, S., Sharma, V. & Kumar, V. A Short Review on Rare Earth Doped NaYF₄ Upconverted Nanomaterials for Solar Cell Applications. *Mater Today Proc* **21**, 1868–1874 (2020).
 20. Eustis, S. & El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Soc Rev* **35**, 209–217 (2006).
 21. Kik, P. G. & Brongersma, M. L. Surface plasmon nanophotonics. *Springer Series in Optical Sciences* **131**, 1–9 (2007).
 22. Haes, A. J., Hall, W. P., Chang, L., Klein, W. L. & van Duyne, R. P. A localized surface plasmon resonance biosensor: First steps toward an assay for Alzheimer’s disease. *Nano Lett* **4**, 1029–1034 (2004).
 23. Bonsak, J., Mayandi, J., Thøgersen, A., Stensrud Marstein, E. & Mahalingam, U. Chemical synthesis of silver nanoparticles for solar cell applications. *physica status solidi c* **8**, 924–927 (2011).
 24. (23) (PDF) Silver Nanoparticles As Fluorescent Probes: New Approach For Bioimaging. https://www.researchgate.net/publication/259463874_Silver_Nanoparticles_As_Fluorescent_Probes_New_Approach_For_Bioimaging.
 25. Ding, M. & Chen, D. Lanthanide Ions Doped Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Surface Engineering, and Application in Drug Delivery. *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting* 227–260 (2016) doi:10.1016/B978-0-323-47347-7.00009-4.
 26. Wu, D. M., García-Etxarri, A., Salleo, A. & Dionne, J. A. Plasmon-enhanced upconversion. *Journal of Physical Chemistry Letters* **5**, 4020–4031 (2014).
 27. Park, W., Lu, D. & Ahn, S. Plasmon enhancement of luminescence upconversion. *Chem Soc Rev* **44**, 2940–2962 (2015).
 28. Lakhotiya, H. *et al.* Plasmonically enhanced upconversion of 1500 nm light via trivalent Er in a TiO₂ matrix. *Appl Phys Lett* **109**, 263102 (2016).
 29. Eriksen, E. H. *et al.* Enhanced upconversion via plasmonic near-field effects: role of the particle shape. *Journal of Optics* **21**, 035004 (2019).
 30. Eriksen, E. H. *et al.* Enhanced upconversion via plasmonic near-field effects: Role of the particle shape. *Journal of Optics (United Kingdom)* **21**, (2019).
 31. Liu, X. & Lei, D. Y. Simultaneous excitation and emission enhancements in upconversion luminescence using plasmonic double-resonant gold nanorods. *Scientific Reports* 2015 5:1 **5**, 1–13 (2015).
 32. Herter, B. *et al.* Increased upconversion quantum yield in photonic structures due to local field enhancement and modification of the local density of states – a simulation-

- based analysis. *Optics Express*, Vol. 21, Issue S5, pp. A883-A900 **21**, A883–A900 (2013).
33. Zhao, P. *et al.* Upconverting and persistent luminescent nanocarriers for accurately imaging-guided photothermal therapy. *Materials Science and Engineering C* **79**, 191–198 (2017).
 34. Fischer, L. H., Harms, G. S. & Wolfbeis, O. S. Upconverting nanoparticles for nanoscale thermometry. *Angewandte Chemie - International Edition* **50**, 4546–4551 (2011).
 35. Li, X. *et al.* Ultrasensitive and Recyclable Upconversion-Fluorescence Fibrous Indicator Paper with Plasmonic Nanostructures for Single Droplet Detection. *Adv Opt Mater* **7**, 1900364 (2019).
 36. Arca, H. C. *et al.* Pharmaceutical Applications of Cellulose Ethers and Cellulose Ether Esters. *Biomacromolecules* **19**, 2351–2376 (2018).
 37. Deshmukh, K., Ahamed, M. B., Deshmukh, R. R., Pasha, S. K. K. & Bhagat, P. R. *Biopolymer Composites in Electronics 3 – Biopolymer Composites With High Dielectric Performance : Interface*. *Biopolymer Composites in Electronics* (Elsevier Inc., 2018).
 38. Jayaramudu, T. *et al.* Hydroxypropyl methylcellulose-copper nanoparticle and its nanocomposite hydrogel films for antibacterial application. *Carbohydr Polym* **254**, 117302 (2021).
 39. Malik, G. K. & Mitra, J. Zinc Oxide Nanoparticle Synthesis, Characterization, and Their Effect on Mechanical, Barrier, and Optical Properties of HPMC-Based Edible Film. *Food Bioproc Tech* **14**, 441–456 (2021).
 40. de Moura, M. R., Mattoso, L. H. C. & Zucolotto, V. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *J Food Eng* **109**, 520–524 (2012).
 41. George, J. *et al.* Hybrid HPMC nanocomposites containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Carbohydr Polym* **105**, 285–292 (2014).
 42. Arafa, M. G., El-Kased, R. F. & Elmazar, M. M. Thermoresponsive gels containing gold nanoparticles as smart antibacterial and wound healing agents. *Scientific Reports 2018 8:1* **8**, 1–16 (2018).
 43. Mandapalli, P. K. *et al.* Polymer–gold nanoparticle composite films for topical application: Evaluation of physical properties and antibacterial activity. *Polym Compos* **38**, 2829–2840 (2017).
 44. Shen, H., Wang, F., Fan, X. & Wang, M. Synthesis of LaF₃: Yb³⁺, Ln³⁺ nanoparticles with improved upconversion luminescence. *J Exp Nanosci* **2**, 303–311 (2007).
 45. Zeng, S. *et al.* A Review on Functionalized Gold Nanoparticles for Biosensing Applications. *Plasmonics 2011 6:3* **6**, 491–506 (2011).
 46. Kimling, J. *et al.* Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15700–15707 (2006).
 47. Synthesis of Silver Nanoparticles by using Sodium Borohydride as a Reducing Agent. https://www.researchgate.net/publication/264383016_Synthesis_of_Silver_Nanoparticles_by_using_Sodium_Borohydride_as_a_Reducing_Agent.

48. Fritzen, D. L. *et al.* Flexible translucent persistent luminescent films based on Sr₂MgSi₂O₇:Eu²⁺,Dy³⁺ cellulose ether composites. *Dalton Transactions* **51**, 9138–9143 (2022).
49. Marani, P. L., Bloisi, G. D. & Petri, D. F. S. Hydroxypropylmethyl cellulose films crosslinked with citric acid for control release of nicotine. *Cellulose* **22**, 3907–3918 (2015).
50. Collins, T. J. ImageJ for microscopy. *Biotechniques* **43**, 25–30 (2007).
51. Schneider, C. A., Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* **2012** 9:7 **9**, 671–675 (2012).
52. Silver Nanoparticles As Fluorescent Probes: New Approach For Bioimaging. https://www.researchgate.net/publication/259463874_Silver_Nanoparticles_As_Fluorescent_Probes_New_Approach_For_Bioimaging.
53. Weidenthaler, C. Pitfalls in the characterization of nanoporous and nanosized materials. *Nanoscale* **3**, 792–810 (2011).
54. Yan, R. & Li, Y. Down/Up Conversion in Ln³⁺-Doped YF₃ Nanocrystals. *Adv Funct Mater* **15**, 763–770 (2005).
55. Suyver, J. F., Aebischer, A., García-Revilla, S., Gerner, P. & Güdel, H. U. Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence. *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **71**, 125123 (2005).
56. Pollnau, M., Gamelin, D., Lüthi, S., Güdel, H. & Hehlen, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems. *Phys Rev B* **61**, 3337 (2000).
57. Wang, F., Deng, R. & Liu, X. Preparation of core-shell NaGdF₄ nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes. *Nat Protoc* **9**, 1634–1644 (2014).
58. Zheng, K. *et al.* Five-photon UV upconversion emissions of Er³⁺ for temperature sensing. *Optics Express, Vol. 23, Issue 6, pp. 7653-7658* **23**, 7653–7658 (2015).
59. Dey, R. & Rai, V. K. Yb³⁺ sensitized Er³⁺ doped La₂O₃ phosphor in temperature sensors and display devices. *Dalton Transactions* **43**, 111–118 (2013).
60. Vendruscolo, V., Giordano, L., Constantino, V. R. L. & Rodrigues, L. C. V. Yb³⁺/Er³⁺ co-doped Dion–Jacobson niobium layered perovskites as NIR-to-green upconversion materials. *New Journal of Chemistry* **44**, 10165–10171 (2020).
61. Ghadermazi, R., Hamdipour, S., Sadeghi, K., Ghadermazi, R. & Khosrowshahi Asl, A. Effect of various additives on the properties of the films and coatings derived from hydroxypropyl methylcellulose—A review. *Food Sci Nutr* **7**, 3363–3377 (2019).
62. Clogston, J. D. & Patri, A. K. Zeta potential measurement. *Methods Mol Biol* **697**, 63–70 (2011).
63. Tantra, R., Schulze, P. & Quincey, P. Effect of nanoparticle concentration on zeta-potential measurement results and reproducibility. *Particuology* **8**, 279–285 (2010).

64. Zabetakis, K., Ghann, W. E., Kumar, S. & Daniel, M. C. Effect of high gold salt concentrations on the size and polydispersity of gold nanoparticles prepared by an extended Turkevich-Frens method. *Gold Bull* **45**, 203–211 (2012).
65. Bolte, S. & Cordelières, F. P. A guided tour into subcellular colocalization analysis in light microscopy. *J Microsc* **224**, 213–232 (2006).
66. Qin, X. *et al.* Surface Plasmon-Photon Coupling in Lanthanide-Doped Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry Letters* **12**, 1520–1541 (2021).
67. Reza Dousti, M. & Amjad, R. J. Effect of silver nanoparticles on the upconversion and near-infrared emissions of Er³⁺:Yb³⁺ co-doped zinc tellurite glasses. *Measurement* **105**, 114–119 (2017).
68. Couto dos Santos, M. A., Malta, O. L. & Reisfeld, R. Modeling the influence of silver nanoparticles on the f–f luminescence of the EuEDTA complex in the polyvinylpyrrolidone polymer. *J Lumin* **170**, 271–274 (2016).
69. Carneiro Neto, A. N., Couto dos Santos, M. A., Malta, O. L. & Reisfeld, R. Effects of Spherical Metallic Nanoparticle Plasmon on 4f-4f Luminescence: A Theoretical Approach. *Metal Nanostructures for Photonics* 19–36 (2019) doi:10.1016/B978-0-08-102378-5.00002-7.
70. Sun, Q. *et al.* Effect of plasmon-enhancement on photophysics in upconverting nanoparticles. *Optics Express, Vol. 22, Issue 10, pp. 11516-11527* **22**, 11516–11527 (2014).
71. Rodrigues, L. C. V., Manzani, D. & Nigoghossian, K. Lanthanide Materials for Sensing. *Reference Module in Biomedical Sciences* (2021) doi:10.1016/B978-0-12-822548-6.00064-9.

Sumula curricular

1. DADOS PESSOAIS

Elaine Andrade de Mattos

Rio de Janeiro, 17 de novembro de 1994.

2. EDUCAÇÃO

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2013 – 2018.

Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

3. OCUPAÇÃO

Bolsista de Mestrado, CNPq, janeiro 2020 – janeiro 2022.

Estágio Supervisionado de Docência do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) junto às Disciplinas do Instituto de Química da Universidade de São Paulo:

QFL1212 – Química Inorgânica I - Química dos Elementos – 2º Semestre 2019

QFL1332 – Química Inorgânica II - Química de Coordenação – 1º Semestre 2020

QFL1103 – Química Geral II – 2º Semestre 2020

4. PUBLICAÇÕES

Fritzen DL, Mattos EA, Petri DF, Teixeira VC, Bonturim E, Rodrigues LC. Flexible Translucent Persistent Luminescent Films Based on $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ Cellulose Ether Composites. Dalton Transactions. 2022; 51(23) 9138-9143.

<https://doi.org/10.1039/D2DT00770C>