



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



LARA BARBOSA DE OLIVEIRA PINHEIRO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CONVERSoras ASCENDENTES
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ E SUA INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA E
MORFOLOGIA DO NANOMATERIAL**

VOLTA REDONDA

2021

LARA BARBOSA DE OLIVEIRA PINHEIRO

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CONVERSoras ASCENDENTES
NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ E SUA INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA E
MORFOLOGIA DO NANOMATERIAL**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, na área de concentração de processamento e caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos e linha de pesquisa em materiais cerâmicos.

Orientador: Prof. Dr. Bojan Marinkovic

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Tamires Martinhão Machado

VOLTA REDONDA

2021

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tação Wagner - CRB 7/RJ 4316

P654s Pinheiro, Lara Barbosa de Oliveira

Síntese de nanopartículas conversoras ascendentes $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ e sua influência na estrutura e na morfologia do nanomaterial. / Lara Barbosa de Oliveira Pinheiro. - Volta Redonda: UniFOA, 2021. 85 p.

Orientador (a): Prof. Bojan Marinkovic

Coorientador: (a) Profa. Tamires Martinhão Machado

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2021.

1. Materiais - dissertação. 2. Polietilenoimina – co-precipitação. 3. Nanopartículas conversoras. I. Marinkovic, Bojan. II. Machado, Tamires Martinhão. III. Centro Universitário de Volta Redonda. IV. Título.

CDD – 610



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
 CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
 PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
 MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



LARA BARBOSA DE OLIVEIRA PINHEIRO

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS CONVERSoras ASCENDENTES $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$,
 Er^{3+} E SUA INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA E MORFOLOGIA DO NANOMATERIAL

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
 “MESTRE EM MATERIAIS”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
 PROFISSIONAL EM MATERIAIS

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
 Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. BOJAN MARINKOVIC
 1º Membro da banca/Orientador/UniFOA

Prof. Dr. BRUNO CHABOLI GAMBARATO
 2º Membro da banca/UniFOA

Dra. ANJA VIEIRA DOSEN
 3º Membro da banca/PUC-Rio

Novembro de 2021

DEDICATÓRIA

A minha mãe que não mediu esforços para que pudéssemos chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por chegar até aqui. Por ter acalmado meu coração, e me dado sabedoria nos momentos de aflição para que eu conseguisse finalizar esse trabalho.

A minha mãe Marluce Oliveira por todo amor, carinho, atenção e parceira dedicados a mim em todos esses anos de vida. Já passamos por muita coisa, e a conclusão desse trabalho mostra que tudo valeu a pena. Agradeço imensamente ser sua filha e todas conversas que tivemos no decorrer desse ciclo.

Aos meus avós Manuel Oliveira (*in memoriam*) e Severina Oliveira por serem os amores da minha vida. Me confortando apenas com um olhar.

Ao meu amor Leonardo Prado por compartilhar sua vida comigo. Semprestando ao meu lado, e fazendo dos meus sonhos os nossos sonhos, não medindo esforços para me ajudar.

Aos meus orientadores Bojan e Tamires, por terem acreditado em mim, e me orientado durante esse caminho. A compreensão, atenção e dedicação de vocês me confortava lembrando que no final tudo daria certo. Foi uma honra trabalhar com vocês! Aprendi muito!

Agradeço imensamente ao Bojan por ter indicado a Tamires como co-orientadora. Além de uma excelente profissional, conheci uma pessoa compreensiva, amiga e dedicada, que espero que todos possam conhecer. Considero a Tamires como um presente. E espero ter marcado a vida dela positivamente assim como ela marcou a minha.

Aos meus amigos, familiares, sogros e a todos que passaram pelo meu caminho e me ajudaram de alguma forma para que eu chegasse até aqui meu muito obrigada.

O mestrado sempre foi um sonho, e agradeço todos vocês que me ajudaram direta ou indiretamente, com ações, orações e energias positivas.

Essa é a realização de mais um sonho de muitos que se realizarão.

Obrigada! Nós conseguimos!

EPÍGRAFE

“Enquanto houver dia para raiar, haverá canto
para se cantar.”

Marluce Oliveira

PINHEIRO, L. B. de O. **Síntese de nanopartículas conversoras ascendentes NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ e sua influência na estrutura e morfologia do nanomaterial.** 2021. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2021.

RESUMO

Fluoreto de sódio e ítrio codopado com íons de terras raras (NaYF₄: TR) são utilizados em processos oxidativos avançados (POA), quando acoplados a semicondutores como TiO₂, visando a diminuição da poluição atmosférica. Nesse sentido, a matriz de NaYF₄ [na fase cristalina hexagonal (β -NaYF₄)] apresenta características físicas e químicas que, acopladas a função de sensibilizador e ativador dos íons terras raras, Yb³⁺ e Er³⁺ respectivamente, potencializa o processo de conversão ascendente de energia (CAE), importante para ampliação da faixa útil de utilização da luz visível (Vis) e infravermelha (IV) pelo semicondutor para fotocatalise. Neste trabalho, partículas de NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ foram sintetizadas pelo método de co-precipitação, utilizando o aditivo orgânico polietilenoimina (PEI), variando-se alguns parâmetros como concentração dos reagentes e tempo de reação. A síntese de co-precipitação é comumente utilizada na obtenção dessas partículas por apresentar uma abordagem experimental simplificada, com bom controle de propriedades dos materiais a ser obtidos. O aditivo orgânico escolhido influencia diretamente na morfologia das partículas e ainda na cinética da reação. Com isso, foram obtidos cristais de NaYF₄ com mistura de fases cristalinas, cúbica e hexagonal, empregando-se solução de PEI 2 %m/v, com formação de agregados de partículas amórficas da ordem de 10-20 μ m; e cristais de estrutura hexagonal empregando-se solução de PEI 10 %m/v, com partículas hexaédricas de tamanho em torno de 500 nm e baixa razão de aspecto. A influência do tempo de reação na morfologia e estrutura do pó também foi analisada.

Palavras-chave: NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺; polietilenoimina; co-precipitação.

PINHEIRO, L. B. de O. **Synthesis of upconversion nanoparticles NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ and its influence on the structure and morphology of the nanomaterial.** 2021. Dissertation (Professional Master degree in Materials) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2021.

ABSTRACT

Rare earth ions-doped sodium and yttrium fluoride (NaYF₄: TR) can be used in advanced oxidative processes (POA), when coupled to semiconductors such as TiO₂, to reduce atmospheric pollution. In this sense, the NaYF₄ matrix [adopting hexagonal phase (β-NaYF₄)] has physical and chemical properties that, in addition to sensitizer and activator function of rare earth ions, Yb³⁺ and Er³⁺, respectively, enhances the upconversion process (UC), important for expanding the visible and infrared light useful range used by the semiconductor for photocatalysis. In this work, particles of NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ were synthesized by the co-precipitation method, using the organic additive polyethyleneimine (PEI) and varying some experimental parameters such as reagents concentration and the reaction time. The co-precipitation synthesis has been used to obtain these kind of particles because it presents a simplified experimental approach, with good control of the properties of the materials to be obtained. The organic additive directly influences the particles morphology and also the reaction kinetics. Thus, the obtained crystals showed a mixture of crystalline phases of NaYF₄, cubic and hexagonal, using a 2 %m/v PEI solution, with formation of amorphous aggregates of the particle in the order of 10-20 μm; and crystals with hexagonal structure using a 10% m/v PEI solution, with hexahedral particles of size around 500 nm and low aspect ratio. The influence of reaction time on the morphology and structure of the synthesized powder was also analyzed.

Keywords: NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺; polyethyleneimine, co-precipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema genérico do processo de luminescência	32
Figura 2. Fenômeno de luminescência em um diagrama de Jablonski genérico.....	33
Figura 3. Transferência de energia por conversão ascendente	35
Figura 4. Desdobramento dos níveis de energias do íon Yb^{3+}	37
Figura 5. Níveis de energia com transições eletrônicas na região do infravermelho do íon Er^{3+}	38
Figura 6. Transições eletrônicas do Er^{3+} na região visível do espectro eletromagnético	39
Figura 7. Transferência de energia de um sistema Yb^{3+} , Er^{3+}	41
Figura 8. Crescimento de um nanocristal por Ostwald ripening e oriented attachment.....	46
Figura 9. Esquema de representação de nucleação e crescimento de partículas (Diagrama de LaMer).....	47
Figura 10. Mecanismos de co-precipitação	48
Figura 11. Transições dos sistemas cristalinos no NaYF_4 de acordo com a temperatura	50
Figura 12. Metodologia adotada para síntese e caracterização de estruturas conversoras ascendentes de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+}	54
Figura 13. Obtenção de partículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} pelo método de co-precipitação por strike reverso modificado.....	55
Figura 14. Difrátogramas das amostras Pp12-1h, Pp12-24h e Pp12-5d	59
Figura 15. Difrátograma da amostra Pp12-1h pelo método de refinamento de Rietveld	60
Figura 16. Curvas TGA-DSC das amostras Pp12-1h (A), Pp12-24h (B) e Pp12-5d (C).....	62

Figura 17. Perdas de massas por amostras	65
Figura 18. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pp12-1h..	67
Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pp12-24h..	68
Figura 20. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pp12-5d..	69
Figura 21. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra Pp12-1h.....	70
Figura 22. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra Pp12-24h...	71
Figura 23. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra Pp12-5d.....	71
Figura 24. Espectro Raman-fluorescência da amostra Pp12-5d.....	72
Figura 25. Diagrama de níveis de energia do Er ³⁺ e seus transições eletrônicas com radiação incidente de 785 nm	73
Figura 26. Difratoograma da amostra mPp12-1h, analisadas in situ em 30, 300, 500 e 750 °C	75
Figura 27. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra mPp12- 1h.....	77
Figura 28. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra mPp12- 1h.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Íons de terras raras categorizados segundo o nível de luminescência.	30
Tabela 2. Tipos de luminescência de acordo com a fonte de excitação	32
Tabela 3. Características de três métodos de síntese de estruturas conversoras ascendentes.....	43
Tabela 4. Parâmetros de síntese e seus efeitos na síntese via co-precipitação.....	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Nomenclatura dos elementos terras raras.	28
Quadro 2. Condições experimentais para síntese de pós de $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4\text{...}$	56

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1..... 44
Equação 2..... 45

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

CAE	Conversão ascendente de energia
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
DRX	Difração de Raios-X
DRX <i>in situ</i>	Difração de Raios-X “ <i>in situ</i> ”
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EE	Estado excitado
EF	Estado fundamental
IV	Luz infravermelha
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NR	Não radiativo
POA	Processos oxidativos avançados
TE	Transferência de energia
TGA	Análise Termogravimétrica
TR	Terras raras
UV	Luz ultravioleta
VIS	Luz visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	25
1.2 OBJETIVOS	26
1.2.1 OBJETIVO GERAL.....	26
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
1.3 JUSTIFICATIVA.....	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
2.1 ÍONS TERRAS RARAS.....	28
2.2 MECANISMO DE LUMINESCÊNCIA.	31
2.3 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (UP-CONVERSION).....	35
2.4 Yb ³⁺ SENSIBILIZADOR.....	37
2.5 Er ³⁺ E SUA ESTRUTURA DOS NÍVEIS ELETRÔNICOS	38
2.6 SISTEMA Yb ³⁺ , Er ³⁺	40
2.7 MÉTODOS DE SÍNTESE	42
2.8 CO-PRECIPITAÇÃO.....	44
2.9 NANOFLUORETOS - Estrutura NaYF ₄	49
3.0 SÍNTESE DO NaYF ₄ : Yb, TR ³⁺	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 MATERIAIS	54
3.2 MÉTODOS.....	54
3.2.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ VIA CO-PRECIPITAÇÃO	55

3.2.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ DE MORFOLOGIA E ESTRUTURA CONTROLADAS.....	58
3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS PARTÍCULAS CONVERSoras ASCENDENTES NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ VIA CO-PRECIPITAÇÃO	60
4.1.1 ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALINA (DRX).....	60
4.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TGA-DSC).	62
4.1.3 ANÁLISES MORFOLÓGICAS (MEV-EDS).	67
4.1.4 ANÁLISES DOS MODOS VIBRACIONAIS (RAMAN).	72
4.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE NaYF ₄ : Yb ³⁺ , Er ³⁺ DE MORFOLOGIA E ESTRUTURA CONTROLADAS.	75
4.2.1 ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALINA (DRX).	75
4.2.2 ANÁLISES MORFOLÓGICAS (MEV-EDS).	77
5 CONCLUSÃO	80
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Devido aos graves danos causados a saúde humana, a poluição atmosférica é considerada uma silenciosa epidemia (O PLANETA AZUL, 2021) presente atualmente. Além dos nocivos danos à saúde, como a baixa solubilidade em gordura e a criação do efeito SMOG (neblina acizentada referente ao acúmulo de poluição do ar), a poluição atmosférica possui alto tempo de degradação e elevados prejuízos a meio ambiente (BRAGA, 2001). De acordo com Bill Gates, em seu livro *Como evitar um desastre climático*, 51 bilhões de toneladas de gases do efeito estufa são incorporados a atmosfera todo ano (ROWLATT, 2021). A busca por tecnologia hábil para minimizar esse problema levou 195 países a participarem do Acordo de Paris, que tem o objetivo de deixar a temperatura da Terra inferior a 2 °C (MAGALHÃES, 2018). Com isso, diversos estudos e investimentos estão sendo feitos para alcançar esse objetivo.

Os processos oxidativos avançados (POAs) fotoquímicos, como a fotocatalise heterogênea são exemplos de tecnologias viáveis para degradação dos NO_x, grupos de óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) presentes na poluição atmosférica. Estruturas fosforescentes conversoras ascendentes são úteis neste processo, pois convertem luz infravermelha (IV) em ultravioleta (UV) e/ou visível (VIS), que é absorvida por um semicondutor responsável pela degradação do poluente.

A matriz cristalina de fluoreto de sódio e ítrio (NaYF₄) é indicada como mais eficaz para conversor de energia quando comparada a outras matrizes, como, por exemplo, a de fluoreto de ítrio (YF₃) e tetrafluoreto de lítio e ítrio (LiYF₄). Na fase cristalina hexagonal (β-NaYF₄), a matriz de NaYF₄ apresenta maior eficiência comparada a fase cúbica (α-NaYF₄).

Cristais de NaYF₄ dopados com terras raras como o érbio (Er³⁺) e o itérbio (Yb³⁺) favorecem o processo de conversão ascendente de energia (CAE) (BOYER J-C. et al, 2006). Nesse sistema, atuando como sensibilizador, o Yb³⁺ beneficia a eficiência de conversão de energia do comprimento de onda da

região do IV para VIS através da transferência de energia (TE) para o íon ativador Er^{3+} (WANG; LI, 2007).

Dentre os métodos de síntese utilizados para a obtenção dessa estrutura, o sol-gel e o método hidrotérmico envolvem alto consumo de tempo e complexo controle das condições de reação. Em contrapartida, o método de co-precipitação apresenta um controle das condições reacionais mais fácil, além de baixo custo, tornando-o adequado para a síntese de materiais cerâmicos com distribuição de tamanho limitado (GAIKWAD et al, 2005).

Nesse contexto, esta dissertação propõe a síntese de estruturas conversoras ascendentes de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ via co-precipitação, além da análise da influência dos parâmetros de síntese (tempo de síntese, pH) e a consequência do uso do aditivo orgânico polietilenoimina [PEI, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N})_n$] na morfologia e a estrutura do material sintetizado.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Através do método de co-precipitação sintetizar estruturas cristalinas conversoras ascendentes à base de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$, e analisar a atuação do tempo de síntese, pH e uso de PEI na estrutura e na morfologia do material.

1.2.2 Objetivos específicos

1. Sintetizar via método de co-precipitação um material conversor ascendente com diferentes tempos de síntese (1 hora, 24 horas e 5 dias).
2. Avaliar os efeitos do uso do pH=12 sobre a estrutura e a morfologia dos pós sintetizados, bem como a relação de morfologia e dispersão de partículas com respeito à adição do aditivo orgânico escolhido (PEI);

3. Caracterizar os materiais obtidos, pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Difração de Raios-X “*in situ*” (DRX *in situ*), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Espectroscopia Raman.

1.3 JUSTIFICATIVA

Conversores ascendentes com matriz de fluoretos dopados com terras raras (NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺) acoplados a semicondutores de alta performance fotocatalítica (por exemplo, TiO₂), possuem elevado potencial de degradação de poluentes atmosféricos. Eles utilizam a ampla faixa de radiação eletromagnética, uma energia limpa (procedente da luz solar), para degradação de substâncias tóxicas (como NO_x, por exemplo) (LI *et al*, 2013).

Dispersos em diferentes tipos de substratos, esses materiais poderão ser aplicados como revestimentos de locais públicos e em processos industriais para atenuação das emissões dos efluentes gasosos e líquidos por parte das indústrias. Além disso, o material a ser preparado poderá ser utilizado na degradação de outros agentes tóxicos, visto que a modificação da superfície do fotocatalisador o torna multifuncional e ainda possibilita a degradação de uma série de substâncias. Desta forma, eles atuarão de forma constante na degradação de agentes tóxicos, resultando na diminuição das consequências sentidas pela poluição.

Os poluentes atmosféricos em questão, NO_x (NO e NO₂) são oriundos dos gases gerados nos escapamentos dos veículos, pela queima de combustíveis fósseis, e ainda são emitidos pelas refinarias de petróleo. Este, por sua vez, quando inserido na atmosfera produz como poluente secundário o ozônio.

Com isso, a pesquisa e o desenvolvimento de materiais discutidos neste estudo, possam colaborar com a melhoria da qualidade do ar, mitigando a emissão de efluentes gasosos é de suma importância (HABRAN *et al*, 2018).

2 REVISÃO BILIOGRÁFICA

2.1 ÍONS TERRAS RARAS

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) 17 elementos compõem o grupo das terras raras, como mostrado no Quadro 1. Dentre esses elementos, 15 são classificados como lantanídeos [do La (Lantânio) ao Lu (Lutécio)], mais Sc (escândio) e Y (ítrio). Os lantanídeos (Ln^{3+}) possuem número atômico (Z) entre 57 e 71, e na tabela periódica estão situados no sexto período.

Quadro 1. Nomeclatura dos elementos terras raras.

TERRAS RARAS			
	Nome	Símbolo	Z
	Ítrio	Y	39
	Escândio	Sc	21
LANTENÍDEOS	Lantânio	La	57
	Cério	Ce	58
	Praseodímio	Pr	59
	Neodímio	Nd	60
	Promécio	Pm	61
	Samário	Sm	62
	Európio	Eu	63
	Gadolínio	Gd	64
	Térbio	Tb	65
	Disprósio	Dy	66
	Hólmio	Ho	67

	Érbio	Er	68
	Túlio	Tm	69
	Itérbio	Yb	70
	Lutécio	Lu	71

Fonte: AUTORA (2020).

A expressão “terras” foi introduzida no fim do século XVIII, se justifica pelos óxidos destes metais (classificados até aquele momento como substâncias simples), se assemelharem com os materiais designados como terras. Já a expressão “raras” surgiu pela extrema dificuldade de separação dos demais elementos presentes nos minerais (JÚNIOR, 2017).

O procedimento de extração dos íons terras raras é extremamente complexo sendo necessário um tratamento especializado utilizando métodos elaborados de processamento que tem por objetivo à separação dos minerais para possíveis utilizações químicas (SCHUTH; HESSE; UNGER, 2008).

As propriedades químicas dos elementos terras raras (TR) são semelhantes. No entanto, diferenças na reatividade de íons trivalentes podem ser observadas, devido aos raios iônicos diferentes (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019). Como ocorrência de terem propriedades químicas similares, as terras raras originam-se na natureza associadas umas às outras em um mesmo mineral, como metais traços, dificultando então sua identificação e separação.

Os íons terras raras podem ser categorizados segundo o nível de emissão de luminescência. A Tabela 1 retrata o nível de luminescência desses elementos divididos em fortes, fracos e sem emissão.

Tabela 1. Íons de terras raras categorizados segundo com o nível de luminescência.

Não exibem luminescência	Fracos emissores	Fortes emissores
La	Er	Sm
Gd	Pr	Eu
Lu	Nd	Tb
	Ho	Dy
	Tm	
	Yb	

Fonte: AUTORA (2020).

Os fortes emissores (Sm, Eu, Tb e Dy) possuem luminescência na região Vis. Os fracos emissores (Er, Pr, Nd, Ho, Tm e Yb) possuem baixa luminescência, e são assim considerados devido a ocorrência de transições não radiativas em seus níveis eletrônicos, que estão muito perto ao outro, resultando numa fraca emissão na região IV. Já La, Gd e Lu não exibem fluorescência (MACHADO, 2018).

Uma das propriedades importantes das terras raras são suas configurações eletrônicas específicas, que mantém características de seus átomos livres no estado condensado. A presença de elétrons $4f$ localizados mais internamente nas configurações eletrônicas desses elementos confere uma forte blindagem a esses elétrons em relação à atração do núcleo. Como consequência dessas configurações eletrônicas específicas, esses íons apresentam características particulares quando se refere ao comportamento magnético, absorção e emissão de radiação (FILHO; GALAÇO; SERRA, 2019).

A configuração eletrônica $4f$ é responsável também, pela contração lantanídica, que pode ser explicada pela relação entre número atômico e raio iônico: à medida que o número atômico dos elementos aumenta, o raio iônico dos íons diminui (MARTINS; ISOLANI, 2004). De acordo com que expõe Júnior (2017) “com o aumento do número atômico (Z) a carga positiva do núcleo

favorece uma atração eletrostática dos elétrons presentes no orbital 4f, resultando a diminuição da basicidade dos elementos” (p. 20).

Atualmente a China é o maior produtor mundial das terras raras, respondendo por 80% das importações americanas (GLOBO, 2019). De acordo com uma análise do mercado Research and Markets, ela é responsável por aproximadamente 37% das reservas mundiais desses elementos. Os aproximadamente 20% restantes se distribuem entre Brasil, Austrália, Tailândia, Rússia, Vietnã e Índia (LIY, 2019).

2.2 MECANISMO DE LUMINESCÊNCIA

Em 1888, o físico alemão Eilhardt Wiedemann definiu luminescência como um acontecimento originando luz, mas não apenas dependente da elevação da temperatura (o que o tornaria radiação de corpo negro) (SOUSA, 2019).

Atualmente o fenômeno de luminescência é definido como a excitação, por meio de uma energia externa, de um elétron de menor para um estado eletrônico de maior energia, seguido pela emissão de fóton com o retorno do elétron ao estado fundamental (menor energia). Entende-se por energia externa uma tensão elétrica, radiação eletromagnética, energia mecânica ou de uma reação química, entre outros tipos. O estado de maior energia é nomeado de estado excitado (EE), e possui menor tempo de vida que o estado de menor energia (estado fundamental (EF)), fazendo com o elétron retorne ao seu estado de origem (EF) emitindo fóton. No caso das terras raras, o fóton emitido apresenta comprimento de onda na região IV (>700 nm) e Vis (400 a 700 nm) do espectro eletromagnético (SOUSA, 2019).

A Tabela 2 mostra os tipos de luminescência e o mecanismo de excitação que a originou (SILVA, 2019).

Tabela 2. Tipos de luminescência de acordo com a fonte de excitação.

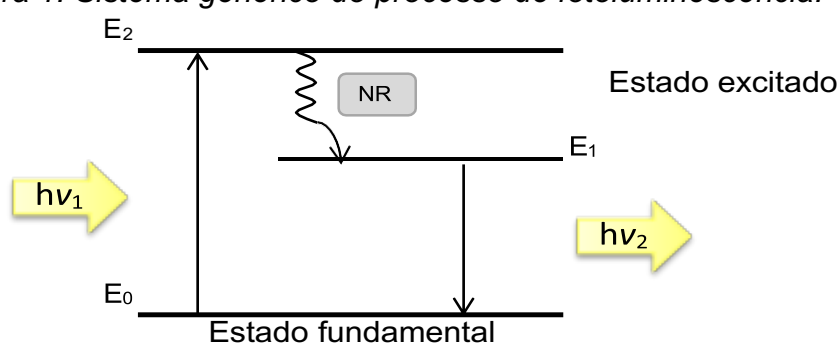
Tipo de Luminescência	Fonte de Excitação
Catodoluminescência	Elétrons
Eletroluminescência	Campo elétrico ou corrente
Fotoluminescência	Luz (IV, Vis, UV)
Radioluminescência	Raios α , β ou raios γ
Sonoluminescência	Ondas sonoras em líquidos
Termoluminescência	Calor
Triboluminescência	Energia mecânica
Quimioluminescência/ Bioluminescência	Reações químicas

Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SILVA (2019).

Dentre tipos listados o presente trabalho focará na fotoluminescência, provocada pela incidência de luz.

O processo de fotoluminescência se fundamenta na absorção de radiação eletromagnética (fóton), impulsionando um elétron do EF \rightarrow EE, acompanhado da emissão de outro fóton, muitas vezes de menor energia que o incidente (CRUZ, 1998). A Figura 1 retrata uma transição eletrônica composta por três níveis de energia.

Figura 1. Sistema genérico do processo de fotoluminescência.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE VIATROSKI (2003).

A primeira transferência entre níveis de energia acontece quando o elétron absorve o fóton de excitação ($h\nu_1$) e migra do EF (E₀) para o EE (E₂). O

nível intermediário e metaestável E_1 então é ocupado devido a um decaimento não radiativo (NR) de $E_2 \rightarrow E_1$ (CRUZ, 1998). O sistema retorna então para o EF (E_0) emitindo um fóton de energia $h\nu_2$, induzindo o efeito de fotoluminescência (VIATROSKI, 2003).

O processo fotoluminescente se divide em fluorescência e fosforescência (VIEIRA, 2019) (TAVARES, 2015). De acordo com Souza (2008), a fundamental diferença entre eles é o tipo de transição eletrônica radiativa encarregada pelo término do estado excitado (SOUZA, 2008).

Na fluorescência, os elétrons do EE são do tipo singlete, e apresenta multiplicidade de spin similar aos do EF. Com isso a transferência $EE \rightarrow EF$ é permitida por spin e ocorre rapidamente pela emissão de fótons (que será cessado com o término da fonte de excitação). O tempo de vida do EE é de $\sim 10^{-8}$ s (VIEIRA, 2019) (TAVARES, 2015).

Já na fosforescência, os elétrons do EE são do tipo tripleto, e tem uma multiplicidade de spin diferente aos do EF, retornando do $EE \rightarrow EF$ através de uma transição radiativa (que emite radiação depois do término da excitação) (VIEIRA, 2019) (SOUZA, 2008).

A Figura 2 apresenta um diagrama de Jablonski genérico adaptado com o objetivo de demonstrar os fenômenos de luminescência, expostos previamente, e ainda apresentar outro processo importante envolvendo luminescência: a transferência de energia (TE).

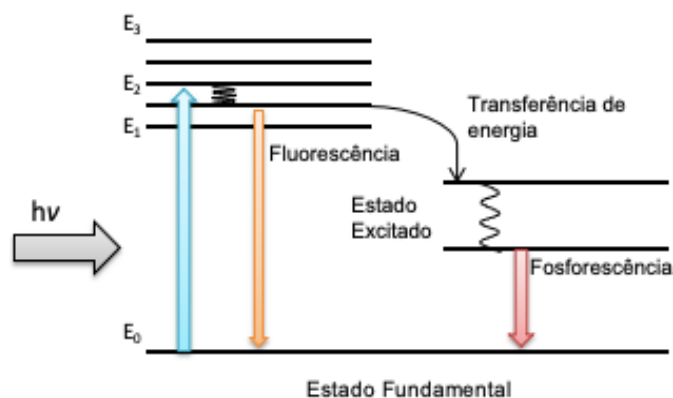


Figura 2. Fenômeno de luminescência em um diagrama de Jablonski genérico.

Ao absorver um fóton de excitação ($h\nu$), os elétrons do átomo em questão são promovidos do EF \rightarrow EE. Parte dessa energia absorvida é eliminada através de um processo não radiativo (NR), ocasionando no decaimento dos elétrons para um nível eletrônico de menor energia. A partir daí os elétrons então podem retornar ao estado fundamental (fluorescência), ou transferir elétrons (energia) para outro estado também excitado, onde spin difere com o do EF. E então, decaindo para o EF (fosforescência) (SOUSA, 2019).

A transferência de energia (TE) ou transferência de energia de Förster retrata a troca de energia entre dois fluoróforos (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Os materiais luminescentes, também denominados como fósforo, são sólidos inorgânicos dopados com íons de terras raras (JÚNIOR, 2017). Esses materiais são frequentemente utilizados pela ampla aplicação e apresentam alto potencial em setores como o da biomedicina e em áreas de dispositivos óticos, por exemplo. Existem também linhas de pesquisa direcionadas para materiais luminescentes com aplicações fotofísicas (GONÇALVES, 2016).

2.3 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA (UP-CONVERSION)

No início dos anos 60, Feofilov, Auzel e Ovsyankin descobriram o processo de conversão ascendente de energia (CAE) (ARAI, 2018). Mais especificamente Auzel observou emissões de comprimento de onda nas regiões IV, azul e verde em íons de Yb^{3+} e Er^{3+} . Devido às várias utilizações, a partir deste descobrimento, a CAE vem sendo estudada com o intuito de se obter luz visível a partir da radiação IV (GONÇALVES, 2016).

A emissão de radiação por CAE, também nomeada de emissão Anti-Stokes, resumidamente é a emissão de um fóton de maior energia que o absorvido (VIATROSKI, 2003). Em outras palavras, o comprimento de onda

emitido é menor que o excitado ($\lambda_{\text{emissão}} < \lambda_{\text{excitação}}$) (VIEIRA, 2019). Nesse processo de emissão de fótons, no mínimo dois fótons da radiação de excitação (menor energia) são necessários para emitir o de maior energia.

A intensidade da emissão é proporcional a intensidade que cada fóton bombeia ($n > 1$).

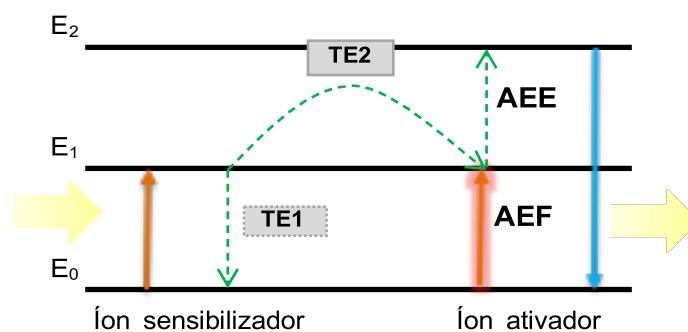
$$I_{\text{emissão}} \propto I_f^n$$

Onde $I_{\text{emissão}}$ corresponde a emissão, I_f a intensidade de bombeamento do fóton, e n a absorção de fótons por fóton produzido (BRANDÃO, 2003).

A CAE pode ocorrer através de vários meios, na qual a absorção de fótons por níveis de energia atua como depósitos metaestáveis, resultando na excitação dos estados de energia onde ocorrem as emissões. O mecanismo de CAE pode ocorrer em vários mecanismos, como na transferência de energia por conversão ascendente, absorção do estado excitado e avalanche de fótons (ARAI, 2018).

A Figura 3 representa o mecanismo de TE por conversão ascendente.

Figura 3. Transferência de energia por conversão ascendente.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE GONÇALVES (2016).

Nessa representação da Figura 3, o *íon sensibilizador* absorve um fóton de excitação ($h\nu_1$) e é excitado do EF $E_0 \rightarrow EE E_1$. Através de uma TE radiativa (TE1), o íon volta para o EF E_0 , enquanto a energia correspondente à transição eletrônica é transferida (TE2) para o *íon ativador* (ARAI, 2018). Neste estágio, o íon ativador absorve a energia transferida do sensibilizador, e ainda absorve o fóton de excitação. Esse processo é chamado de absorção do estado fundamental (AEF), onde o elétron migra do EF $E_0 \rightarrow EE E_1$. Por meio do processo, denominado de absorção do estado excitado (AEE), o íon passa do estado excitado no qual se encontra, para outro estado excitado de energia mais alta ($E_1 \rightarrow E_2$). Após este processo, elétron finalmente retorna para o EF E_0 , emitindo um fóton de energia ($h\nu_2$).

A transferência de energia ocorre instantaneamente, independe da potência da irradiação da excitação (ARAI, 2018). Além disso, ele é considerado o processo mais eficiente em materiais com menores distâncias interiônicas (alta concentração de dopante ou menor distância interplanar), pois a capacidade do processo de TE está relacionada ao distanciamento entre os íons sensibilizadores e ativadores (ZARBIN, 2007) (MENDES, 2015).

2.4 Yb³⁺ SENSIBILIZADOR

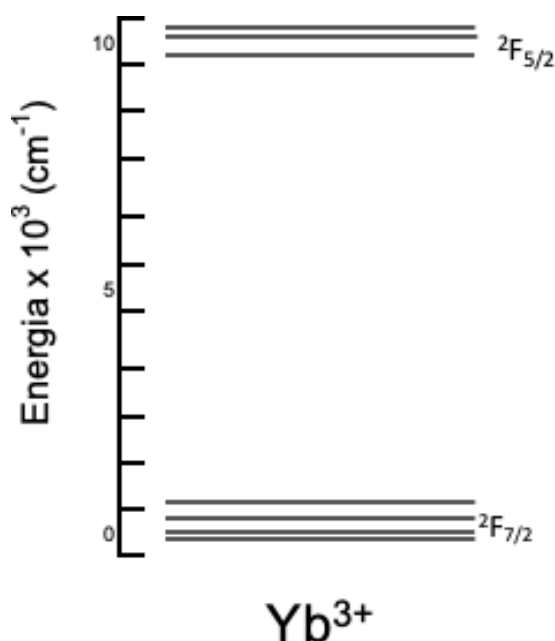
Com configuração eletrônica [Xe] 4f¹⁴ 6s² e número atômico 70, o elemento itérbio (Yb) pertence ao grupo dos lantanídeos. No estado trivalente (Yb³⁺) apresenta falta de um elétron na subcamada 4f (apenas 13 elétrons) que é responsável pelas transições eletrônicas nesse íon (SILVA, 2019).

Dois níveis de energia na camada 4f apresentam uma secção de choque de aproximadamente 10.000 cm⁻¹ (980 nm) (LIANG *et al*, 2016), resultando no fato dos íons Yb³⁺ (sensibilizadores) favorecerem a TE para íons ativadores. Essa função de sensibilizador se justifica pelo fato de além do íon Yb³⁺ possuir uma grande absorção, suas emissões ainda contemplam as dos

sensibilizadores/ativadores, tornando-o ótimo doador de energia comparado a outros (MACHADO, 2018).

Além dessa característica, o íon Yb^{3+} apresenta dois níveis de energia na camada $4f$. Esses níveis se separam em EF ($^2F_{7/2}$), que se desdobra em quatro subníveis, e EE ($^2F_{5/2}$), que por sua vez se desdobra em três (SILVA, 2018). A Figura 4 ilustra os níveis de energia do íon Yb^{3+} .

Figura 4. Desdobramento dos níveis de energias do íon Yb^{3+} .



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SILVA (2019).

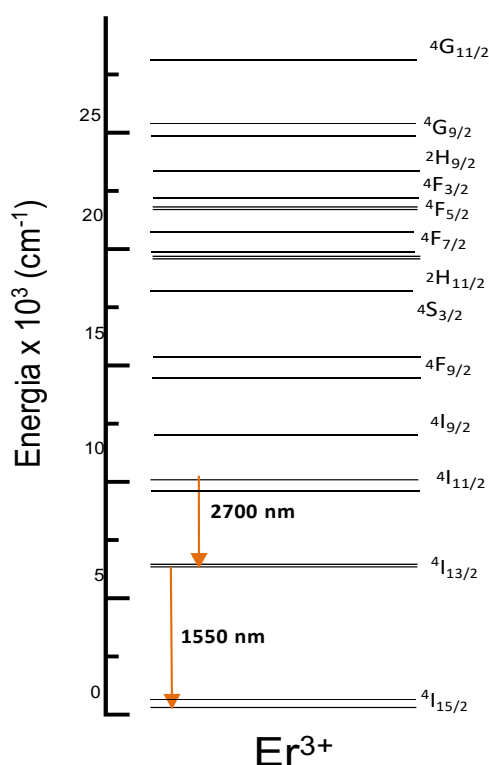
Dentre os vários empregos do Yb^{3+} , a aplicação de lasers no estado sólido é destacada por Liang *et al* (2006). Isso porque, o fato de apresentarem apenas dois níveis de energia na camada $4f$ favorece ausência dos impactos da CAE, resultando em lasers com elevada eficiência (LIANG *et al*, 2016) (SANTOS; COURRIOL, 2006).

2.5 Er³⁺ E SUA ESTRUTURA DOS NÍVEIS ELETRÔNICOS

Com configuração eletrônica [Xe] 4f¹² 6s² e número atômico 68, o elemento érbio (Er) faz parte dos lantanídeos. Ele pode ser encontrado no estado divalente e trivalente (mais estável), Er²⁺ e Er³⁺ respectivamente (LIMA, 2015). Quando incorporado a materiais sólidos, ele é encontrado unicamente no estado trivalente, perdendo dois elétrons do nível eletrônico mais alto (6s²) e um do penúltimo mais alto (4f¹²), assumindo assim a configuração [Xe] 4f¹¹ (SOUSA, 2019). Além disso, esse estado apresenta a característica de ter transições eletrônicas com comprimento de onda no IV e Vis.

A Figura 5 apresenta os níveis de energia do Er³⁺ com as transições na região IV do espectro eletromagnético assinaladas.

Figura 5. Níveis de energia com transições eletrônicas na região do infravermelho do íon Er³⁺.

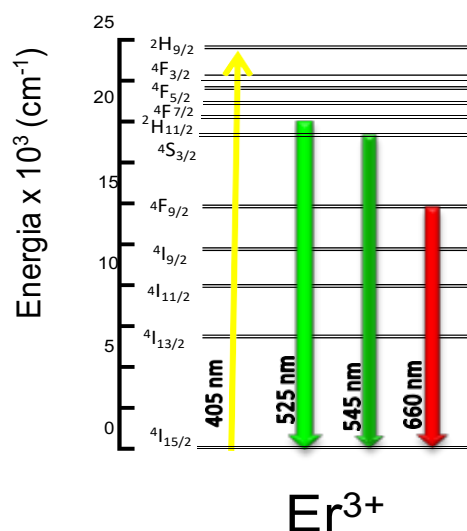


Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SILVA (2019) e DWIVEDI; RAI (2012).

A Figura 5 além de ilustrar todos os níveis de energia do Er^{3+} , demonstrando também as transições eletrônicas desse íon na região IV: $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ (SOUSA, 2019). Com comprimento de onda de 1550 nm, a primeira transição é utilizada para a construção de amplificadores ópticos. Uma vez que o nível $^4I_{13/2}$ apresenta um alto tempo de vida (aproximadamente 10 ms), sendo utilizado como ativador nesses amplificadores (MACHADO, 2018). Já com comprimento de onda de 2700 nm, a segunda transição é comumente empregada na construção de lasers para cirurgia em tecidos humanos (SOUSA, 2019).

A Figura 6 ilustra as transições eletrônicas do Er^{3+} na região Vis do espectro eletromagnético.

Figura 6. Transições eletrônicas do Er^{3+} na região visível do espectro eletromagnético.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SOUSA (2019).

A Figura 6 mostra as transições eletrônicas a partir da excitação de um laser de 405 nm. Essas transições mostradas na Figura 6 são de extrema importância para a confecção de equipamentos fotônicos. São elas: $^2H_{11/2} \rightarrow$

$^4I_{15/2}$ (verde – 525 nm), $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (verde – 545 nm) e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (vermelho – 660 nm) (SOUSA, 2019).

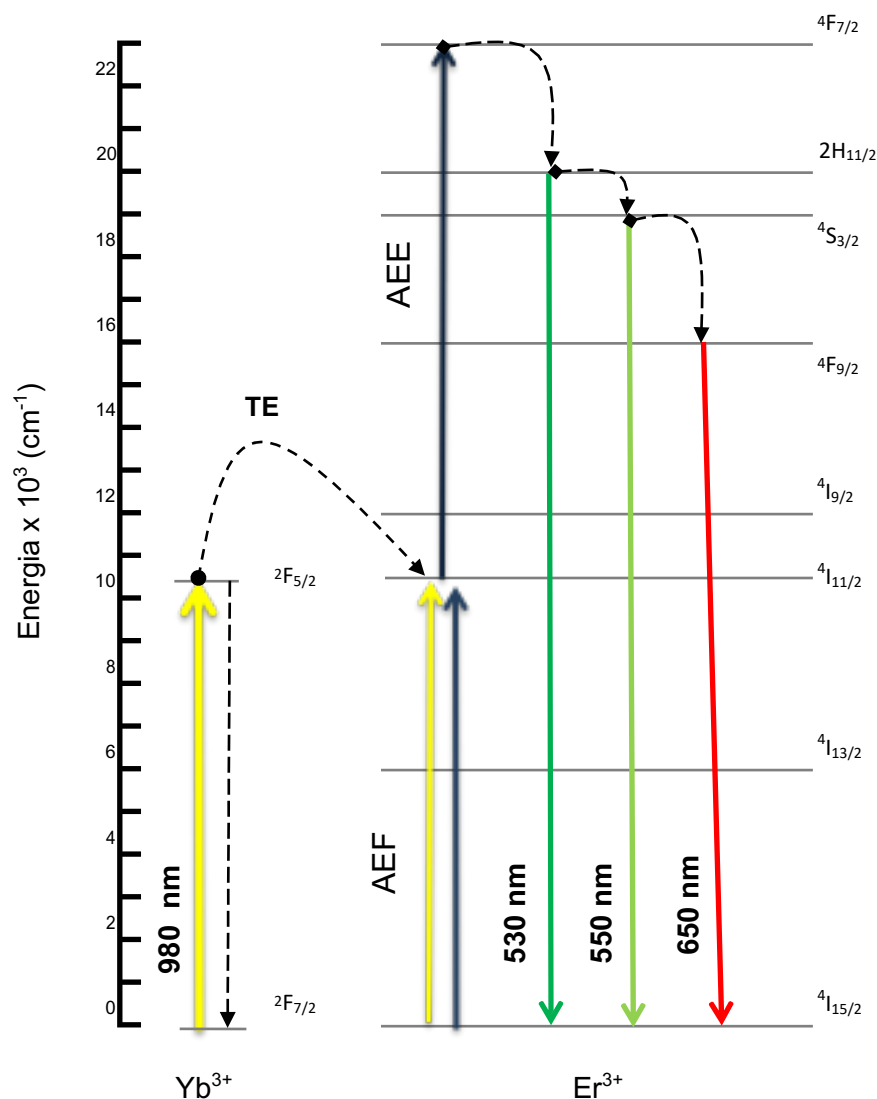
Aplicações do Er^{3+} em meios cristalinos e amorfos vem sendo altamente exploradas nos dias atuais, para aplicações em telecomunicações, lasers no infravermelho, terapia fotodinâmica, sensor de temperatura/ bioimageamento, nanotermometria, dispositivos ópticos de emissão no visível, entre outros (CAMARGO *et al*, 2000) (SILVA, 2019).

2.6 SISTEMA Yb^{3+} , Er^{3+}

Sistemas co-dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} têm despertado grande interesse por melhorar a eficiência do processo de CAE. Na função de sensibilizador, os íons Yb^{3+} proporcionam a TE para íons Er^{3+} (ativadores) (MACHADO, 2018).

A Figura 7 mostra a TE no sistema Yb^{3+} , Er^{3+} promovendo a CAE na região
Vis.

Figura 7. Transferência de energia de um sistema Yb^{3+} , Er^{3+} .



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SORIANO (2017).

A excitação é conduzida através de um laser a 980 nm. Desta forma, os íons do Yb^{3+} são excitados e passam do EF para o EE, $2F_{7/2} \rightarrow 2F_{5/2}$, ocorrendo em seguida o retorno ao EF ($2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$) através de um decaimento radiativo. A primeira TE acontece quando o fóton do EE do Yb^{3+} ($2F_{5/2}$) migra para o EF do Er^{3+} ($4I_{15/2}$) adjacente. A absorção destes fótons pelo Er^{3+} faz com que ele se encontre em um estado de AEF, resultando na excitação dos elétrons do EF do Er^{3+} para um EE ($4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$). Com a incidência de outro fóton, os elétrons do Er^{3+} passam do estado excitado nos quais se encontravam para um mais

excitado ainda (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$), acontecendo a AEE. Por esse EE ter um curto tempo de vida, acontecem logo em seguida decaimentos não radiativos, seguidos de transições eletrônicas com emissão na região visível. São essas transições: ${}^4H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com emissão verde em 530 nm, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com emissão também verde em 550 nm e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ com emissão vermelha em 650 nm (MACHADO, 2018).

2.7 MÉTODOS DE SÍNTESE

As propriedades do material estão relacionadas com a rota de síntese (ZARBIN, 2007). Esses métodos devem conseguir controlar características como forma, tamanho, estrutura cristalina, composição e distribuição de tamanhos das partículas. Além disso, devem permitir a produção em larga escala, o chamado *scale-up*, e redução dos gastos na operação, e ainda, por consequência, ter elevada reprodutibilidade (MENDES, 2015).

A Tabela 3 expõe três principais métodos de síntese de estruturas conversoras ascendentes e suas características básicas.

Tabela 3. Características de três métodos de síntese de estruturas conversoras ascendentes.

Métodos	Conceito	Características
Co-precipitação	Sais de cátions metálicos são dissolvidos em um solvente polar, geralmente água. Após a adição de uma solução básica, por exemplo, os íons precipitam por meio de nucleação homogênea	<p>✓ Síntese rápida, baixo custo e simples procedimento.</p> <p>X Complexo controle no tamanho das partículas e possibilidade de agregação.</p>

	(GONÇALVES, 2016) (CASANOVA, 2010).	
Hidrotérmico	Um sistema de reator hidrotérmico trabalha em elevadas pressões, resultando na permanência do solvente no estado líquido e em uma temperatura maior que a de seu ponto de ebulição (MOURÃO, 2012).	✓ Possível controle da forma e tamanho das partículas. X Elevado custo.
Sol-gel	Síntese de uma suspensão coloidal (sol), acarretando a formação de um gel úmido, que é convertido em xerogel com a remoção do solvente (MORAIS, 2002).	✓ Percursos baratos quando comparados a outros e boa homogeneidade. X Alta agregação de partículas.

Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE GONÇALVES (2016).

A síntese adotada no presente trabalho é a co-precipitação, uma vez que é reportada na literatura para obtenção de estruturas conversoras ascendentes, é descrita com maior ênfase na seção a seguir.

2.8 CO-PRECIPITAÇÃO

Lok (2009) conceitua co-precipitação como uma técnica na qual um ou mais metais são precipitados, junto com os grupos aniônicos. A supersaturação da solução resulta na nucleação homogênea de insolúveis precipitados,

geralmente, amorfos (MARZANO, 2018). Por fim, realiza-se a lavagem e secagem do precursor, e a calcinação em temperatura adequada para cristalização (BRAVO, 2017). Segundo Bravo (2017), essa técnica é adequada para obtenção de pó, no qual é possível obter uma mistura em níveis atômicos.

Características como o baixo custo de reagentes, equipamentos facilmente disponíveis e o fato de ser considerada uma síntese de simples execução são vantagens atribuídas a essa técnica. Mas também elevados níveis de supersaturação, baixa estabilidade das soluções supersaturadas na fase formada são desvantagens observadas no processo (Lok M., 2009).

De acordo com Lok (2009) o mecanismo de formação de partícula pode ser executado em três passos. Especificamente começando com a mistura das soluções, depois a formação de partículas primárias originárias da nucleação e do crescimento do cristal, e por último a agregação dessas partículas (p. 137).

A nucleação e o crescimento do cristal geralmente ocorrem de forma simultânea através das formações de agregados atômicos (embriões), que crescem espontaneamente até um tamanho crítico. Nessa perspectiva, os embriões de tamanho menor que o crítico tende a se redissolver, enquanto alguns podem crescer até atingir o tamanho crítico e formar núcleos estáveis (Lok M., 2009). Schuth; Hesse e Unger (2008) definem núcleo como a menor fase sólida constituída por íons, átomos ou moléculas, capaz de um crescimento espontâneo.

Um núcleo estável capaz de crescer, é aquele cujo raio é igual ou maior ao raio crítico. Sendo assim, sua energia deve superar a energia de ativação (ΔG) para que a nucleação ocorra (BRAVO, 2017).

A energia de ativação (ΔG) definida pela Equação 1, e está ligada diretamente ao grau de supersaturação (S) que é alcançado antes da nucleação (BRAVO, 2017).

$$\Delta G = \frac{16\pi v^2 \gamma^{\#}}{3(kT)^2 (\ln S)^2}$$

Onde:

v = volume molecular do núcleo

γ = energia interfacial entre as fases da solução e do soluto

k = constante Boltzmann

T = temperatura em Kelvin

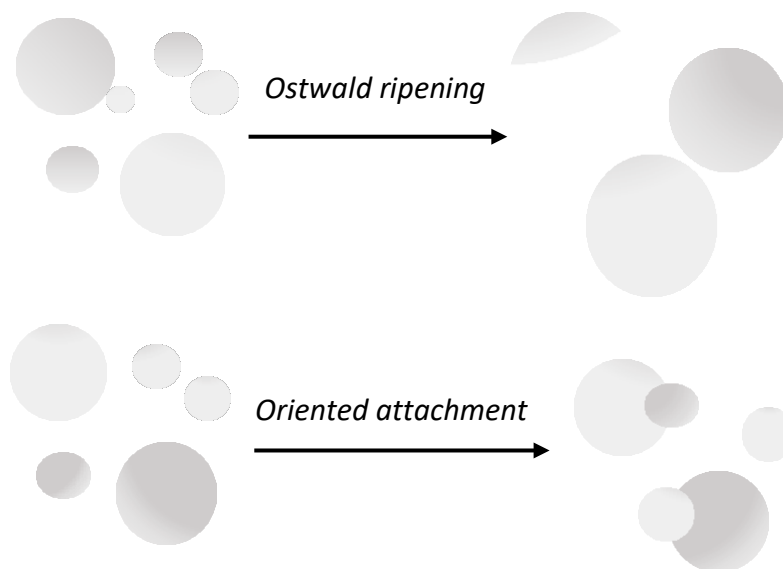
S = grau de supersaturação

O grau de supersaturação é representado como a razão entre a concentração de soluto na solução (C) e a concentração de soluto em equilíbrio (C_{eq}), conforme a Equação 2 (BRAVO, 2017).

$$S = \frac{C}{C_{eq}}$$

Por fim, quando os núcleos estáveis são formados e os mesmos crescem, pode ocorrer o processo de agregação. A agregação é a formação de agregados (ou aglomerados) de cristais primários. Além da agregação, outros processos podem acontecer (Lok M., 2009). O crescimento de partículas via Ostwald ripening (OR) é um exemplo. No OR, as partículas menores se dissolvem e os íons dissolvidos precipitam sobre as partículas maiores, formando assim uma população de partículas maiores. A Figura 8 demonstra o crescimento de partículas via *Ostwald ripening* (OR) e *oriented attachment* (OA). No crescimento via OA, estruturas anisotrópicas são formadas mediante ao crescimento de partículas favorecendo o alinhamento cristalográfico e a interface de substâncias vizinhas (MOURÃO, 2012).

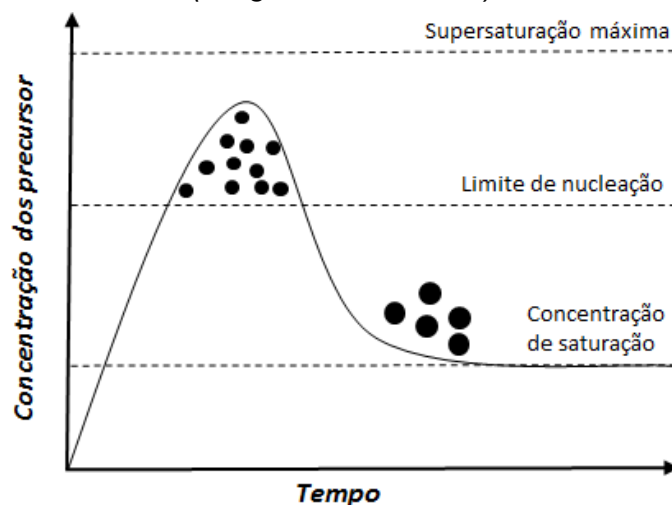
Figura 8. Crescimento de um nanocristal por Ostwald ripening e oriented attachment



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE ZHANG; HUANG, LIN (2010).

A Figura 9 demonstra os processos de nucleação da solução homogênea e crescimento dos núcleos. A nucleação começa a partir do momento em que a concentração dos precursores passa o limite de nucleação. Se a concentração permanecer acima do limite de nucleação durante um intervalo de tempo maior, novas partículas serão formadas, resultando na polidispersão das partículas. Quando a concentração cair abaixo do limite de nucleação, iniciará o crescimento de partículas já existentes (SCHUTH; HESSE; UNGER, 2008) (MOURÃO, 2012).

Figura 9. Esquema de representação de nucleação e crescimento de partículas (Diagrama de LaMer)



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SCHUTH; HESSE, UNGER (2008), MOURÃO (2012) E TARTAJ et al. (2003).

Vários parâmetros na síntese via co-precipitação influenciam as propriedades do produto final obtido. A Tabela 4 demonstra esses parâmetros e suas consequências.

Tabela 4. Parâmetros de síntese via co-precipitação e seus sobre material sintetizado.

Parâmetros de síntese	Efeito
Concentração e composição dos reagentes	Tamanho das partículas
Temperatura	Tamanho das partículas e fases formadas
Tempo de envelhecimento na <i>solução mãe</i>	Desempenho do catalisador formado

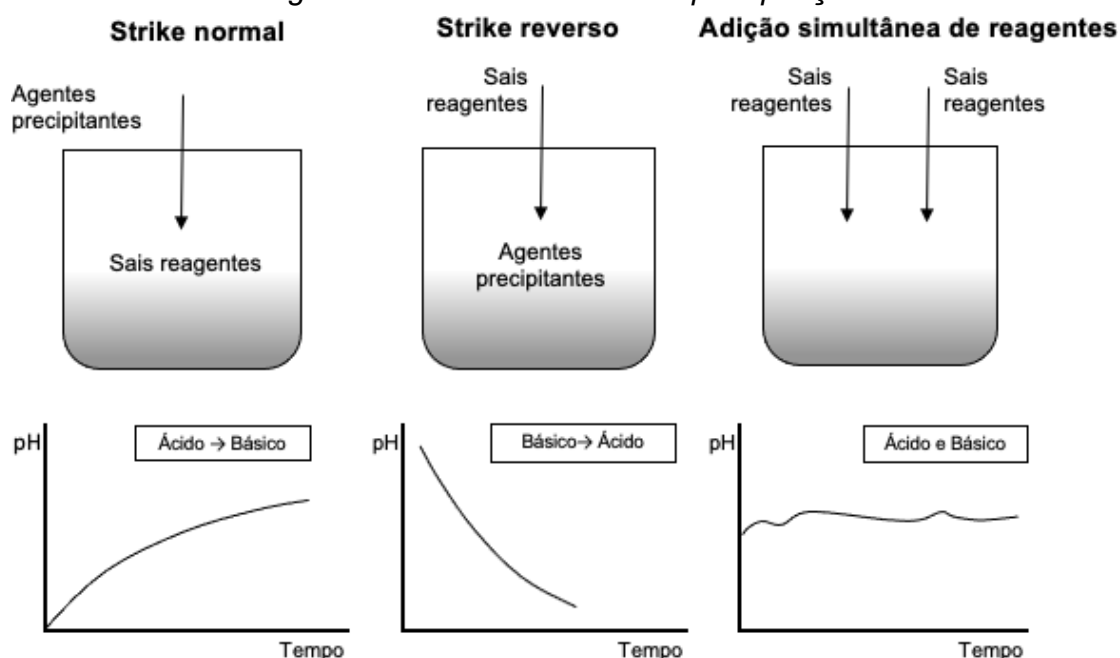
Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE SCHUTH; HESSE, UNGER (2008).

De acordo com SCHUTH; HESSE, UNGER (2008), é desejável que a precipitação ocorra com altas concentrações de íons metálicos. Essas altas concentrações, que resultam em partículas menores com elevadas áreas específicas, aumentam a taxa de nucleação, ocasionando a nucleação homogênea das partículas. Por sua vez, as taxas de nucleação das partículas são sensíveis às mudanças de temperatura. Na maioria dos casos, a precipitação é realizada em temperaturas perto de 373 K. E por fim, o tempo em

que o precipitado fica imerso na solução mãe influencia diretamente no desempenho do produto final. Isso porque quando o precipitado permanece muito tempo na solução “mãe”, suas pequenas partículas se dissolvem e o material é reprecipitado em partículas maiores (processo de OR) resultando no aumento do tamanho das partículas. Além do que, algumas impurezas podem ser redissolvidas (SCHUTH; HESSE; UNGER, 2008).

Existem vários métodos pelos quais a síntese via co-precipitação pode ser realizada. Os mais comumente estudados são o strike normal, strike reverso e adição simultânea de reagentes, conforme ilustrado na Figura 10.

Figura 10. Mecanismos de co-precipitação.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE BRAVO (2017).

No strike normal, uma solução básica de agentes precipitantes é gotejada em uma solução ácida de sais reagentes. Esta síntese começa com pH baixo, uma vez que o pH inicial da reação é o da solução de sais reagentes. Os sais utilizados como reagentes são geralmente nitratos, cloretos, acetatos ou sulfetos. Já os agentes precipitantes, costumam ser soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de amônia (NH₄OH) ou bicarbonato de amônia (NH₄HCO₃). Assim, precursores amorfos à base de hidróxido ou carbonato são gerados (BRAVO, 2017).

Já strike reverso, a solução de sais reagentes é adicionada na solução básica de agentes precipitantes. Nessa condição que se inicia com alto pH os níveis de supersaturação são mais altos que no strike normal, promovendo a nucleação ao invés do crescimento das partículas. Esse mecanismo de strike reverso pode ser conduzido por pH constante ou variado. No constante, grande quantidade de solução de agente precipitante e/ou uma quantidade extra do mesmo é adicionando com o objetivo de manter o pH constante. Já no pH variável, o pH da solução altera de básico para ácido em função do tempo (BRAVO, 2017).

Por último, na adição simultânea de reagentes, os sais reagentes são adicionados simultaneamente sem a adição de um agente precipitante (na maioria dos casos) (BRAVO, 2017).

O mecanismo de co-precipitação aplicado neste estudo é o strike reverso modificado, onde a solução de agentes precipitantes (NaF) é gotejada lentamente na solução de sais reagentes (nitratos de TR).

2.9 NANOFLUORETOS - NaYF₄

Materiais à base de fluoretos têm sido frequentemente utilizados para o processo CAE. Dentro desse contexto, o fluoreto de sódio e ítrio (NaYF₄) vem sendo amplamente explorado, uma vez que o NaYF₄ dopado com TR apresenta mais vantagens quando comparados com outras matrizes cristalinas (SILVA, 2018).

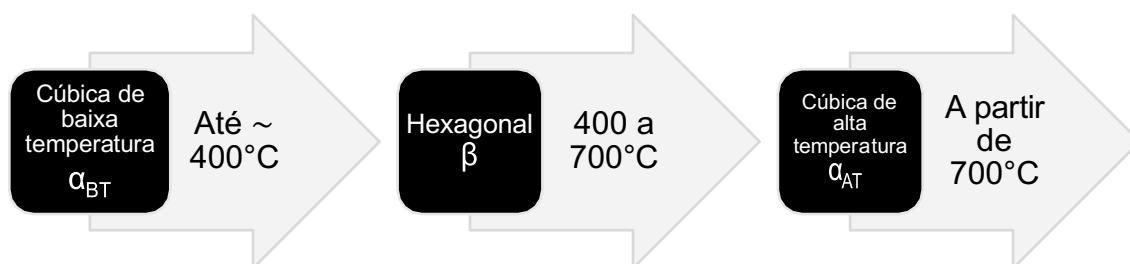
Características como baixa energia de fônon, baixa fotodegradação, elevada transparência nas regiões UV e Vis e alto índice de refração, podem ser observadas no NaYF₄ (JÚNIOR, 2017).

De acordo com a temperatura, esse fluoreto pode cristalizar nos sistemas cúbico e hexagonal, de grupos espaciais *Fm-3m* e *P6*, respectivamente. A fase

cristalina cúbica possui sítios catiônicos de alta simetria que são ocupados aleatoriamente por átomos de Na^+ e Y^{3+} . Por outro lado, a fase hexagonal apresenta três sítios catiônicos de menor simetria de diferentes números de coordenação. Um sítio contém átomos de Y^{3+} e possui número de coordenação 9, outro sítio engloba átomos de Na^+ e Y^{3+} apresentando também número de coordenadas 9, e o último com número de coordenação 6 é ocupado por átomos de Na^+ e vacâncias (LEE; KIM; 2011). Na dopagem dos cristais NaYF_4 com íons Er^{3+} , os íons Er^{3+} substituem os de Y^{3+} , ocupando seus lugares respectivos lugares na rede cristalina.

A Figura 11 demonstra a variação dos sistemas cristalinos do NaYF_4 de acordo com a temperatura.

Figura 11. Transições dos sistemas cristalinos no NaYF_4 de acordo com a temperatura.



Fonte: ELABORADO PELA AUTORA, ADAPTADO DE HÖLSÄ, J. et al. (2014).

Tanto HÖLSÄ, J. et al. (2014) quanto Silva (2018) identificaram, até aproximadamente 400°C, a fase cristalina cúbica de baixa temperatura (α_{BT}). Entre 400 e 700°C é encontrada a fase hexagonal (β). E a partir de 700°C, só a fase cúbica de alta temperatura (α_{AT}) é encontrada.

Outros autores retratam a fase hexagonal como dez vezes mais favorável que a cúbica ao processo CAE (VUKOVIC et al, 2019). A eficiência é justificada pela formação de um campo cristalino menos simétrico em torno dos íons dopantes, além de menores distâncias entre os íons de TR, que resulta no

aumento da probabilidade de ocorrer transições eletrônicas $4f-4f$ (GONÇALVES, 2016).

3.0 SÍNTESE DO $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{TR}^{3+}$

No campo de síntese de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}, \text{TR}^{3+}$, Yasyrkina et al (2014) alcançaram a fase hexagonal utilizando o método de co-precipitação exclusivamente com ordem reversa (adição de NaF em uma solução de PEI com nitrato de TR) e pH em 12 [ajustado com ácido nítrico (HNO_3)]. Uma solução molar de 0,35 M foi preparada com a composição química $\text{NaY}_{0,6}\text{Yb}_{0,3}\text{Er}_{0,1}\text{F}_4$, em razão da mesma ser citada pelos autores como a mais eficiente no processo de CAE. Nessa síntese, a solução foi preparada com um excesso de 10 vezes de NaF e permaneceu sob agitação durante 7 dias. Após a agitação, a solução foi centrifugada a 3000 rotações por minuto (RPM), lavada 2 vezes com água destilada e seca ao ar a 35°C . Posteriormente, dois tratamentos térmicos foram submetidos à amostra (250°C e 600°C), a fim de avaliar sua luminescência. Em relação aos resultados, nas amostras monofásicas de fase hexagonal, são reportadas partículas com tamanho de 100-150 nm e aglomerados de 300-1000 nm. Em relação à luminescência, o tratamento térmico a 250°C dá origem a três picos na parte visível do espectro correspondentes as transições do Er^{3+} . São eles: ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (verde – 525 nm), ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (verde – 545 nm) e ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (vermelho – 660 nm).

Assim como Yasyrkina et al (2014), Kuznetsov et al (2012) obtiveram a fase hexagonal através do método de co-precipitação utilizando o strike reverso com o aditivo orgânico PEI. Foi preparada uma solução molar de 0,35 M de nitratos de TR atendendo a composição química $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,17}\text{Er}_{0,03}\text{F}_4$. A solução de nitratos foi preparada com excesso de $\text{Na}:\text{Y} = 10:1$, mantida sob agitação magnética, e por fim lavada com água destilada. No material formado foram identificadas partículas com 100-150 nm de tamanho, e aglomerados de 0,3-1,0 μm . Em relação à luminescência, o trabalho aborda maior intensidade da transição vermelha à verde quando o fluoreto adota estrutura hexagonal.

Através do método hidrotérmico, Zhao et al (2008) também identificaram a fase hexagonal de nanocristais de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. A síntese começa com a preparação (mistura e agitação) de uma solução aquosa de NaYF_4 , até o aparecimento do precipitado. Em sequência, a solução de NaF foi adicionada lentamente a solução anterior, e permaneceu sob agitação por 1h com pH mantido em 6-7. A solução precursora realizada foi disposta em uma autoclave de 60 mL, e então levada à um forno digital com 200°C por 2-3h. Posteriormente o material foi esfriado em temperatura ambiente, centrifugado a 600 RPM por 15 min e lavado com água deionizada. A secagem do material foi feita a vácuo em 60°C por 24h, e a calcinação a 300°C por 2h. Neste artigo, as nanopartículas hexagonais sintetizadas apresentam maior luminescência vermelha ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

De outro modo, Bartha et al (2017) conseguiram sintetizar a fase hexagonal pelo método sol-gel. O sol é preparado através da mistura dos nitratos de terras raras e sódio. O transparente sol é agitado por 2 horas e levemente evaporado até seu escurecimento. Então, o pó xerogel foi seco a 60°C durante 24 horas e calcinado por 1 hora em diferentes temperaturas até 600°C . A fase cristalina hexagonal foi obtida em altas temperaturas ($\sim 600^\circ\text{C}$). Nessas temperaturas, foram identificadas micropartículas aglomeradas compostas por nanocristalitos menores, com 400 – 500 nm de tamanho. Luminescência nas faixas de comprimentos de onda verde e vermelha é observada quando o fluoreto adota estrutura hexagonal. A taxa de luminescência aumenta proporcionalmente com a temperatura de calcinação. Luminescência nas faixas de comprimentos de onda verde e vermelha é observada quando o fluoreto adota estrutura hexagonal. A taxa de luminescência aumenta proporcionalmente com a temperatura de calcinação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

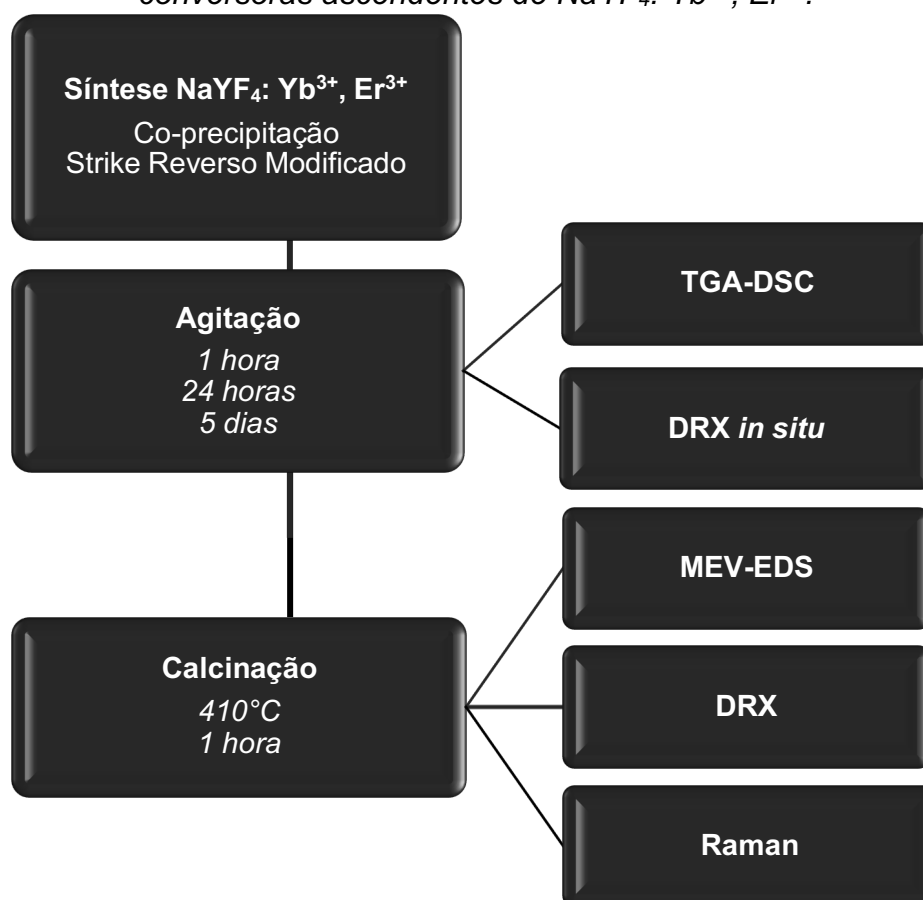
3.1 MATERIAIS

Para a síntese de partículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ via co-precipitação foram utilizados nitratos de TR e polietilenoimino (PEI 50%) da Sigma-Aldrich® e Fluoreto de Sódio (NaF 99,99%) da Vetec®. Os nitratos de TR mencionados se especificam em: nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) de pureza 99,8%, nitrato de itérbio ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) de pureza 99,9%, e nitrato de érbio ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) de pureza 99,9%. Todos foram empregados sem purificação adicional.

3.2 MÉTODOS

Além da síntese de estruturas conversoras ascendentes via método de co-precipitação através do mecanismo strike reverso modificado, o atual trabalho irá analisar através de caracterizações distintas, a relação da influência do tempo de síntese, do pH e do aditivo orgânico PEI sobre a estrutura e a morfologia dos materiais. O fluxograma da Figura 12 ilustra a metodologia adotada na dissertação.

Figura 12. Metodologia adotada para síntese e caracterização de estruturas conversoras ascendentes de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

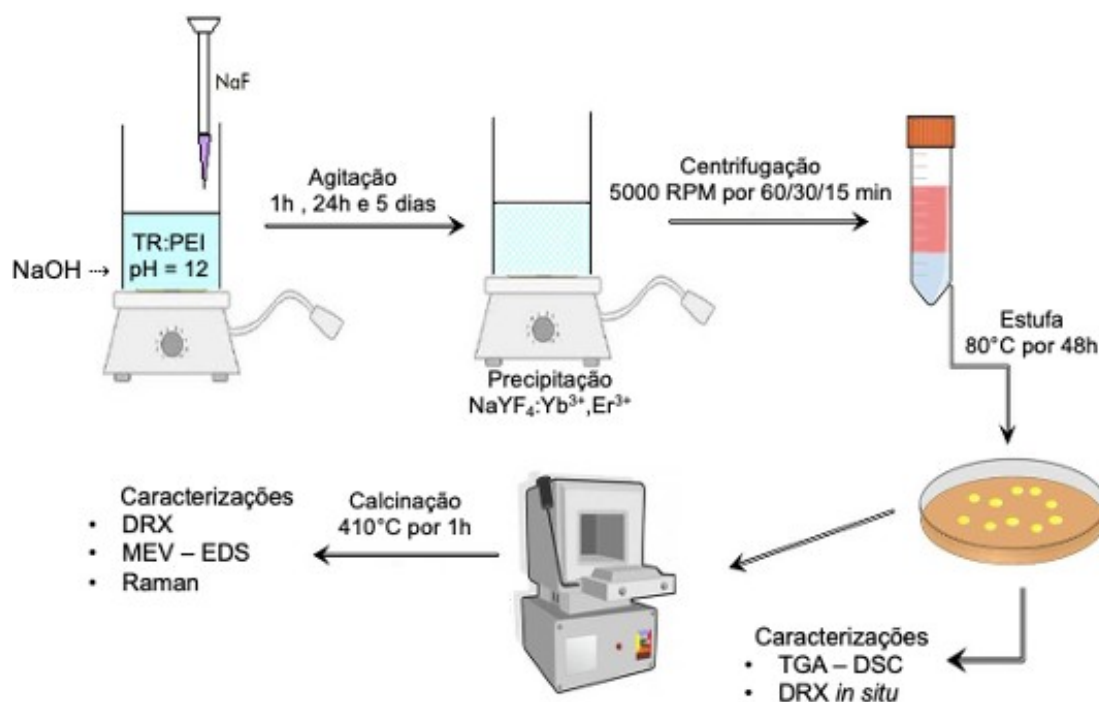


Fonte: AUTORA (2020).

3.2.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ VIA CO-PRECIPITAÇÃO

As estruturas propostas nesse trabalho ($\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) foram obtidas através da síntese via co-precipitação por strike reverso modificado, como ilustrado na Figura 13.

Figura 13. Obtenção de partículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ pelo método de co-precipitação por strike reverso modificado.



Fonte: AUTORA (2020).

Conforme a estequiometria pretendida, os reagentes iniciais foram pesados a fim de produzir a composição nominal $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$. A síntese de partículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ consiste basicamente em duas etapas.

Na primeira, uma solução aquosa dos nitratos de terras-raras é obtida através da dissolução de 1,26g de $(\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O})$, 0,31g de $(\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O})$ e 0,05g de $(\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O})$, com concentração final de $0,35 \text{ mol L}^{-1}$, em 12mL da solução do aditivo orgânico de PEI com concentração $9,1 \text{ g L}^{-1}$.

A segunda etapa se inicia com a preparação da solução de NaF. 1,73 g de NaF foi dissolvido em 118 mL de água visando atingir a concentração de $0,35 \text{ mol L}^{-1}$. A adição de NaF irá promover a precipitação do composto de interesse. Será adicionado excesso de NaF (12:1) pois de acordo com Kuznetsov et al (2012), o excesso de NaF induz a formação de NaYF_4 ao invés de YF_3 . O pH da solução de nitratos que anteriormente a segunda etapa se estabelece em 5 e através da adição da solução de NaOH (1 mol L^{-1}) é elevado e mantido em 12.

Na síntese via co-precipitação, foi empregado o mecanismo de strike reverso modificado, onde a solução de NaF foi lentamente gotejada na solução dos nitratos de terras-raras com pH = 12 sob vigorosa agitação magnética à temperatura ambiente, e o pH da solução altera de ácido para básico com a adição de NaOH. três lotes foram sintetizados variando-se o tempo de síntese: 1 hora, 24 horas e 5 dias. Os parâmetros das sínteses estão resumidos no Quadro 2.

Quadro 2. Condições experimentais para síntese de pós de $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.17}\text{Er}_{0.03}\text{F}_4$.

Amostras	Parâmetros das sínteses
Pp12-1h	0.35 mol L ⁻¹ , pH = 12, agitação de 1 hora e calcinação a 410°C.
Pp12-24h	0.35 mol×L ⁻¹ , pH = 12, agitação de 24 horas e calcinação a 410°C.
Pp12-5d	0.35 mol×L ⁻¹ , pH = 12, agitação de 5 dias e calcinação a 410°C.

Fonte: AUTORA (2020).

As amostras foram centrifugadas por 60, 30 e 15 minutos sob 5000 RPM. Em seguida, o pó foi lavado duas vezes com água destilada e uma com etanol. Na estufa os pós foram secos por 48 horas a 80 °C. Finalizando esta etapa, aproximadamente 0,035 g de cada amostra foram separadas para a caracterização térmica. Os restantes dos pós foram calcinados por 1 h em temperatura de ~ 410 °C.

O procedimento de síntese do material obtido foi realizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio (DEQM/Puc-Rio).

3.2.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ DE MORFOLOGIA E ESTRUTURA CONTROLADAS

Além de se monitorar o tempo de reação, reportado na seção anterior, uma nova abordagem experimental foi adotada, modificando-se parâmetros de síntese como concentração dos reagentes e método de síntese para mistura de reagentes.

Nessa síntese, nanoestruturas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ foram sintetizadas também pelo método de co-precipitação por mistura de reagentes (mPp12-1h). Assim, soluções aquosas 0,05 mol/L dos nitratos de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$; 2,55 g/133 mL), itérbio ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$; 0,63 g/28 mL) e érbio ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$; 0,11g/5 mL) foram adicionadas numa solução 10 %m/v de aditivo orgânico polietilenoimina (PEI). Em seguida, 33 mL de uma solução 1 mol/L de NaF, previamente preparada, foram adicionados à solução de sais nitrato sob agitação magnética vigorosa. O pH foi ajustado em 12 com a adição conveniente de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L, a suspensão obtida ficou sob agitação magnética por 1 hora. Finalmente, o precipitado foi centrifugado por 5 minutos sob 5000 RPM, lavado com água destilada e etanol por três vezes, e seco em estufa a 80 °C, durante a noite.

De acordo com os parâmetros de síntese utilizados, essa amostra foi nomeada de mPp12-1h.

3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS PARTICULAS CONVERSoras ASCENDENTES $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

As amostras Pp12-1h, Pp12-24h, Pp12-5d e mPp12-1h foram caracterizadas por:

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Análise Termogravimétrica (TGA);

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Difração de Raios-X (DRX);
- Difração de Raios-X *in situ* (DRX *in situ*);
- Espectroscopia Raman.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi executada simultaneamente com a análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento da Perkin-Elmer, modelo STA-6000, disponível no Laboratório de análises térmicas e difração de raios-X em condições não ambientais do DEQM/PUC-Rio. As análises foram realizadas sob atmosfera de ar ao fluxo de 50 mL min⁻¹, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ até a temperatura de 800 °C.

Para aquisição dos difratogramas *in situ*, coletados em 30, 300, 500 e 750 °C, foi utilizado um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, acoplado a uma câmara XRK900, radiação CuK_α (K_α= 1,5418 Å), no intervalo 2θ = 10-70°, passos de 0,02° e 1s por passo.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram realizadas Laboratório de Síntese e Caracterização de Nanomateriais do DEQM/PUC-Rio. Utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi TM3000 com software TM-3000 equipado com sistema de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia modelo SwiftED3000 para caracterizar a morfologia, estrutura e composição química dos materiais.

A espectroscopia Raman foi realizada no Laboratório de Nanoestruturas Plasmônicas do UFJF. Os espectros foram efetuados por um espectrômetro Raman dispersivo Bruker, modelo SENTERRA, acoplado a uma lente objetiva de 50x de aumento. A radiação incidente foi de 785 nm com uma potência de 10 mW e tempo de aquisição de 60 s por espectro.

No laboratório de caracterização de materiais do Centro Universitário de Volta Redonda foi realizado a difração de raios-X (DRX) através do difratômetro modelo XRD-6100 da marca SHIMADZU. Os parâmetros adotados foram: CuK_α (λ = 1.5418 Å), de 10 a 80°, tempo de coleta de 2 s e passos a 0,02 °.

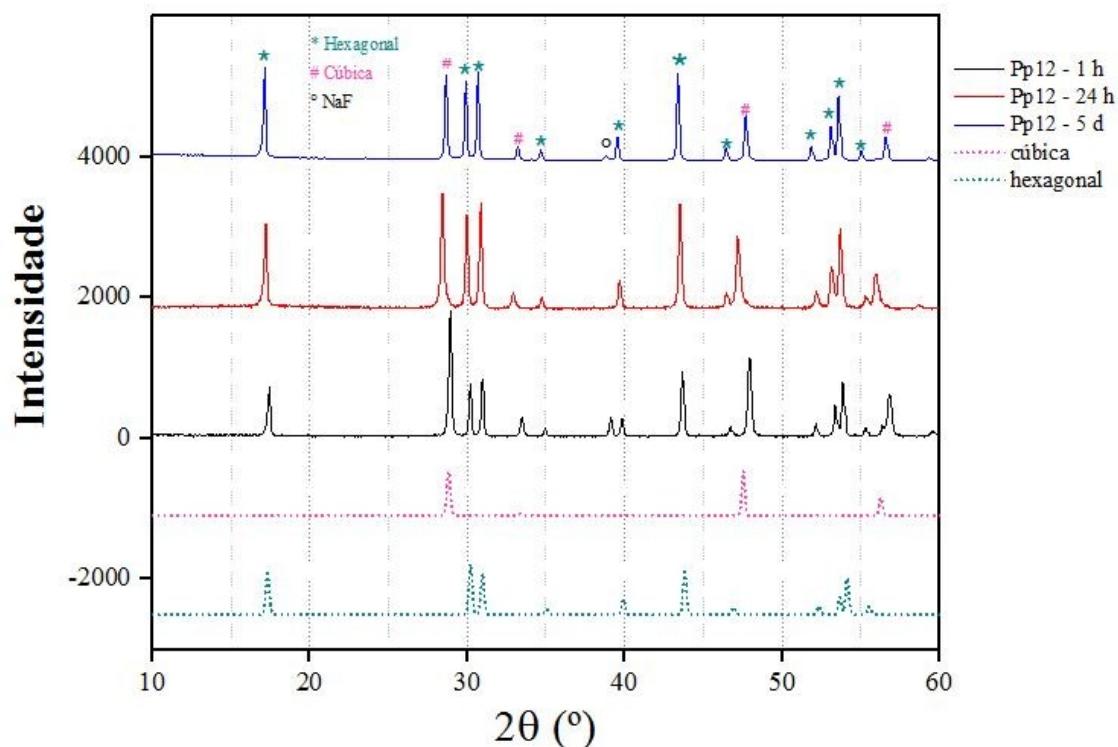
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO NA SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ VIA CO-PRECIPITAÇÃO

4.1.1 ANÁLISE POR DRX

A Figura 14 retrata os difratogramas das amostras Pp12-1h, Pp12-24h e Pp12-5d, além dos padrões teóricos de difração de raios-X das fases cúbica (ICSD 77101) e hexagonal (ICSD 51916), respectivamente, para fins comparativos.

Figura 14. Difratogramas das amostras Pp12-1h, Pp12-24h e Pp12-5d.



Fonte: AUTORA (2020).

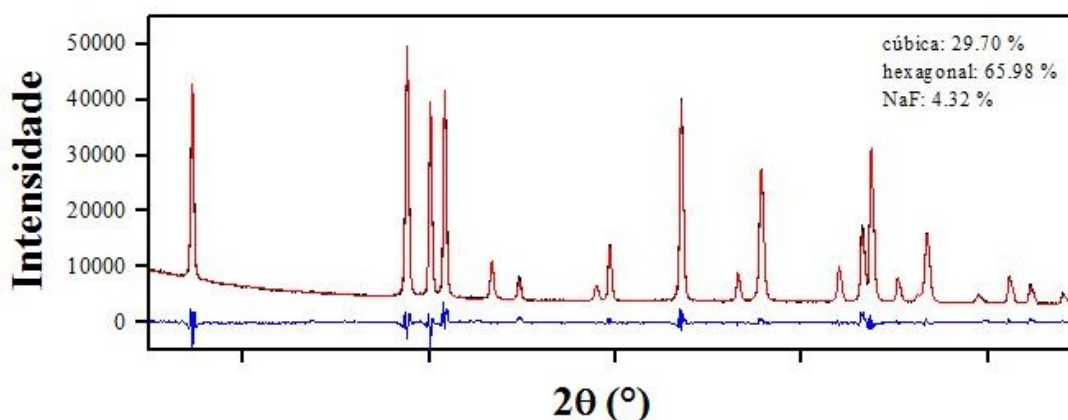
Através dos difratogramas das amostras calcinadas a 410°C com diferentes tempos de síntese, pode-se identificar a combinação das fases cúbica

e hexagonal do composto $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. A fase hexagonal é identificada nas linhas de difração com 2θ igual a $17,12^\circ$, $29,86^\circ$, $30,64^\circ$, $34,62^\circ$, $39,62^\circ$, $43,34^\circ$, $46,44^\circ$, $51,8^\circ$, $53,14^\circ$, $53,56^\circ$ e $54,96^\circ$. E a fase cúbica (α) é observada nos picos onde 2θ corresponde a $28,62^\circ$, $33,16^\circ$, $47,74^\circ$ e $56,64^\circ$.

Comparando o difratograma da amostra Pp12-1h com os difratogramas teóricos apresentados, é possível identificar a mistura das duas fases citadas. Nas amostras Pp12-24h e Pp12-5d, os picos referentes a fase hexagonal apresentam intensidade semelhante aos referentes a fase cúbica. Desta forma, podemos concluir que a temperatura de calcinação utilizada é intermediária entre a temperatura das fases cúbica e hexagonal. Além disso, em 2θ $38,84^\circ$ é observado um pico de NaF correspondente ao excesso do mesmo utilizado na síntese, como abordado anteriormente.

A Figura 15 apresenta o difratograma da amostra Pp12-1h análise pelo método de refinamento de Rietveld.

Figura 15. Difratograma da amostra Pp12-1h pelo método de refinamento de Rietveld.



Fonte: AUTORA (2020).

Através da análise pelo método de refinamento de Rietveld do difratograma da amostra Pp12-1h, é possível observar uma predominância da fase hexagonal comparada a cúbica. Sendo 65,98% fase hexagonal, 29,70% fase cúbica, e 4,32% de NaF. A presença de NaF na amostra mais uma vez é

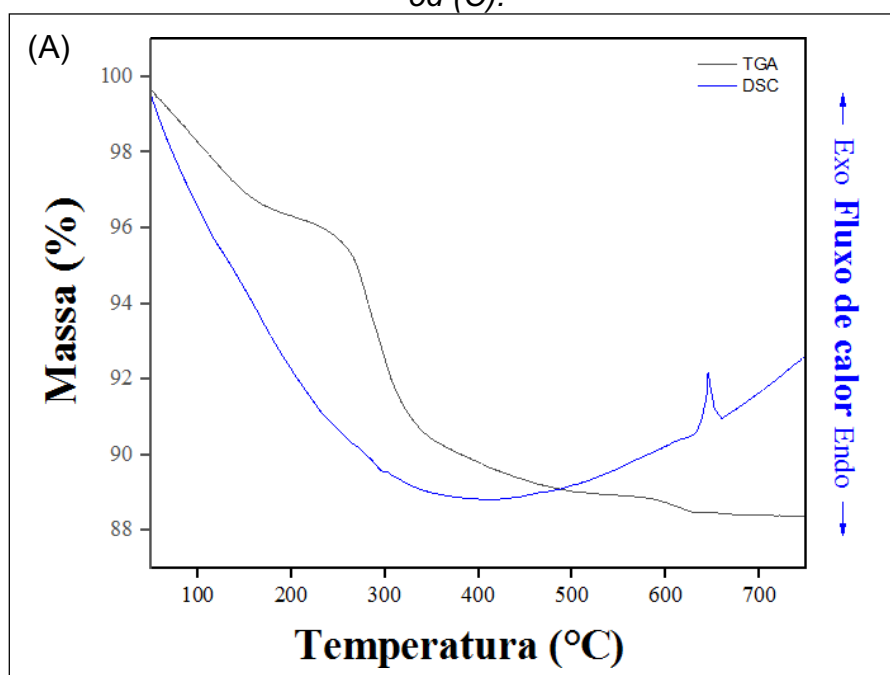
justificada pelo excesso de NaF utilizado em síntese para induzir a formação de NaYF₄ ao invés de YF₃, e possível processo de re-precipitação deste sal, como será discutido na próxima seção (KUZNETSOV et al, 2012).

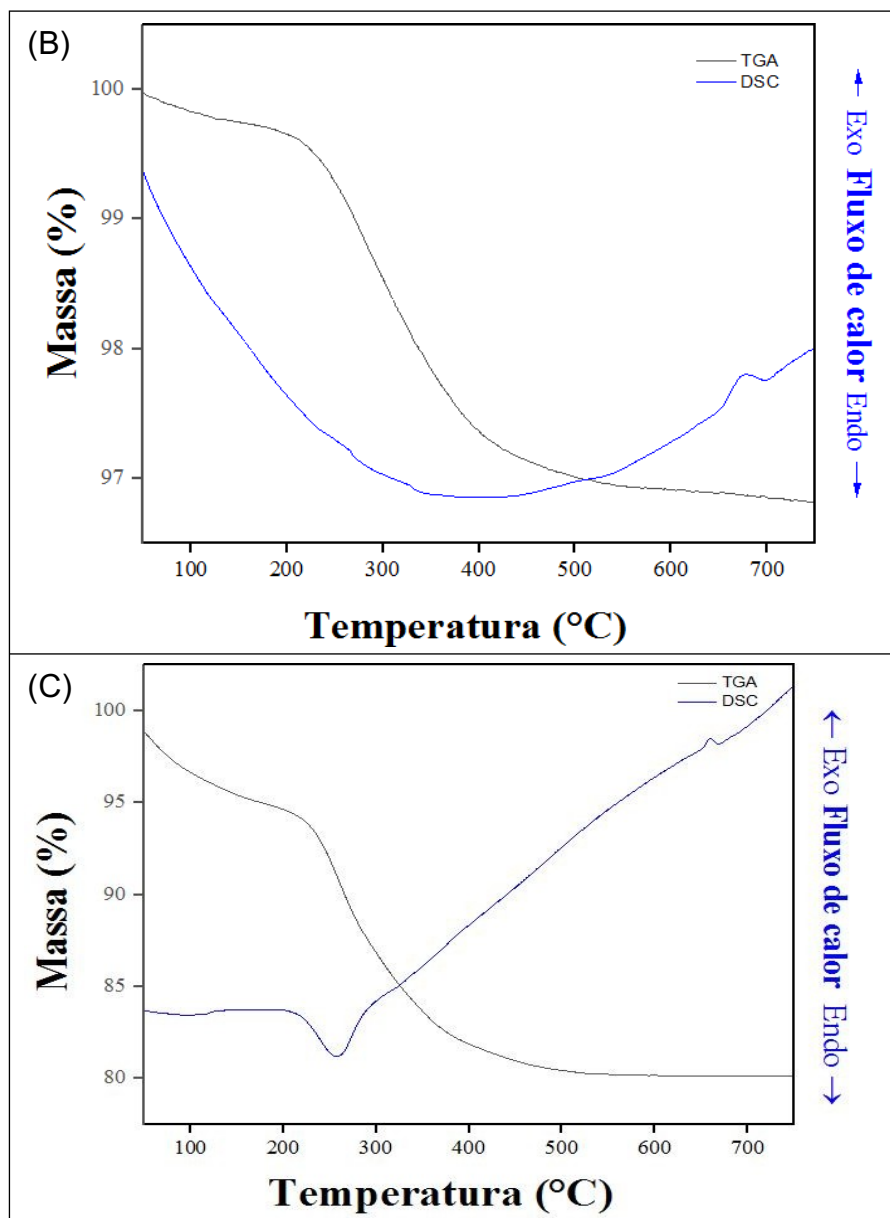
A adição do PEI durante a síntese por co-precipitação influencia diretamente na formação da fase do material obtido. Yasyrkina et al (2014) retratam que a adição do PEI modifica o processo químico direcionando para fase hexagonal, em consequência da modificação na cinética da reação que seu uso resulta. Uma possível explicação para esse fato, abordado previamente por Kuznetsov et al (2012), é a formação de complexos estáveis TR: PEI, resultando primeiro na supersaturação dos íons de sódio ao invés dos TR.

4.1.2 ANÁLISES TÉRMICAS (TGA-DSC)

Na Figura 16 demonstra as curvas TGA-DSC das amostras Pp12-1h, Pp12-24h e Pp12-5d.

Figura 16. Curvas TGA-DSC das amostras Pp12-1h (A), Pp12-24h (B) e Pp12-5d (C).





Fonte: AUTORA (2020).

A interpretação das curvas de TGA é baseada na norma ASTM E 2550, onde a T_i (temperatura inicial) é considerada a menor temperatura que inicia a variação de massa, e a T_f (temperatura final) a menor temperatura que indica que o processo de variação de massa foi encerrado. A temperatura de onset (T_{onset}), intitulada de início extrapolado/matemático, é determinada pela interseção de duas retas tangentes à curva. A primeira reta tangente é traçada a partir de um ponto na curva anterior ao decaimento, e a segunda reta é traçada a partir de um ponto de inflexão da curva. A variação de massa se dá pela

diferença de um ponto anterior ao evento e um posterior (BANDEIRA, 2015) (CONEJO, 2015).

A curva DSC por sua vez é regida pela norma ASTM E 472, onde as reações exotérmicas são representadas no sentido positivo das ordenadas (para cima) (BANDEIRA, 2015).

Mediante a análise da curva TGA da Figura 15 (A) é possível identificar para a amostra Pp12-1h três estágios de perda de massa. O primeiro, observado aproximadamente entre 51 °C - 160 °C possui uma perda de 2,87% e está associado à eliminação de água e íons nitratos (GAO et al, 2016). Segundo Yang et al (2012), uma pequena perda abaixo de 200°C é descrita como água adsorvida. O segundo estágio de perda de massa localizado aproximadamente entre 246 °C - 349 °C, apresenta uma perda significativa de 5,36% relacionada à decomposição do complexo TR:PEI (Kuznetsov et al 2012). A terceira e última perda de massa ocorre entre 588 °C - 629 °C e está associada a liberação de CO₂ pertinente a decomposição de orgânicos remanescentes presentes na síntese (GAO et al, 2016). Posterior a essa perda, aproximadamente em 633 °C, a curva DSC apresenta um pico exotérmico intenso relacionado a transição entre a fase hexagonal, β -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ e a fase cúbica de alta temperatura, α_{AT} -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (GAO et al, 2016).

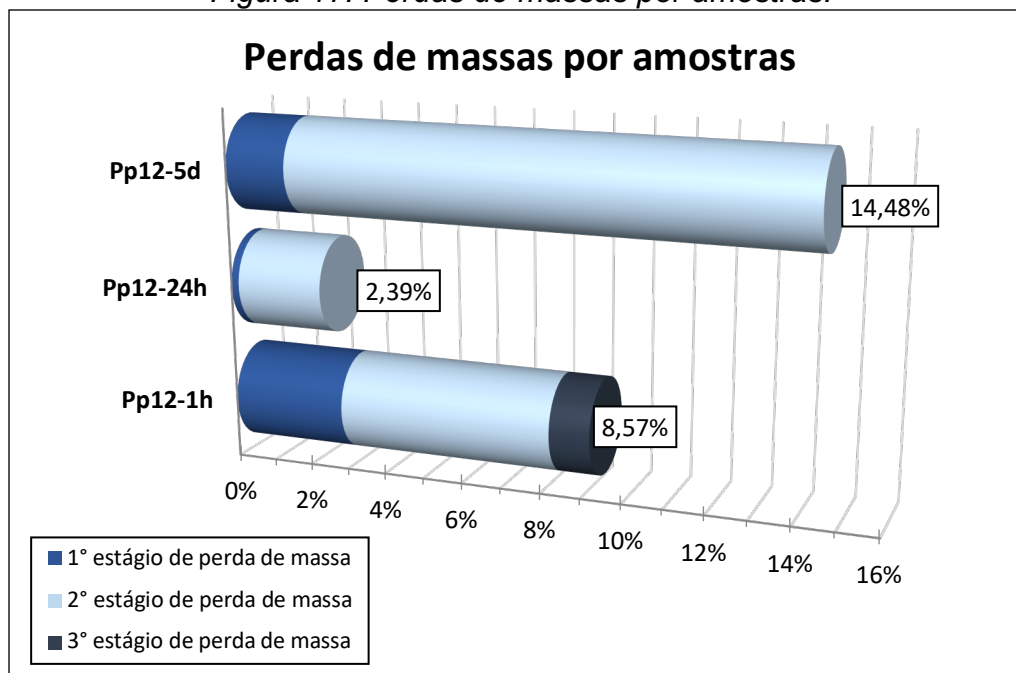
Apesar do perfil da curva DSC da amostra Pp12-24h (Figura 15 (B)) ser semelhante à da curva da Figura 15 (A), apenas dois estágios de perda de massa podem ser identificados na curva de TGA. O primeiro estágio observado aproximadamente entre 52 °C – 126 °C, possui perda de massa de 0,19% e assim como a amostra Pp12-1h, está relacionado à saída de água adsorvida (Yang et al, 2012) e íons nitratos (GAO et al, 2016). Já o segundo estágio, localizado aproximadamente entre 223 °C – 402 °C apresenta uma perda de massa de 2,2% referente a decomposição de PEI pela liberação de CO₂ (GAO et al, 2016). Um possível motivo para uma menor perda de massa é o tempo de síntese da utilizado, no qual os íons necessários para a formação do cristal já estão incorporados no mesmo, permanecendo o PEI em solução sendo decomposto em CO₂. Na curva DSC, aproximadamente em torno de 653°C a

curva DSC é possível observar um pico exotérmico menos intenso comparado ao da Figura 14 (A), também relacionado à transição de fase $\beta \rightarrow \alpha_{AT}$ -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (GAO et al, 2016).

A curva TGA da amostra Pp12-5d (Figura 15 (C)) também retrata dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio situado aproximadamente entre 51 °C – 82 °C, de forma semelhante as análises anteriores, está associado à perda de água adsorvida (Yang et al, 2012) e íons nitratos (GAO et al, 2016). O segundo estágio, localizado aproximadamente entre 172 °C - 380 °C retrata uma perda significativa de 12,92% relacionada à decomposição de PEI remanescente (GAO et al, 2016), além da evaporação lenta de NaF (HÖLSÄ et al, 2014). De acordo com Hölsä et al (2014), após a remoção dos solventes a evaporação do NaF utilizado em excesso na síntese ocorre de forma lenta. Acompanhado desse estágio, por volta de aproximadamente 219 °C a curva DSC demonstra um pico endotérmico correspondente a transição de fase $\alpha_{BT} \rightarrow \beta$ -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (Yu et al, 2010) (Zhao et al, 2008). De acordo com Yu et al. (2010) e Zhao et al (2008) uma possível explicação para a existência desse pico endotérmico decorre da anisotropia do cristal, onde o agente quelante utilizado (PEI) pode estar favorecendo o crescimento de uma das faces dos cristais. Além disso, em aproximadamente 653 °C é possível observar um pico exotérmico pouco intenso correspondente à transição de fase $\beta \rightarrow \alpha_{AT}$ -NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺ (GAO et al, 2016).

A Figura 17 retrata os estágios de perda de massa de cada amostra assim como a porcentagem de perda total por amostra.

Figura 17. Perdas de massas por amostras.



Fonte: AUTORA (2020).

A significativa perda de massa da amostra Pp12-5d no segundo estágio, pode estar relacionada ao NaF utilizado em síntese. Na amostra Pp12-1h, devido ao menor tempo de síntese somente cristais de NaYF_4 foram formados e o excesso de NaF permaneceu no sobrenadante. Já na amostra com 5 dias de agitação (Pp12-5d), é possível sugerir que paralelo ao crescimento de partículas ocorreu a diminuição do volume da solução, além da evaporação natural de solvente em razão da síntese ter ocorrido em ambiente aberto. Portanto, é possível dizer que ocorreu uma mudança na solubilidade do NaF, em função da qual uma parte pode ter sido depositada na superfície das partículas de NaYF_4 . Nesse sentido, uma maior precipitação de NaF (e lenta) pode ter resultado em uma maior perda de massa no segundo estágio, além da decomposição do PEI remanescente. Como descrito anteriormente, a faixa de decomposição do NaF está compreendida aproximadamente entre 172 °C - 380 °C.

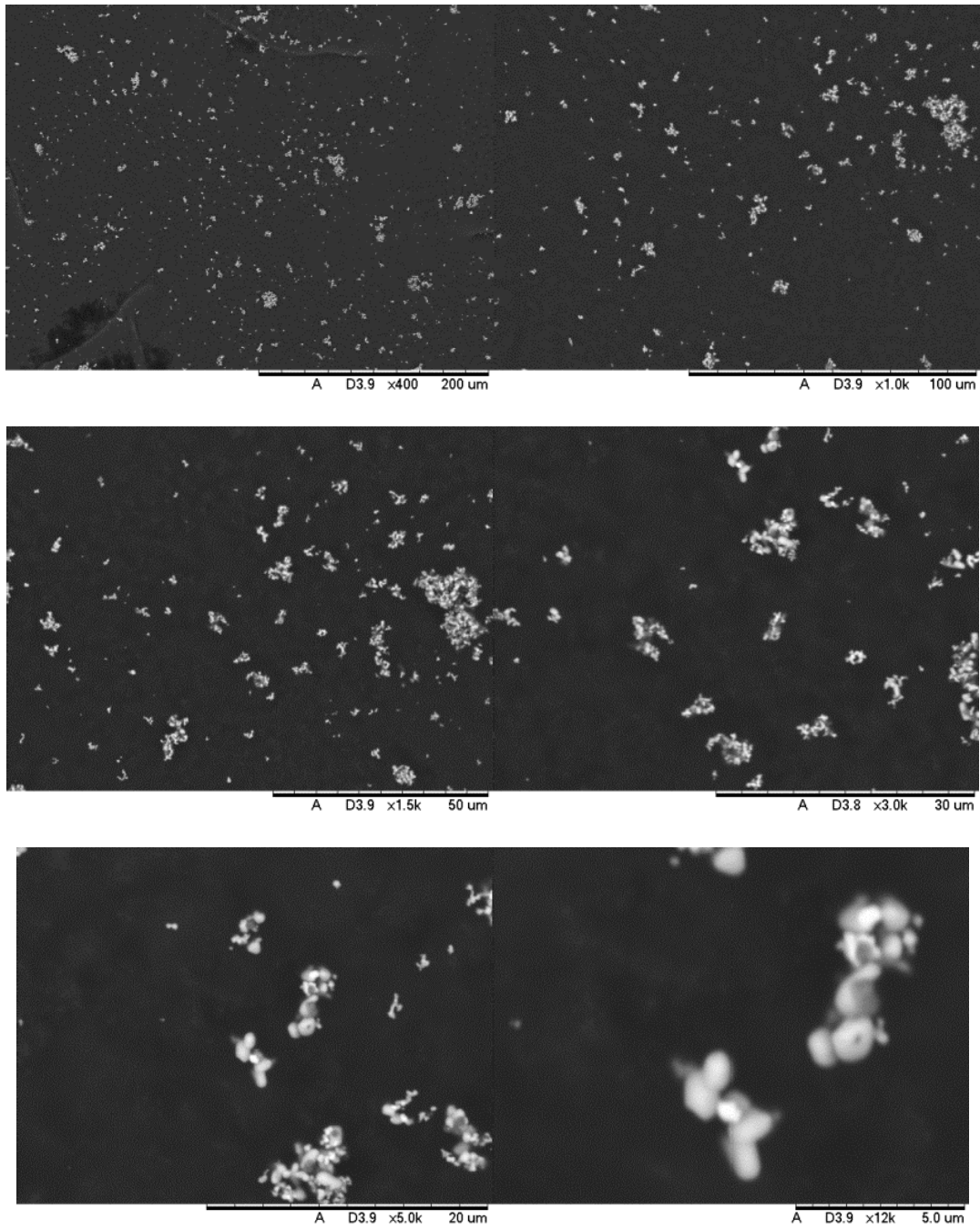
O mecanismo de formação das partículas também pode influenciar na perda de massa. Na amostra Pp12-1h é possível observar uma maior perda de água adsorvida e íons nitratos comparada as amostras Pp12-24h e Pp12-5d.

Essa perda por estar associada a partículas menores que adsorvem mais água e íons nitratos em razão da sua maior área de superfície. Por outro lado, pode-se dizer que as partículas da amostra Pp12-24h são maiores pois houve tempo suficiente para crescimento de cristais, resultando em uma menor área superficial, e em consequência, menor adsorção das espécies presentes no meio reacional. O MEV das amostras apresentado posteriormente (Figuras 17, 18, e 19) corroboram com a discussão apresentada.

4.1.3 ANÁLISES MORFOLÓGICAS (MEV-EDS)

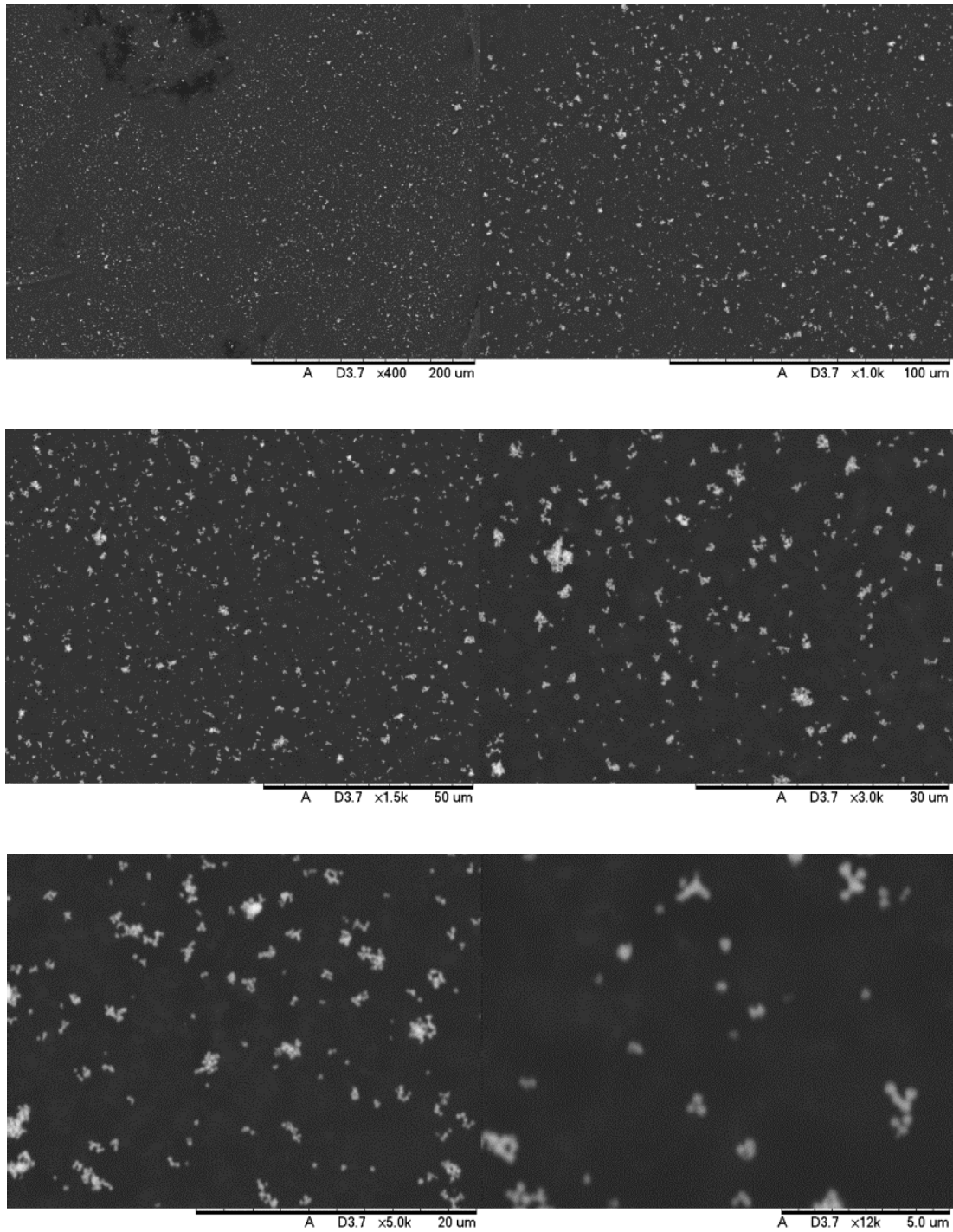
As Figuras 18, 19 e 20 mostram a análise por microscopia eletrônica de varredura acoplado a um espectrômetro de raios X por energia dispersiva (MEV-EDS) das amostras Pp12-1h, Pp12-24h e Pp12-5d, respectivamente.

Figura 18. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pp12-1h.



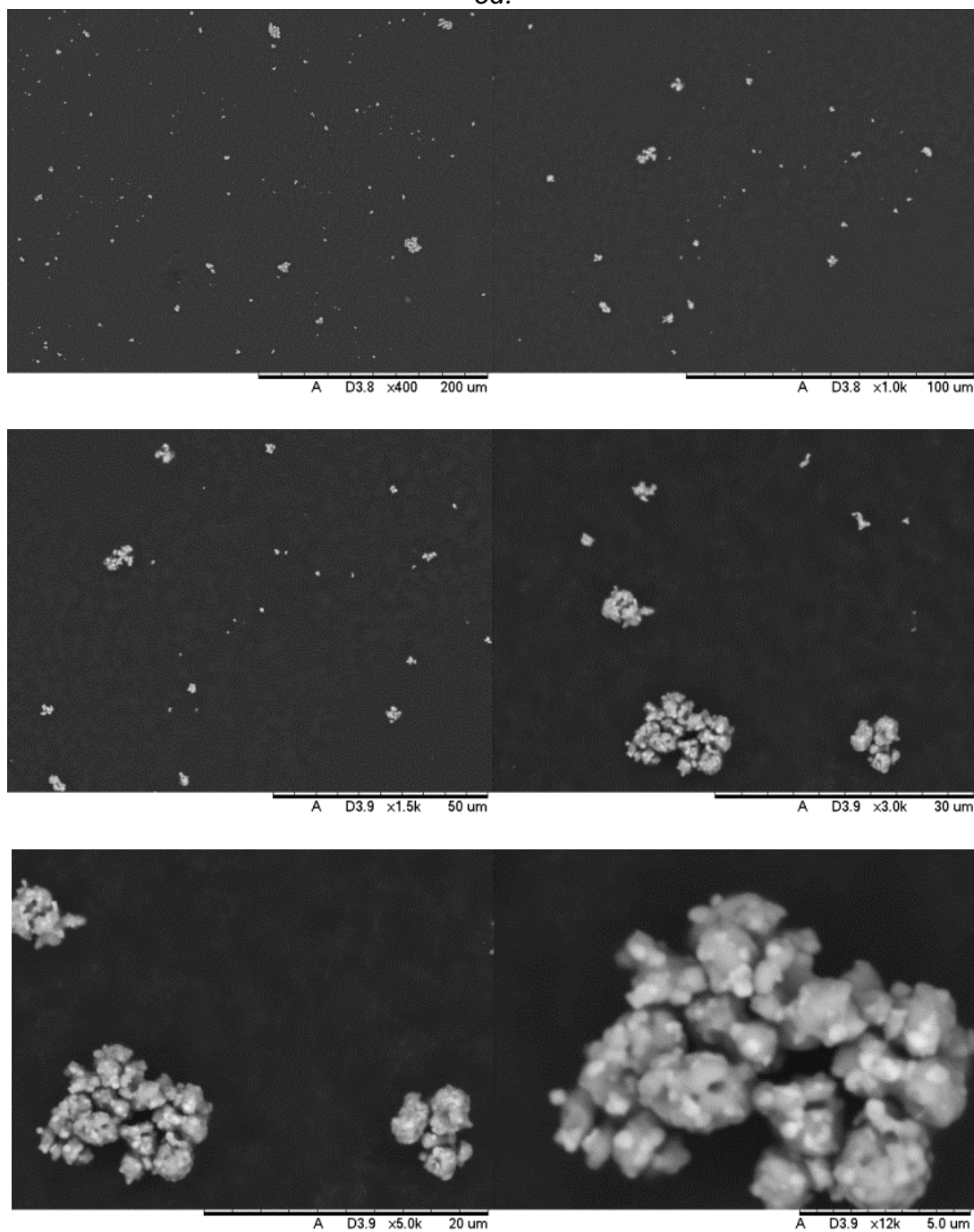
Fonte: AUTORA (2020).

Figura 19. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pp12-24h.



Fonte: AUTORA (2020).

Figura 20. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra Pp12-5d.



Fonte: AUTORA (2020).

Na amostra Pp12-1h, é possível identificar a presença de agregados com distribuição não uniforme. Com o aumento do tempo de síntese, na amostra Pp12-24h, as partículas não apresentam formatos definidos, e aparentam ser maiores, porém, mais dispersas quando comparadas a amostra Pp12-1h. Na

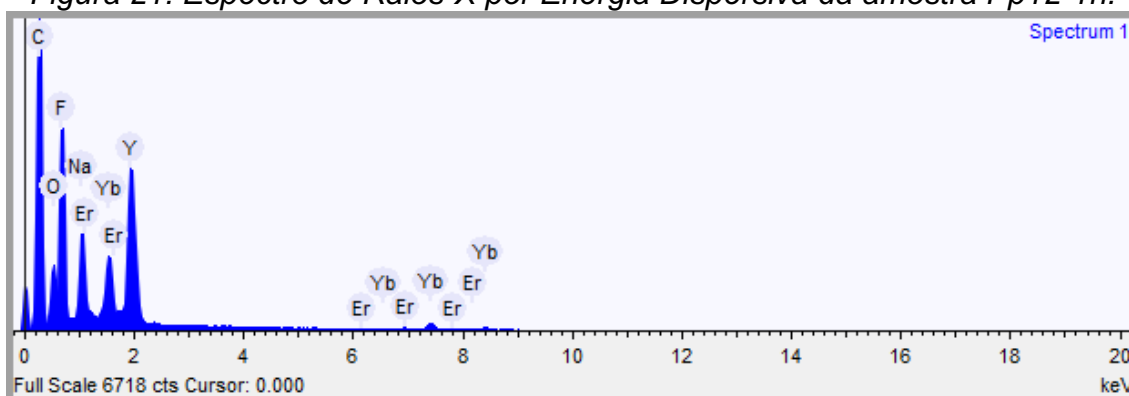
amostra Pp12-5d as partículas continuam sem formato definido e é possível identificar a presença de aglomerados maiores quando comparado as outras amostras, e especialmente à amostra Pp12-24h. É possível sugerir que maiores tempos de síntese influenciam o processo de Ostwald ripening, onde partículas maiores agregam as menores, formando aglomerados maiores sem formato definido.

Pela análise das imagens de MEV percebe-se, também, que a obtenção de partículas com formato definido não foi possível pois o material está em estágio avançado de coalescência. Aglomerados com cerca de 20 μm foram observados na amostra Pp12-5d, tamanho 2 vezes maior do que os aglomerados da amostra Pp12-1h, e por sua vez maiores que da amostra Pp12-24h.

Com isso, é possível concluir que o aumento do tempo de síntese, influencia na perda de forma das partículas produzidas, em função da agregação das mesmas. A difusão de íons é facilitada em solução mãe, o que favorece o crescimento dos cristais (BARTHA et al, 2017).

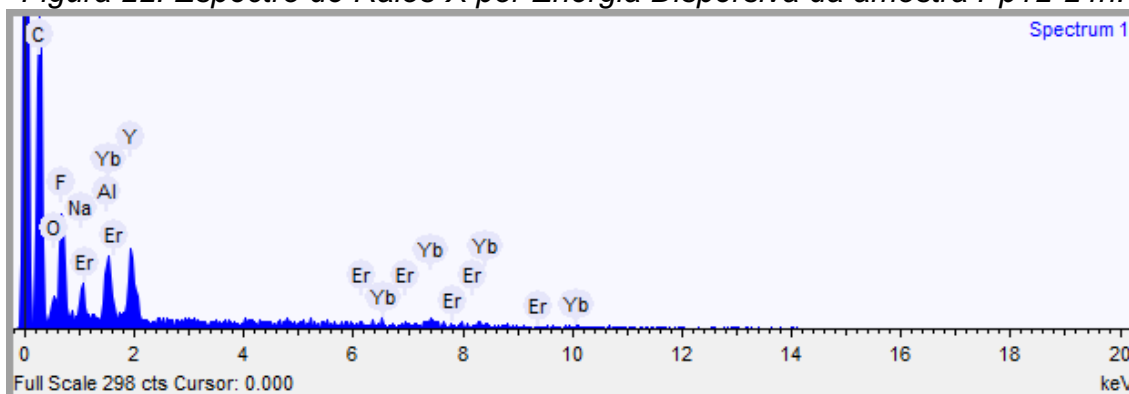
As Figuras 21, 22 e 23 retratam a microanálise por EDS realizada nas amostras Pp12-1h, Pp12-24h e Pp12-5d respectivamente.

Figura 21. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra Pp12-1h.



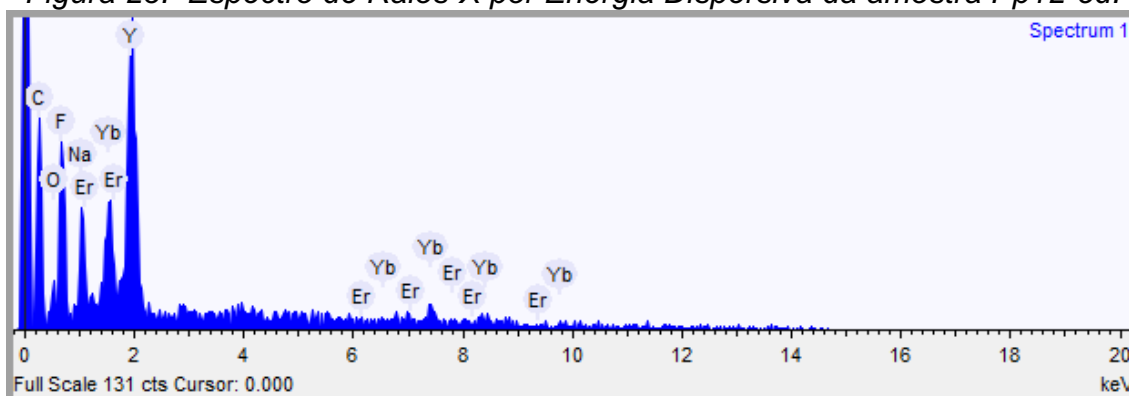
Fonte: AUTORA (2020).

Figura 22. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra Pp12-24h.



Fonte: AUTORA (2020).

Figura 23. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra Pp12-5d.



Fonte: AUTORA (2020).

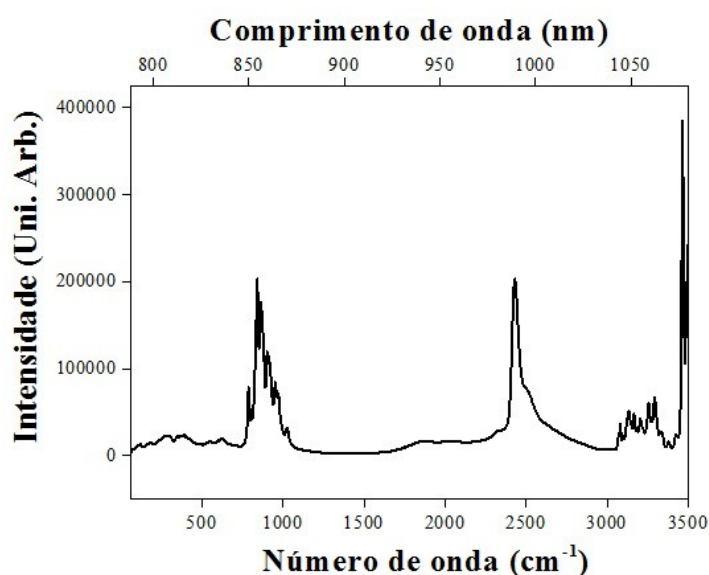
Através da análise dos resultados do EDS de todas as amostras, é possível identificar a existência dos elementos carbono, alumínio, oxigênio, flúor, sódio, além das terras raras itérbio, ítrio e érbio. A presença de carbono e oxigênio pode ser justificada por possíveis impurezas devido à absorção de hidrocarbonetos e água sobre as superfícies.

4.1.4 ANÁLISES DOS MODOS VIBRACIONAIS (RAMAN)

A Figura 24 apresenta o espectro Raman da amostra Pp12-5d. Através desse espectro, é possível identificar os modos vibracionais (eixo inferior em cm^{-1}

¹) e os de fluorescência (já com comprimento de onda absoluto no eixo superior em nm). Por este motivo, o espectro apresentado na Figura 23 será chamado de espectro Raman-fluorescência. A análise das amostras Pp12-1h e Pp12-24h, sintetizadas nesse trabalho, ainda serão realizadas e fazem parte de trabalhos futuros.

Figura 24. Espectro Raman-fluorescência da amostra Pp12-5d.



Fonte: AUTORA (2020).

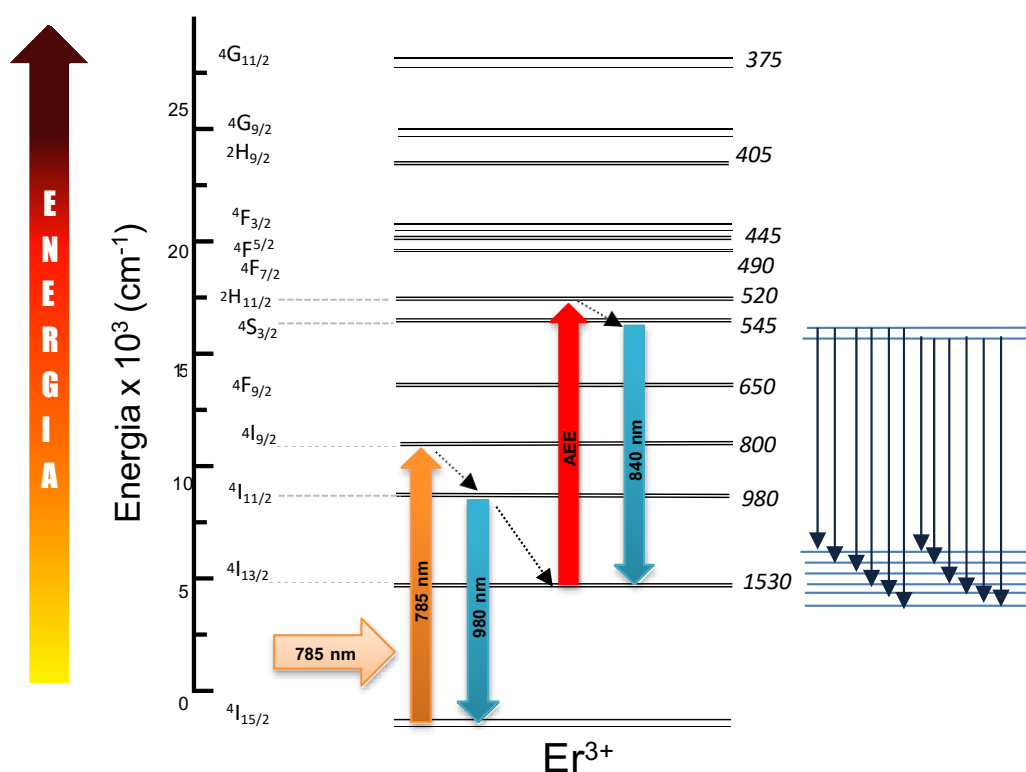
O espectro Raman-fluorescência apresenta picos pouco intensos atribuídos aos modos vibracionais da fase β -NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (YANG, D. et al, 2016). São eles 234, 285, 358 e 618 cm⁻¹. Comparado com a literatura, é possível observar pequenos deslocamentos para menores comprimentos de onda relacionados a defeitos estruturais internos, ocasionados pela transição $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ (YANG, D. et al, 2016). Estes defeitos são resultantes da menor área de superfície das partículas, e corroboram com os resultados do MEV (Figura 20).

Além disso, no espectro acima é possível identificar três picos em torno de 840 nm, 980 nm e 1050 nm. Os picos em torno de 840 nm e 1050 nm são caracterizados por um padrão de franjas finas, e o espaçamento entre as franjas varia ao redor de 53, 20 e 35 cm⁻¹. Já o pico em 980 nm (aproximadamente 2500

cm^{-1}) está associado a transição eletrônica $\text{Yb}^{3+}: 2F_{5/2} \rightarrow 2F_{7/2}$. Como apresentado na secção 2.4, o íon Yb^{3+} atua como sensibilizador beneficiando a transferência de energia para o íon Er^{3+} (ativador) devido a sua alta secção de choque (LIANG et al, 2016) (MACHADO, 2018). Essa transferência de energia $\text{Yb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ promove a conversão ascendente na região do visível, conforme descrito anteriormente (secção 2.6). No entanto, apenas emissões no IV próximo podem ser verificadas no espectro Raman-fluorescência em razão do laser incidente de 785 nm não possuir energia capaz de popular os estados eletrônicos mais elevados (metaestáveis) do Er^{3+} .

A Figura 25 mostra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} através da interação entre a radiação incidente de 785 nm e suas transições eletrônicas no IV próximo.

Figura 25. Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e suas transições eletrônicas com radiação incidente de 785 nm.



Fonte: AUTORA (2020).

A radiação incidente de 785 nm excita o nível $^4I_{9/2}$, que por apresentar um menor tempo de vida que o nível $^4I_{11/2}$, decai não radiativamente para o estado eletrônico $^4I_{11/2}$. Nesse estado eletrônico, dois processos podem acontecer. O primeiro é o decaimento radiativo em 980 nm do estado excitado $^4I_{11/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} . Já no segundo processo possível, o estado $^4I_{11/2}$ decai não radiativamente para o estado $^4I_{13/2}$ (maior tempo de vida que o nível $^4I_{11/2}$), acompanhado da absorção de outro fóton incidente de 785 nm do laser. Nessa perspectiva é possível observar o processo de absorção do estado excitado (descrito na seção 2.3), onde o íon sai do estado excitado que se encontra para um estado de maior energia ($^4I_{13/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$). O estado metaestável então decai não radiativamente para outro de menor energia ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$), seguido da transição radiativa em 840 nm para $^4I_{13/2}$.

Outra hipótese a ser levantada acerca dos processos luminescentes observados na Figura 24 é a excitação térmica do íon Er pela ação do laser. Considerando-se os parâmetros do espectrômetro utilizado e as condições de aquisição dos espectros, espera-se que o laser aqueça a amostra atingindo temperatura local de cerca de 500-600 K, levando a uma intensidade de excitação térmica semelhante à de um laser de CO_2 (Dwivedi, Y.; Rai, S. B, 2012). Assim, o íon Er é excitado até estados de mais alta energia através da conversão do fóton incidente em calor, dando origem às emissões observadas no espectro observado na Figura 23.

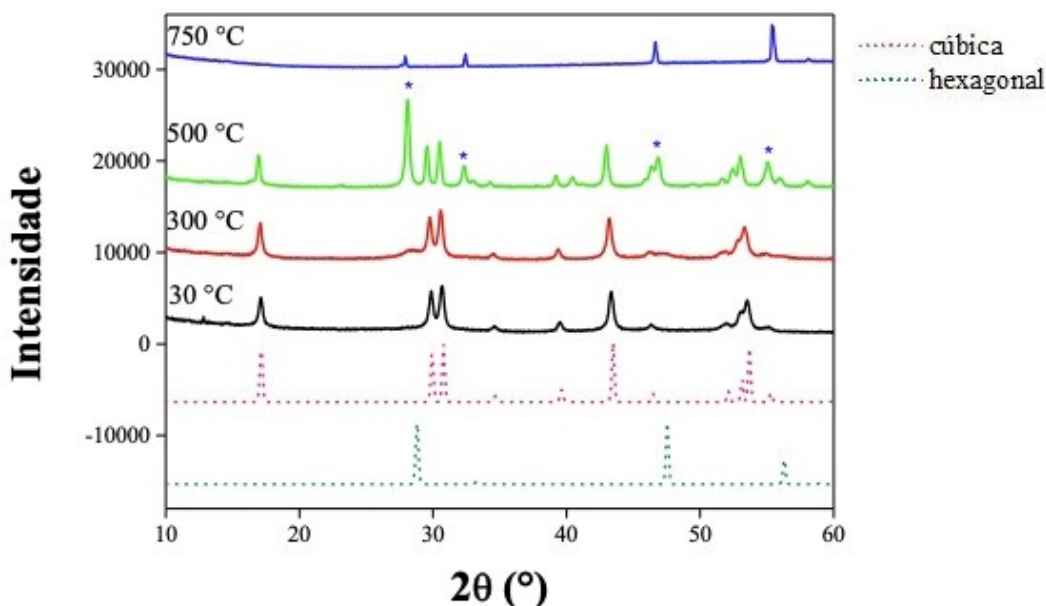
Esses resultados são promissores para aplicação em lasers de estado sólido, fibra óptica, iluminação, e dentre outras aplicações na conversão em células fotovoltaicas, em razão da elevada sensibilidade e profundidade de penetração desses lasers em tecidos biológicos (ZENG, J-H et al, 2005).

4.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ DE MORFOLOGIA E ESTRUTURA CONTROLADAS

4.2.1 ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALINA (DRX)

A Figura 26 apresenta o difratograma da amostra mPp12-1h, analisadas *in situ* em 30, 300, 500 e 750 °C. Ainda, os padrões teóricos das fases cúbica e hexagonal são apresentados para fins comparativos.

Figura 26. Diagramas de amostra mPp12-1h, analisadas *in situ* em 30, 300, 500 e 750 °C.



Fonte: AUTORA (2021).

O difratograma da amostra mPp12-1h coletado em temperatura ambiente (30 °C) confirma a obtenção exclusiva da fase hexagonal do composto $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Assim, o segundo método de síntese empregado (Seção 3.2.2) mostra-se mais adequado para obtenção de material monofásico, hexagonal, de maior eficiência quântica das emissões dos íons Er^{3+} , conforme reportado na literatura (ZHAO, et al 2014). A maior concentração de PEI utilizada modula as

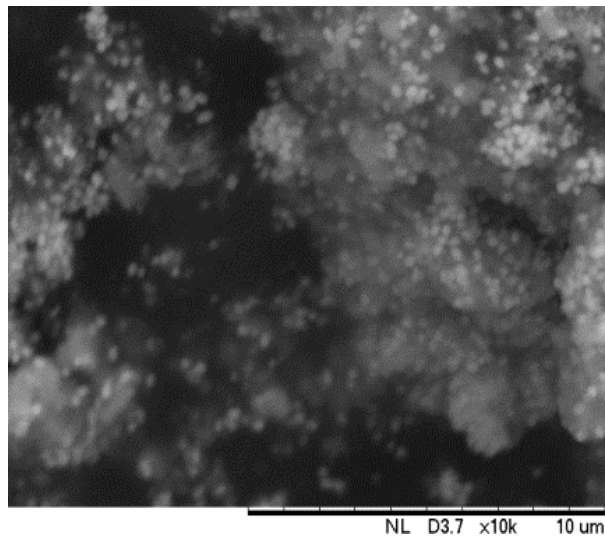
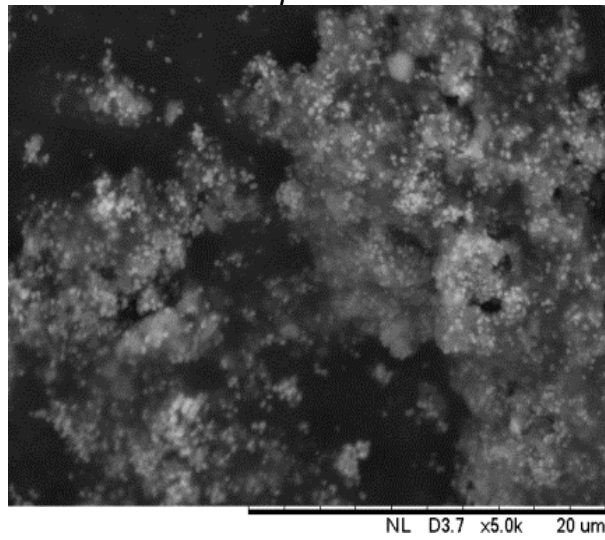
taxas de difusão iônica, nucleação e crescimento dos cristais, levando à taxas mais lentas, o que induz a formação da fase mais termodinamicamente estável do composto $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$.

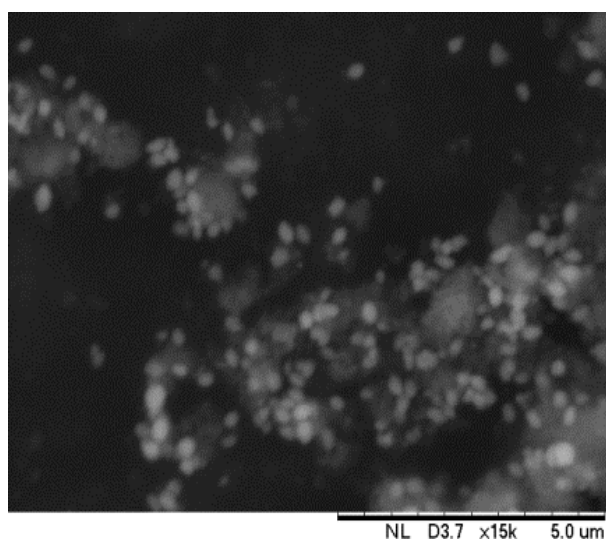
A estrutura hexagonal permanece estável até 300 °C. Em 500 °C, observa-se a presença de picos de fase secundária cúbica de alta temperatura, fase exclusiva obtida em 750 °C. Ainda, os picos da fase cúbica de alta temperatura encontram-se deslocados para menores valores de 2θ , consistente com o esperado, devido à expansão térmica do material quando aquecido.

4.2.2 ANÁLISES MORFOLÓGICAS (MEV-EDS)

A morfologia dos materiais foi estudada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 27 mostra as imagens MEV para a amostra mPp12-1h.

Figura 27. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra mPp12-1h.

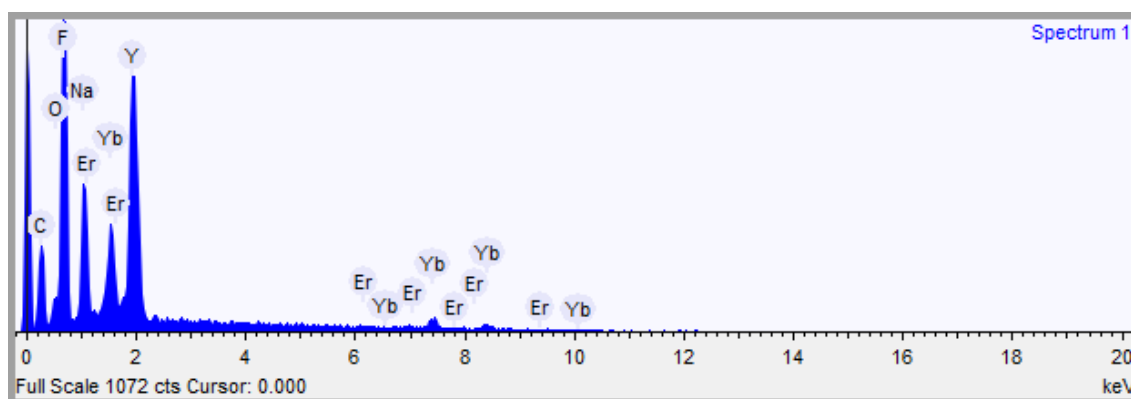




Fonte: AUTORA (2021).

Pela análise das imagens da Figura 26 é possível identificar que o material se caracteriza morfológicamente por partículas na forma de prismas hexagonais, com tamanho estimado de até 500 nm. As partículas encontram-se dispersas, não sendo observados grandes blocos de aglomerados. A Figura 28 apresenta o espectro de EDS da amostra mPp12-1h.

Figura 28. Espectro de Raios-X por Energia Dispersiva da amostra mPp12-1h.



Fonte: AUTORA (2021).

Conforme observado, o espectro de EDS confirma a composição química do material formado.

5 CONCLUSÃO

A síntese de nanopartículas de $\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ de morfologia e estrutura controlada se mostrou mais eficiente comparada a primeira síntese de nanopartículas (por strike reverso modificado). A síntese de morfologia controlada apresentou partículas hexagonais, monodispersas e de morfologia bem definida comparada a via co-precipitação. Sugerindo alto potencial para recobrimento com diferentes semicondutores para aplicação em fotocatalise e degradação de poluentes como o NO_x .

O espectro Raman-fluorescência da amostra Pp12-5d sintetizada via co-precipitação apresentou emissão do íon Er^{3+} na região do infravermelho próximo. Além disso, pode-se observar a presença de transições eletrônicas pelo aquecimento da amostra durante a exposição ao laser incidente. Assim pode-se concluir que esse material possui aplicação em laser do estado sólido, fibra óptica, iluminação, dentre outros.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAI, Marylyn Setsuko. **Síntese e caracterização de nanopartículas emissoras em luz por conversão ascendente de energia (UCNPS) funcionalizadas para o uso de aplicações biológicas**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

BANDEIRA, Cirlene Fourquet. **Obtenção e caracterização de compósitos de benzoxazina/fibra de carbono**. 2015. 206 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica na área de Projetos e Materiais) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

BARTHA, C. et al. Crystallization kinetics mechanism investigation of sol-gel-derived NaYF₄:Yb,Er up-converting phosphors. **CrystEngComm**, v. 19, p. 4992-5000, out. 2017. DOI 10.1039/C7CE01265A. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ce/c7ce01265a/unauth#!divAbstract>. Acesso em: 14 abr. 2020.

BRAGA, A. et al. Poluição atmosférica e saúde humana. **Revista USP**, São Paulo, v. 51, p. 58-71, nov. 2001. DOI 10.11606/issn.2316-9036.v0i51p58-71. Disponível em: <http://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/35099>. Acesso em: 17 ago. 2019.

BRANDÃO, Marconi Jackson Silva. **Transferência e conversão ascendente de energia em vidros tungstato-fluorofosfatos dopados com Tm³⁺ e Nd³⁺**. 2003. 82 f. Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

BRAVO, Patricia Isabel Ponton. **Co-precipitation synthesis of $Y_2W_3O_{12}$ and $Al_2W_3O_{12}$ submicronic powders and their application in polymer matrix composites**. 2017. 119 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

BOYER, J-C. et al. Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF₄ Nanocrystals Doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via Thermal Decomposition of Lanthanide Trifluoroacetate Precursors. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 7444-7445, mai. 2006. DOI 10.1021/ja061848b. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja061848b#>. Acesso em: 14 abr. 2020.

CAMARGO, A. S. S. et al. Investigação de Er³⁺ nos Dois Sítios Cristalográficos de Gd₂SiO₅ Através da Fotoluminescência Resolvida no Tempo. **Química Nova**, v. 23, ed. 6, p. 742-748, 2000. DOI 10.1590/S0100-40422000000600006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000600006&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 05 fev. 2020.

CASANOVA, Monise Cristina Ribeiro. **Síntese, caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polieletrólitos e tióis**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

CONEJO, Luíza dos Santos. **Obtenção e caracterização térmica de compósitos nanoestruturados de resina fenol-furfurílica/CNT**. 2015. 96 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica na área de Materiais) - Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

CRUZ, Gerson Kniphoff da. **Propriedades óticas do íons Er³⁺ em Y₂BaZnO₅**. 1998. 105 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

DWIVEDI, Y. RAI, B. Up-conversion luminescence and local heating in Er³⁺ doped tellurite glass. **Applied Physics A**, v. 109, p. 213-218, jul. 2012. DOI 10.1007/s00339-012-7035-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-012-7035-y>. Acesso em: 12 jan. 2021.

FILHO, P. C. de S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras Raras: Tabela Periódica, Descobrimento, Exploração no Brasil e Aplicações. **Química Nova**, v. 42, ed. 10, p. 1208-1224, nov. 2019. DOI 10.21577/0100-4042.20170438. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/v42n10a10.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2020.

GAIKWAD, S. P. et al. Co-precipitation method for the preparation of nanocrystalline ferroelectric SrBi₂Nb₂O₉ ceramics. **Journal of Electroceramics**. v. 14. p. 83–87, jun. 2005. DOI: 10.1007/s10832-005-6588-y. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/248056489_Co-Precipitation_Method_for_the_Preparation_of_Nanocrystalline_Ferroelectric_Sr_Bi2Nb2O9. Acesso em: 02 abr. 2020.

GAO, X. et al. Sol-gel synthesis of β-NaYF₄:Yb³⁺/Nd³⁺/Tm³⁺/Mn²⁺ nanophosphors and color-tunable upconversion luminescence. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 188, p. 23-27, ago. 2016. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2016.06.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113916301464>. Acesso em: 12 jan. 2021.

GLOBO, 2019. China adverte que não venderá terras raras a países que pretenderem boicotar seu desenvolvimento. **O Globo**, 2019. Disponível em: <https://oglobo.globo.com/mundo/china-adverte-que-nao-vendera-terras-raras-paises-que-pretenderem-boicotar-seu-desenvolvimento-23703066>. Acesso em: 30 jan. 2020.

GONÇALVES, Isabel Maria Campos. **Fluorescência por upconversion de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopados com lantanídeos**. 2016. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2016.

HABRAN, M. et al. Visible light sensitive mesoporous nanohybrids of lepidocrocite-like ferrititanate coupled to a charge transfer complex: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of NO. **Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry**, v. 365, p. 133-144, out. 2018. DOI 10.1016/j.jphotochem.2018.07.038. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603018308633>. Acesso em: 9 jan. 2020.

HÖLSÄ, J. et al. White up-conversion luminescence of NaYF₄:Yb³⁺, Pr³⁺, Er³⁺. **Optical Materials**, v. 36, n. 10, p. 1627-1630, aug. 2014. DOI <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.004>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346713006344>. Acesso em: 21 set. 2020.

JÚNIOR, Marcos Antônio Callil. **Síntese e caracterização de matrizes inorgânicas baseadas em NaYF₄ e ZnGa₂O₄: propriedades upconversion, downconversion e luminescência persistente**. 2017. 155 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

KUZNETSOV, S. V. et al. Synthesis and luminescent characteristics of submicron powders on the basis of sodium and yttrium fluorides doped with rare earth elements. **Nanotechnologies in Russia**, v. 7, ed. 11-12, p. 615–628, nov. 2012. DOI 10.1134/S1995078012060067. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257864304_Synthesis_and_luminescent_characteristics_of_submicron_powders_on_the_basis_of_sodium_and_yttrium_fluorides_doped_with_rare_earth_elements. Acesso em: 14 abr. 2020.

LEE, J. S.; KIM, J. The effects of preparation conditions on the structural and up-conversion properties of NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ nano powders. **Optical Materials**, v. 33, p. 1111-1115, mai. 2011. DOI: 10.1016/j.optmat.2010.10.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346710004416?via%3Dihub>. Acesso em: 6 jan. 2021.

LI, C. et al. Synthesis of Rhombic Hierarchical YF₃ Nanocrystals and Their Use as Upconversion Photocatalysts After TiO₂ Coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 560, p. 10-14, mar. 2013. DOI 10.1039/c3nr34018j. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/235797468_Synthesis_of_Rhombic_Hierarchical_YF3_Nanocrystals_and_Their_Use_as_Upconversion_Photocatalysts_After_TiO2_Coating. Acesso em: 9 jan. 2020.

LIANG, Y. et al. New function of the Yb³⁺ ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared. **Light: Science & Applications**, v. 5, p. e16124, mar. 2016. DOI 10.1038/lsa.2016.12. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/lsa2016124.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2020.

LIMA, Bismarck Costa. **Estudo da conversão descendente de frequência com íons de Tb³⁺/Yb³⁺, Eu³⁺ e Er³⁺ para aplicações fotovoltaicas**. 2015. 74 f. Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

LIY, M. V. Terras raras, o ouro do século XXI, são a arma da China na guerra tecnológica. **El País**, 2019. Disponível em: https://brasil.elpais.com/brasil/2019/06/06/economia/1559832258_232021.html. Acesso em: 30 jan. 2020.

LOK, M. Coprecipitation. **In Synthesis of Solid Catalysts**, K. P. de Jong (Ed.), p. 135-151, mai. 2009. DOI: 10.1002/9783527626854.ch7. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527626854.ch7>. Acesso em: 19 jan. 2021.

MACHADO, Tamires Martinhão. **Estudo de vidros de teluritos contendo Sb_2O_3 para obtenção de nanopartículas de cobre com aplicação em fotônica**. 2018. 128 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2018.

MAGALHÃES, Lana. Acordo de Paris. **Toda Matéria**, 3 jan. 2018. Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/acordo-de-paris/>. Acesso em: 16 mar. 2021.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras Raras: Aplicações Industriais E Biológicas. **Química Nova**, v. 28, ed. 1, p. 111-117, nov. 2004. Disponível em: http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol28No1_111_19-DV04036.pdf. Acesso em: 30 jan. 2020.

MARZANO, Mayara Guilherme. **Um método para co-precipitação de $Y_2W_3O_{12}$ e propriedades físicas do $Al_2W_3O_{12}$ consolidado por "spark plasma sintering"**. 2018. 125 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

MENDES, Marta Sofia da Silva. **Métodos “verdes” de produção de nanomateriais que promovem nanotecnologias sustentáveis**. 2015. 178 f. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2015.

MORAIS, Evandro Augusto de. **Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos**. 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus Loures. **Novas rotas para a síntese hidrotérmica de nanoestruturas de óxido de titânio**. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e da Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

O Planeta Azul. Poluição atmosférica, uma epidemia silenciosa. **Rede Brasil Atual**, 28 fev. 2021. Disponível em: <https://www.redebrasilatual.com.br/ambiente/2021/02/poluicao-atmosferica-epidemia-brasil/>. Acesso em: 16 mar. 2021.

ROWLATT, Justin. Bill Gates: aquecimento global é mais difícil de resolver do que pandemia. **BBC News**, 16 fev. 2021. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-56084218>. Acesso em: 16 mar. 2021.

SANTOS, E. A. dos; COURROL, L. C. Solução das equações de taxa descritas para matrizes dopadas com Yb para verificação da eficiência e regime de operação a laser. **Boletim Técnico da Faculdade de Tecnologia de São**

Paulo, v. 20, ed. 69-73, p. 69-73, 2006. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/2006/15452.pdf>. Acesso em: 30 mar. 2020.

SCHUTH, F.; HESSE, M.; UNGER, K. K. Precipitation and Coprecipitation. **Handbook of Heterogeneous Catalysis** (eds G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp). Mar. 2018. doi:10.1002/9783527610044.hetcat0008

SILVA, Jefferson Ferreira da. **Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura: sintonização de cor e nanotermometria óptica**. 2019. 116 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

SILVA, Tayná de Fatima Amorim da. **Estudo da síntese de nanopartículas de NaYF₄:Yb:Er a partir de circuito microfluídico projetado no IPEN**. 2018. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

SORIANO, Laura Fancés. **Nanopartículas de upconversion: síntesis y aplicaciones**. 2017. 274 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Ciencia Molecular, Universitat de València, Valencia, 2017.

SOUSA, Jamerson Fonseca de. **Luminescência e Transferência de Energia Er³⁺ → Dy³⁺ em Vidros Fluorogermanatos**. 2019. 105 f. Dissertação (Mestre em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

SOUZA, Cabrini Ferraz de. **Desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos para determinação de picoxistrobina e piraclostrobina por cromatografia eletrocínética capilar micelar e de enrofloxacina por**

fosforimetria em temperatura ambiente. 2008. 172 f. Dissertação (Mestre em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SOUZA, E.; SIGOLI, F. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, p. 1841-1847, 2012. DOI 10.1590/S0100-40422012000900024. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000900024. Acesso em: 28 mar. 2020.

TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D Applied Physics**, v. 36, p. 182-197, jul. 2003. DOI 10.1088/0022-3727/36/13/202. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/216213859_The_preparation_of_magnetic_nanoparticles_for_applications_in_biomedicine. Acesso em: 21 jul. 2020.

TAVARES, Magda Cristina Pedroza. **Conversão ascendente de energia dos íons Tb³⁺, Er³⁺ e Tm³⁺ co-dopados com Yb³⁺ em amostras vítreas sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestre em Física) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2015.

VIATROSKI, Marcos Aurélio. **Análise espectroscópica do sistema vítreo ZBLAN:Er³⁺ em baixa temperatura**. 2003. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

VIEIRA, Simone Araújo. **Síntese e propriedades luminescentes de pós cristalinos de Y₂SiO₅ e Y₂O₃ dopadas com os íons Tb³⁺ e Eu³⁺**. 2019. 105 f.

Tese (Doutorado em Ciências de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

VUKOVIC, M. et al. The effects of different polymers and solvents on crystallization of NaYF₄:Yb/Er phase. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, ed. 2, aug. 2019. DOI 10.1007/s12034-019-1975-1. Disponível em: <https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/043/0002>. Acesso em: 10 jan. 2020.

WANG, L.; LI, Y. Controlled synthesis and luminescence of lanthanide doped NaYF₄ nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 19, ed. 4, p. 727-734, jan. 2007. DOI 10.1021/cm061887m. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm061887m>. Acesso em: 14 abr. 2020.

Yang, D. et al. Controllable Phase Transformation and Mid-infrared Emission from Er³⁺ -Doped Hexagonal-/Cubic-NaYF₄ Nanocrystals. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1-11, jul. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/scrp29871>. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4958980/#S1>. Acesso em: 8 fev. 2021.

YANG, J. et al. One-Step Hydrothermal Synthesis of Carboxyl-Functionalized Upconversion Phosphors for Bioapplications. **Chemistry a european journal**, v. 18, ed. 43, p. 13642-13650, out. 2012. DOI 10.1002/chem.201202336. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22996059/>. Acesso em: 21 set. 2020

YASYRKINA, D. S. et al. Effect of the pH on the formation of NaYF₄:Yb:Er nanopowders by co-crystallization in presence of polyethyleneimine. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 158, p. 60-64, fev. 2014. DOI 10.1016/j.jfluchem.2013.11.009. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022113913003631>.

Acesso em: 14 abr. 2020.

YU, X. et al. Dopant-Controlled Synthesis of Water-Soluble Hexagonal NaYF₄ Nanorods with Efficient Upconversion Fluorescence for Multicolor Bioimaging. **Nano Research**, v. 3, p. 51–60, mar. 2010. DOI: 10.1007/s12274-010-1008-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-010-1008-2>. Acesso em: 25 jan. 2021.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, ed. 6, p. 1469-1479, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n6/a16v30n6.pdf>. Acesso em: 06 mar. 2020.

Zeng, J-H. et al. Synthesis and Upconversion Luminescence of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er³⁺ Phosphors of Controlled Size and Morphology. **Advanced Materials**, v. 17, p. 2119-2123, jun. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200402046>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200402046>. Acesso em: 2 fev. 2021.

ZHANG, J.; HUANG, F; LIN, Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. **Nanoscale**, v. 2, p. 18-34, ago. 2010. DOI 10.1039/b9nr00047j. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2010/nr/b9nr00047j#!divAbstract>. Acesso em: 3 ago. 2020.

ZHAO, J. et al. Controlled Synthesis, Formation Mechanism, and Great Enhancement of Red Upconversion Luminescence of NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Nanocrystals/Submicroplates at Low Doping Level. **The Journal of Physical Chemistry**. B, v. 112, ed. 49, p. 15666-15672, dez. 2008. DOI

10.1021/jp805567k. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/24278980_Controlled_Synthesis_Formation_Mechanism_and_Great_Enhancement_of_Red_Upconversion_Luminescence_of_NaYF4Yb3_Er3_NanocrystalsSubmicroplates_at_Low_Doping_Level. Acesso em: 14 abr. 2020.

ZHAO, J., et al. Controlled Synthesis of Water-Soluble NaYF₄:Yb³⁺, Er³⁺ Nanoparticles with Surfactant Dependent Properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1-7, mar. 2014. DOI: 10.1155/2014/821706. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2014/821706/>. Acesso em: 11 já. 2021.