AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Estudo da síntese de nanopartículas de $\text{NaYF}_4\text{:Yb:Er}$ a partir de circuito
microfluídico projetado no IPEN**

TAYNÁ DE FATIMA AMORIM DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Estudo da síntese de nanopartículas de $\text{NaYF}_4\text{:Yb:Er}$ a partir de circuito
microfluídico projetado no IPEN**

TAYNÁ DE FATIMA AMORIM DA SILVA

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:
Profa. Dra. Sonia Licia Baldochi

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

AMORIM DA SILVA, Tayná. F. *Estudo da síntese de nanopartículas de NaYF₄ Yb:Er a partir de circuito microfluídico projetado no IPEN*. 2018. 90 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática a Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Amorim da Silva, Tayná F

Estudo da síntese de nanopartículas de NaYF₄:Yb:Er a partir de circuito microfluídico projetado no IPEN / Tayná F Amorim da Silva; orientadora Sonia Baldochi. -- São Paulo, 2018.

90 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

1. Nanopartículas. 2. Fluoretos. 3. Sistemas microfluídicos. 4. Usinagem a laser. I. Baldochi, Sonia, orient. II. Título.

Dedico esse trabalho aos meus pais, Fatima e Marinésio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Sonia Licia Baldochi pela incrível orientação e dedicação, pelo apoio que tornou esse trabalho possível ao meio das dificuldades que surgiram ao longo desses dois anos.

Agradeço também:

Ao superintendente do IPEN, por permitir a realização deste trabalho, e ao IPEN pela infraestrutura.

Ao Dr. Wagner de Rossi pelo auxílio no desenvolvimento e dos circuitos microfluídicos e por ceder o seu laboratório para a realização dos experimentos, e ao doutorando Cristhiano Herrera que colaborou no desenvolvimento e realização dos circuitos e também durante os experimentos.

À Dra. Vera Lucia que pacientemente auxiliou nas análises de difração de raios x e nas análises pelo método de Rietveld.

Aos amigos do CLA.

À minha família e amigos, pelo constante apoio nessa jornada.

Todos podem ver as táticas de minhas conquistas, mas ninguém consegue discernir a estratégia que gerou as vitórias.

Sun Tzu

RESUMO

AMORIM DA SILVA, Tayná F. **Estudo da síntese de nanopartículas de NaYF₄:Yb:Er a partir de circuito microfluídico projetado no IPEN.** 2018. 90p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

Este trabalho apresenta a síntese de nanopartículas (NPs) de NaYF₄ dopadas com íons terras raras a partir de sistemas microfluídicos projetados e desenvolvidos em parceria entre o Laboratório de Crescimento de Cristais e a Central de Processamento de Materiais a Laser no Centro de Laser e Aplicações – IPEN. O objetivo foi o estudo de diferentes circuitos microfluídicos usinados a laser para síntese de NPs de fluoretos em geral. Como material teste foi escolhido o NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺, visando sua obtenção na fase hexagonal com dimensões definidas. Experiências de síntese deste material por co-precipitação, sem uso de surfactantes, foram realizadas para comparação com as sínteses obtidas via microfluídica. Por co-precipitação foram obtidas partículas esféricas, na fase cubica do NaYF₄. Foram projetados e fabricados, via usinagem a laser de pulsos ultracurtos em substrato de vidro ótico BK7, três circuitos microfluídicos. Nas experiências de sínteses realizadas nestes chips foram obtidas NPs de NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ tanto na fase cubica quanto na fase hexagonal, em diferentes proporções, dependendo dos fluxos de injeção dos precursores no micro reator, da temperatura e da taxa de residência. As NPs obtidas neste trabalho foram caracterizadas através de DRX e análise pelo método de Rietveld, para a identificação das fases do material, MET para definição de forma e tamanho da nanopartículas e MEV para estudo dos microcanais dos chips usinados a lasers. Os melhores resultados foram observados em chips com microcanais da ordem de 400-600µm, pois minimizam o problema de obstrução. Contudo, o controle da temperatura precisa ser otimizado para evitar trincas nos microcircuitos. As NPs obtidas via microfluídica apresentaram distribuição de tamanho na faixa de 5 a 200nm e fases com estrutura hexagonal e cubica. Foi possível obter NPs de fase única cubica, mas o mesmo não ocorreu para fase hexagonal do NaYF₄. O presente estudo permitiu definir vários fatores para a obtenção das NPs de NaYF₄ via microfluídica e também referente a fabricação, montagem e uso dos chips, porém para obter NPs desse material com controle da dimensão e fases serão necessários estudos complementares.

PALAVRAS CHAVES: nanopartículas, fluoretos, sistemas microfluídicos, usinagem a laser.

ABSTRACT

AMORIM DA SILVA, Tayná F. **Study of NaYF₄:Yb:Er nanoparticles synthesis through microfluidic systems fabricated at IPEN.** 2018. 90p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

This work presents the synthesis of NaYF₄ nanoparticles (NPs), doped with rare earth ions, using microfluidic systems designed and fabricated at IPEN through Crystal Growth Lab and Materials Laser Processing Lab partnership. The aim of this work was the study of different microfluidic chips laser machined for use in fluoride NPs synthesis. The compound NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (Yb 10 mole%; Er 0.5 mole %) was chosen to test the fabricated microfluidic chips aiming the production of NPs with hexagonal structure with defined dimensions. Synthesis experiments by co-precipitation method of this material without any surfactant were performed to compare with microfluidics synthesis. By this method spherical particles, were obtained with the cubic NaYF₄ crystalline structure. Three different chips were designed and fabricated, using a femtosecond laser to machine BK7 optical glass substrate. The synthesis experiments with these chips resulted in NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ NPs with both cubic and hexagonal crystalline structure, in different proportions, depending of precursors flux rates, temperature and resident time. The obtained materials of all experiments were characterized by X-ray diffraction and Rietveld analysis, to define crystalline structures parameters; transmission microscopy to define shape and size of NPs and scanning electron microscopy to characterize the chips micro channels machined by laser. The best results were observed for chips with channels of 400-600µm, in view of the obstruction decrease in the chips. The NPs obtained with microfluidics presented sizes from 5nm up to 200nm and hexagonal and cubic crystallographic structures. Cubic single phase NPs were obtained, but the same did not happened with the NaYF₄ hexagonal phase. The present study allowed establishing many different parameters for NaYF₄ NPs synthesis through microfluidics and concerning fabrication, assembly and experimental use of microfluidic chips, however, additional experiments will be necessary to obtain the fluoride NPs with controlled size and shape.

KEY WORDS: nanoparticles, fluorides, microfluidics chips, laser machining

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	Objetivos	13
2.	REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1.	Síntese de nanofluoretos: processos químicos	14
2.2.	Circuitos ou reatores microfluídicos	19
3.	MATERIAIS E METÓDOS	23
3.1.	Materiais – Cristais de NaYF ₄	23
3.2.	Métodos	29
3.2.1.	Processo de co-precipitação	29
3.2.2.	Síntese via Circuitos microfluídicos	29
3.2.2.1.	<i>Parâmetros de controle em microfluídica</i>	31
3.2.3.	Difração de raios X (DRX)	32
3.2.4.	Microscopia eletrônica por varredura (MEV)	35
3.2.5.	Microscopia eletrônica por transmissão (MET)	38
4.	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.1.	Co-precipitação	40
4.2.	Sínteses via sistemas microfluídicos	43
4.2.1.	Reator comercial	43
4.2.2.	Sistema microfluídico desenvolvido no IPEN	44
4.2.3.	Processos de caracterização	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1.	Obtenção de NaYF ₄ por co-precipitação	52
5.2.	Obtenção de NaYF ₄ por microfluídica	58
5.2.1.	Reator Comercial	58
5.2.2.	Sistema fabricado no IPEN	62
5.2.2.1.	<i>CHIP 1</i>	62
5.2.2.2.	<i>CHIP 2</i>	69
5.2.2.3.	<i>CHIP 3</i>	73
6.	CONCLUSÃO	82
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1 INTRODUÇÃO

A utilização de nanopartículas não é recente, metais coloidais já eram utilizados para colorir objetos de vidro no período Romano. Entretanto, ao longo dos séculos esta área da ciência não recebeu a importância adequada, provavelmente devido ao fato da dificuldade de estudar fenômenos em nano-escala. Pesquisa com a palavra “nanopartícula” (**NP**) em base de dados científicos entre 1960 e 1980 resultam em menos de 20 artigos; na década seguinte este número salta para 150 publicações, sendo a maior parte relacionada aos chamados “*nano-delivery-systems*” (sistemas de nano-entrega) importantes na área médica. Somente nos anos 90 com as publicações sobre nanopartículas metálicas, como por exemplo Brust *et al.* [1], sobre a síntese de nanopartículas de ouro, ocorreu uma grande expansão no estudo de processos para obtenção de nanopartículas de vários materiais (metais, calcogenetos, nitretos, óxidos e fluoretos). Nos últimos 20 anos mais de 400.000 artigos foram publicados sobre nanopartículas, sendo este um campo de pesquisa atual e importante para inúmeras aplicações.

No presente existem métodos químicos e físicos (bem com métodos mistos) com protocolos definidos para preparação de nanopartículas. Como métodos físicos podem ser citados: plasma, descarga por arco, pulverização de íons (*ion sputtering*) e ablação a laser. Como métodos químicos são bastante utilizados: redução com diferentes agentes redutores (metais, boro-hidratos, álcoois, metais alcalinos), solvo térmico, síntese eletroquímica ou fotoquímica, precipitação, decomposição térmica, reações sono químicas, micro emulsões e métodos biológicos [2]. Neste estudo investigamos um outro processo, a síntese de nanopartículas via circuitos microfluídicos.

Na última década vários estudos têm sido realizados sobre dispositivos em microescala. A microfluídica consiste de um campo multidisciplinar de pesquisa que estuda como fluídos se comportam em volumes da ordem de microlitros ou nanolitros [3]. Assim, dispositivos microfluídicos são baseados na utilização de funções fluídicas implementadas em pequenos dispositivos, também conhecidos em química como microreatores de fluxo ou “*chips*” microfluídicos. Em particular, a microfluídica tem proporcionado avanços interessantes em relação a síntese de NPs ou

nanocristais (NCs). Os chips microfluídicos constituem microambientes térmicos e estequiométricos altamente controlados que podem ser usados no processo de síntese de nanopartículas simples como os metais (ex. Au) ou materiais mais complexos como fluoretos [4], permitindo controle de dimensões, composição, morfologia e distribuições de tamanhos das NPs ou NCs apresentando aplicabilidade para otimização de reações e produção de compostos [5]. Em geral, o controle de reações de síntese de nanopartículas em grandes volumes é difícil e a microfluídica mostra-se com uma opção interessante para controle destes processos.

O termo *upconversion nanoparticles* (UCNPs), ou traduzido: nanopartículas de conversão ascendente, é bastante conhecido em aplicações médicas ou biológicas, pois é o fenômeno de conversão ascendente de energia que possibilita a conversão de radiação do infravermelho próximo (*near-infrared*, NIR) para a região do visível (Vis) através do processo ótico não-linear que ocorre nas NPs [6]. As UCNPs são úteis, por exemplo, para desencadear agentes fotodinamicamente ativos capazes de gerar espécies reativas de oxigênio na vizinhança de células tumorais sob a influência da luz de um determinado comprimento de onda. A maioria destes fotosensibilizadores requer irradiação de 660 nm (Vis), mas os tecidos vivos exibem transparência suficiente apenas para a região de 800–1000 nm (NIR), protegendo assim as células cancerosas alvo do tratamento iniciado por radiação. O uso de UCNPs de fluoretos dopados com íons lantanídeos, permite minorar esse problema; a luz de 970–980 nm pode atingir facilmente camadas de tecido profundo, onde é absorvida, em geral por íons de Yb^{3+} e, após a transferência para outros cátions de terras raras, parte da radiação absorvida é convertida para a radiação de 660nm de maior frequência desencadeando a entrega de medicação.

As propriedades óticas de UCNPs quanto a conversão de comprimentos de onda é útil também, por exemplo, para o mapeamento molecular por imagem onde utiliza-se Espectroscopia por Fotoluminescência; técnica de extrema importância em bioquímica e biologia molecular. As propriedades óticas imperfeitas de marcadores convencionais, utilizados nesta técnica tem limitado severamente as possibilidades de seu uso. As UCNPs excitadas no NIR apresentam-se como uma alternativa e um excelente substituto para os marcadores tradicionais normalmente excitados no UV ou Vis, eliminando limitações como: (i) baixa razão sinal/ruído resultante por

indesejada auto fluorescência bem como por forte espalhamento de luz nos tecidos biológicos quando excitados com comprimentos de ondas curtos; (ii) baixa profundidade de penetração da excitação UV e VIS e/ou emissão da luz em tecidos biológicos; (iii) danos potenciais ao DNA e morte celular devido a longo tempo de exposição a comprimentos de ondas curtos, particularmente a excitação UV; e (iv) problemas em relação a citotoxicidade de metais pesados existentes nos QDs (*quantum dots*), também usados como marcadores, uma vez que eles podem conter elementos tóxicos [6].

Dentre os diferentes tipos de matriz hospedeira para o processo de conversão ascendente, os fluoretos mostram-se ideais, pois apresentam boa estabilidade química, baixa energia vibracional ($<400\text{cm}^{-1}$), baixas taxas de decaimento radioativo e altas taxas de emissão [7]. As UCNPs mais estudadas que permitem a conversão NIR–Vis são as baseadas em nanocristais de NaYF_4 dopados com íons lantanídeos trivalentes, onde o Yb^{3+} é usado como sensibilizador, absorvendo luz de excitação em 980nm, e o Er^{3+} ou o Tm^{3+} são usados como ativadores no visível. Apesar de vários fluoretos já terem sido estudados, estas são as mais eficientes UCNPs conhecidas e uma variedade de métodos já foram descritos para produzir estes nanocristais, dispersos em solução, com tamanho, forma e encapsulamento controlados [8].

O presente estudo é parte de um projeto maior, multidisciplinar, no contexto de microtecnologia, o qual envolve o estudo de processos de fabricação de dispositivos diversos em escala perto do micrômetro, englobando micro-óptica, micromecânica, e a microfluídica [9]. São várias as motivações para estudos de microfluídica, entretanto a principal consiste na redução do tamanho de dispositivos, que conseqüentemente implica na diminuição da quantidade de reagentes utilizados e redução de custos principalmente no desenvolvimento e testes de novos materiais. Dentro deste contexto foram conjugados nesta dissertação dois temas: síntese de nanocristais de compostos fluoretos, dopados com íons de elementos terras raras, com propriedades óticas uteis para muitas aplicações; e o desenvolvimento de reatores microfluídicos, usinados a laser, para síntese de nanocristais, em pesquisa conjunta com outros laboratórios do Centro de Lasers e Aplicações do IPEN. Os fluoretos são materiais reconhecidos como compostos complexos para manipulação devido a sua, em geral, alta reatividade e existem poucos estudos envolvendo

microfluídica e a síntese destes compostos. O composto fluoreto escolhido para este estudo inicial de síntese via circuito microfluídico projetado no IPEN foi o $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ por ser um material cuja síntese na forma de NPs, por diferentes métodos, ser vastamente documentada. Este conhecimento sobre este material permitiu a análise comparativa dos resultados experimentais obtidos neste estudo envolvendo microfluídica.

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar diferentes circuitos microfluídicos, projetados e usinados a laser, para desenvolvimento da síntese de NPs de fluoretos em geral. O composto $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$, foi escolhido para o desenvolvimento inicial deste projeto de colaboração entre o Laboratório de Crescimento de Cristais com a Central de Processamento de Materiais a Laser do CLA - IPEN. Para atingir este objetivo foram realizadas as seguintes etapas:

- (i) Experiências de síntese e caracterização de NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ por co-precipitação;
- (ii) Projeto, usinagem, montagem e testes de circuito microfluídicos usinado a laser (em colaboração com o grupo do Dr. Wagner de Rossi do CLA);
- (iii) Experiências de síntese e caracterização de NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ via circuito microfluídico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Síntese de nanofluoretos: processos químicos

Dentre os nanofluoretos conhecidos a matriz de NaYF_4 dopada com íons trivalentes de terras raras é um dos materiais mais eficientes para processos de conversão ascendente. Sua eficiência na emissão, contudo, depende dos dopantes selecionados e da composição de fases presentes nas NPs [10].

A seleção da matriz é crítica na obtenção de luminescência intensa e eficiente no processo de conversão ascendente (*upconversion* ou UC). Vários hospedeiros, como os óxidos e fosfatos, por exemplo, já foram estudados para UC; contudo, as energias de fônon associadas são geralmente muito altas, $> 500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, resultando em conversão ascendente de menor eficiência devido ao aumento de vias de decaimento não radiativas. É por esta razão que ocorre uma forte ênfase na pesquisa em materiais à base de flúor. Matrizes hospedeiras de flúor foram relatadas como de alta eficiência, devido a suas energias de fônon baixas, que as tornam hospedeiras ideais para processos de conversão ascendente [11].

Existe uma enorme variedade de métodos para sintetizar nanopartículas de compostos fluoretos. Cada um deles tem suas próprias vantagens e desvantagens. A escolha do protocolo de síntese é determinada pelos requisitos das nanopartículas: tamanho e composição de fases das nanopartículas, capacidade dispersiva em água, solução fisiológica ou solvente orgânico, ausência de oxigênio ou traços de carbono e etc. Ainda, técnicas modernas permitem a obtenção de nanofluoretos como conjuntos de partículas ou como inclusões em matrizes porosas ou monolíticas. Conforme já mencionado a síntese de NPs pode ser realizada por meios físicos ou químicos. Métodos físicos são baseados exclusivamente em ações físicas. No entanto, não há métodos inteiramente físicos para preparar nanofluoretos, as etapas são sempre acompanhadas de reações químicas [8,12].

Os métodos mais reportados na literatura para preparação de nanofluoretos são: (i) decomposição térmica, (ii) síntese hidrotermal, (iii) síntese baseada em líquidos iônicos e co-precipitação. A literatura sobre estes processos é muito extensa, de forma que dentro do escopo deste estudo será dada ênfase a este último processo.

A decomposição térmica geralmente envolve a dissolução de precursores em solventes orgânicos de alto ponto de ebulição com o auxílio de surfactantes. Mai *et al.* [13] relatam a síntese de nanocristais cúbicos de alta qualidade de NaYF_4 dopados com íons terras raras através da decomposição térmica do $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO})$ e $\text{RE}(\text{CF}_3\text{-COO})_3$ em ácido oleico/oleilamina/1-octadeceno. A razão Na/TR (TR=terra rara), os solventes, a temperatura e o tempo de reação são parâmetros que permitem manipular a fase, forma e o tamanho dos nanocristais.

O método hidrotermal é um procedimento que ocorre dentro de um ambiente selado, uma autoclave, sob alta pressão e temperatura. You *et al.* [14] descrevem a síntese do NaGdF_4 hexagonal pelo método hidrotérmico a 240°C . O composto NaGdF_4 permanece na estrutura hexagonal após o tratamento térmico em atmosfera de argônio à 950°C ; entretanto, a transformação para a estrutura da fluorita foi observada após o aquecimento a 950°C ao ar.

A síntese baseada em líquidos iônicos (ILs) utiliza solventes menos agressivos, devido a sua estabilidade química, baixa pressão de vapor e a inflamabilidade, porém as nanopartículas são de qualidade inferior, pois apresentam menor uniformidade quando comparadas as obtidas por outros métodos. Zhang e Chen [15] descrevem a síntese através de reação interfacial EG / $[\text{C}_8\text{mim}]\text{PF}_6$. No sistema de duas fases, nitrato de terras raras e nitrato de sódio foram dissolvidos em solução de etileno glicol (EG) na fase superior e $[\text{C}_8\text{mim}]\text{PF}_6$ foi a fase inferior. Os ânions de PF_6^- foram parcialmente decompostos introduzindo F^- para a área de interface sob a temperatura de reação de 80°C , resultando assim na formação de nanopartículas de NaYF_4 . Durante um período de repouso/amadurecimento de 24 h, com o auxílio dos ILs, as nanopartículas se transformaram em nanocubos.

A obtenção de nanofluoretos hexagonais de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{TR}^{3+}$ (TR = Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+}) por co-precipitação a partir de soluções aquosas é um dos processos mais conhecidos de síntese química; embora seja um método simples o sucesso na síntese requer controle de vários parâmetros, a partir da escolha adequada para a concentração dos catalisadores orgânicos, pH da solução, tempo e ordem de adição dos componentes, o que dificulta algumas vezes a reprodutibilidade do processo. Muito frequentemente, a fase de NaYF_4 cúbico é formada em vez de ou

conjuntamente a seu polimorfo hexagonal. Uma das possibilidades de contornar esses problema é a substituição do ítrio por diferentes elementos de terras raras, como La, Gd e Lu, mas estudos destes fluoretos de múltiplos componentes, com estes dopantes, ainda não foram, de maneira satisfatória e sistemática, descritos na literatura [11], permanecendo o composto NaYF_4 o mais conhecido quanto a propriedades e processos de síntese.

Em 2004, diferentes grupos de pesquisa estudaram a síntese do NaYF_4 em soluções coloidais. A primeira síntese desenvolvida por Heer *et al.* [16], baseou-se na co-precipitação de $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ usando um solvente de alto ponto de ebulição, N-(2-hidroxietil) etilenodiamina (HEEDA). A síntese resultou em nanopartículas de fase cúbica.

Yi *et al.* [17] relataram a síntese de nanopartículas de conversão ascendente de $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}\text{:Er}^{3+}$ também pelo método de co-precipitação com o uso de surfactantes. Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), foi injetado em uma solução de NaF e YF_3 resultando em nanopartículas de NaYF_4 na fase cúbica. Os autores ressaltam que o tamanho das partículas varia com a razão molar de EDTA em relação aos íons terras raras. Para estudo da intensidade fluorescente, foi feito um tratamento térmico à 400-600°C durante 5 h, resultando na transição de fase, cúbica para hexagonal. De acordo com a literatura a fase hexagonal apresenta maior intensidade de emissão do que a fase cúbica.

Laihininen *et al.* [18], esclarecem que o NaYF_4 possui três diferentes estruturas, (i) cúbica de baixa temperatura; (ii) hexagonal; e (iii) cúbica de alta temperatura. A transição da cúbica de baixa temperatura para hexagonal ocorre por volta de 400°C; e a hexagonal para cúbica de alta temperatura na faixa de 700°C, sendo transições irreversíveis ao chegar em temperatura ambiente. Os autores assinalam que a fase hexagonal do NaYF_4 é a melhor estrutura para eficiência do processo de conversão ascendente. Descrevem também a síntese deste material utilizando uma razão Na/TR igual a 12,5 para forçar a formação de NaYF_4 ao invés de YF_3 . As estruturas das nanopartículas de $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}\text{:TR}^{3+}$ (onde TR = Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) obtidas, foram principalmente hexagonais, mas apresentavam pequenas quantidades da forma cúbica em alguns materiais. A temperatura da transição da

fase cúbica para hexagonal do NaTRF_4 e a entalpia desta transição estão interligadas. O aumento da temperatura de transição cúbica-hexagonal com o aumento da concentração de dopantes indica que a mudança de cúbica para hexagonal se torna mais difícil, exigindo uma temperatura mais alta ou maior energia.

Kuznestov *et al.* [10], estudou a formação de diferentes fases nos sistemas $\text{LaF}_3\text{--NaGdF}_4$, $\text{NaGdF}_4\text{--NaLuF}_4$, e $\text{NaLuF}_4\text{--NaYF}_4$ através do método de co-precipitação. Obtiveram a co-precipitação de nanofluoretos a partir de soluções de: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaF puro como materiais de partida. Soluções aquosas preparadas a 0,30-0,35 M de nitratos de terras raras foram adicionadas gota a gota sob agitação vigorosa à quantidade apropriada de NaF 0,30-0,35 M aquoso (a agitação continuou durante 2 horas). Os precipitados obtidos foram lavados várias vezes com água e seco ao ar.

2.2. Circuitos ou reatores microfluídicos

Os circuitos microfluídicos ou reatores microfluídicos têm sido utilizados na síntese de diferentes tipos de materiais (orgânicos, inorgânicos, polímeros e materiais metálicos), devido às suas vantagens relacionadas com controle da reação, mistura eficiente, alta transferência de calor e massa, e baixo consumo de reagente. Pode-se regular os tempos de residência dentro destes sistemas, variando-se as taxas de fluxo dos reagentes e/ou design e dimensões dos microcanais onde fluem os reagentes. Além disso, estes sistemas também são capazes de automatizar processos de várias etapas. A combinação de análises, reações e purificação pode ser obtida em um único microreator. Reagentes podem ser adicionados sucessivamente à fase de reação desejada em intervalos de tempo precisos. Algumas detecções *in situ* também podem ser realizadas através de sistemas microfluídicos integrados [19].

Comparando-se sistemas microfluídicos com os métodos convencionais de síntese em batelada (Figura 1), observa-se que este último apresenta um alto gradiente de concentração e baixa eficiência de transferência de massa/calor. Inversamente, os sistemas microfluídicos, tem um baixo gradiente de concentração e altas eficiências de transferência de massa/calor devido à transferência em microescala. Ainda, em sistemas microfluídicos os parâmetros cinéticos, de cada

estágio da reação para a formação do nanomaterial, podem ser controlados com maior precisão [20].

Figura 1 – Exemplos de: a) Método convencional em batelada; b) Processo microfluídico.

Fonte: J. Wang e Y. Song [20], 2017

Em dispositivos microfluídicos, os fluidos normalmente fluem através de canais sem turbulência e, como resultado, camadas de fluidos contendo diferentes reagentes são capazes de fluir juntos e misturar-se apenas por difusão. A mistura resultante do fluxo laminar é cerca de 100 vezes mais rápida quando um sistema é 10 vezes menor. Com base nos tipos de fluxo em dispositivos microfluídicos, dois tipos de microreatores foram desenvolvidos e utilizados para realizar a síntese de nanopartículas em geral: (i) contínuo e (ii) micro gotículas, também denominados microreatores de fluxo segmentado. Os microreatores contínuos são preferidos, pois são mais produtivos e o aumento de escala é mais fácil em comparação com os reatores de fluxo segmentado [21].

Ambos, tubos capilares e micro-reatores de fluxo coaxial feitos de vidro ou polímeros foram usados, com sucesso, para a síntese de partículas de uma ampla gama de composições e estruturas, sendo uma extensa gama de parâmetros explorada. No entanto, problemas como a adesão às paredes e o bloqueio do canal são difíceis de evitar, pois, nessa pequena escala, as interações com a superfície são muito mais importantes do que o movimento das partículas. A fim de melhorar a mistura em micro-reatores de fluxo contínuo, canais de diferentes formas (Y e T) são usados e, às vezes, micro-misturadores também são integrados no sistema. Micro-misturadores podem reduzir o tempo de mistura para mili- ou mesmo, nanossegundos. No entanto, devido a perfis de velocidade não uniformes (Figura 2),

existe uma ampla distribuição do tempo de residência, levando a uma distribuição de tamanho de partícula igualmente ampla. A mistura pode ser melhorada introduzindo-se obstáculos dentro dos canais ou ranhuras nas superfícies do canal [21].

Figura 2. Diagrama mostrando perfil de velocidade não uniforme em um microcanal.

Fonte: autor da dissertação

A fim de obter-se um possível controle da morfologia e estrutura dos nanomateriais, o mecanismo de formação de um particular composto tem que ser considerado no estudo do processo de síntese. O mecanismo de formação de partículas a partir de um método químico úmido constitui um processo que contém quatro etapas: formação de soluções supersaturadas (átomos, íons, moléculas), nucleação, crescimento e aglomeração [22, 23], como mostrado no esquema da Figura 3. Quando a concentração de soluto atinge um certo grau de saturação, o processo de nucleação ocorrerá em um tempo transitório. Subsequentemente, o crescimento continua pela difusão na solução. As duas primeiras etapas resultam em uma concentração menor dos solutos, que é menor do que a concentração de nucleação crítica. Para reduzir a energia livre do sistema, o processo de crescimento continua até que todos os reagentes sejam consumidos. Além disso, uma certa extensão da agregação também ocorrerá para reduzir a energia livre da superfície. Com base nessa teoria, pode-se perceber que o controle preciso de cada etapa durante a formação de nanomateriais é crítico. O processo de nucleação deve ser controlado em um momento preciso e o crescimento deve ser finalizado no estágio desejado para garantir produtos com tamanhos, formas e estruturas controladas.

Figura 3 – Mecanismo de formação das partículas.

Fonte: Wang *et al.*, 2017 [22].

O grupo de Wang e Song [20], com base no trabalho de Shen *et al.*[24], discutiu o mecanismo de formação de nanopartículas em um sistema de reação via redução de sais metálicos. Neste caso, o processo de formação dos nanomateriais possui também quatro estágios incluindo: mistura/reação, nucleação, crescimento e terminação durante a formação de nanopartículas. Estes podem ser bem separados e foram observados pela primeira vez com base nas mudanças da cor do fluxo ao longo dos microcanais, como mostrado na Figura 4. Neste estudo, os autores demonstram que o ponto crítico da nucleação pode ser atrasado mesmo que o processo de nucleação seja concluído instantaneamente e, assim, o controle e monitoramento no microcanal podem ser facilitados. Além disso, a nucleação rápida e o ponto crítico de nucleação retardada evitam a nucleação subsequente e asseguram nanohíbridos com boa cristalinidade e estreita distribuição de tamanho. Também, o crescimento pode ser terminado em um estágio desejado para evitar a agregação devido ao recurso de separação de estágio espaço-temporal.

Figura 4 – Mecanismo de formação das partículas baseado no trabalho de Shen *et al.*, observando-se a mudança de cores durante a reação de síntese.

Fonte: Wang e Song [20] e Shen, *et al.*[24] 2017.

Nos últimos anos a síntese de nanomateriais via microfluídica já foi reportada para vários materiais inorgânicos (metálicos, semicondutores (**QDs**) e óxidos) [25]. A literatura relata que as nanopartículas semicondutoras formadas a partir de compostos como CdS, CdSe e ZnS foram os primeiros compostos binários sintetizados em dispositivos microfluídicos. Como é de conhecimento geral, as propriedades físicas destas nanopartículas são fortemente influenciadas pelo seu tamanho e forma. Existem, portanto, várias pesquisas sobre rotas de processamento para produção de nanopartículas de tamanhos bem definidos. O processo frequentemente adotado para síntese destes materiais envolve a mistura de um líquido precursor em um volume líquido previamente aquecido, seguido do crescimento à temperatura controladas na presença de surfactantes. O controle desta reação em grande volume é difícil e a microfluídica tornou-se uma opção interessante para controlar o crescimento dos nanocristais [26].

Em relação a preparação de nanomateriais de compostos fluoretos observam-se poucos trabalhos na literatura. Xie e Luan [27] descreveram a preparação de nanocristais de $Ce_{1-x}Tb_xF_3$ a partir de um reator microfluídico de fluxo contínuo simples a base de tubos capilares, partindo de uma reação de síntese com um líquido iônico como solvente, no caso o 1-butil -2-metilimidazólio tetrafluoroborato [bmim]BF₄. Os autores observaram que o líquido iônico [bmim]BF₄ age tanto como fonte de flúor como solvente estabilizante durante a reação, sendo um fator chave

na intensidade de luminescência dos nanocristais obtidos. As propriedades de luminescência podem ser otimizadas ajustando-se o volume percentual de [bmim]BF₄ na reação. Desta forma os autores relataram a obtenção de soluções coloidais de nanocristais de Tb³⁺:CeF₃, apresentando emissão na região do verde, sintetizados via circuito microfluídico com curto tempo de residência no circuito (80s); o que favorece a produção mais rápida e em maior volume.

Liu *et al.* [4] descreveram a preparação de nanocristais de NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ em um sistema microfluídico de fluxo contínuo também construído a partir de tubos capilares. A fim de obter nanocristais de alta qualidade, foi utilizado um esquema já conhecido para síntese de nanocristais coloidais, onde separou-se o processo de nucleação do processo de crescimento dos nanocristais, na fase desejada, empregando-se duas etapas com diferentes temperaturas. A Figura 5 mostra um esquema do sistema utilizado neste estudo. Soluções iniciais de Ln(NO₃)₃.6H₂O (Ln=Y,Yb,Er) e NaF em etileno glicol foram injetadas, respectivamente, no sistema por seringas, passando inicialmente por um dispositivo coaxial de mistura. A mistura obtida era em sequência injetada em microcapilares de politetrafluoretileno, com diâmetros de 800µm, aquecidos (em banho de óleo) a 180°C e, posteriormente a 110°C. Os tempos de residência foram determinados pelas taxas de fluxo e dimensões dos capilares, sendo obtidos nanocristais com formatos do tipo bastão e dimensões (16 ± 3 nm). Nanocristais com formatos esféricos foram obtidos em um segundo experimento onde ácido oleico foi injetado no sistema como surfactante, resultando em nanocristais com menores dimensões e formatos mais esféricos, devido provavelmente ao efeito limitante do surfactante ao crescimento dos nanocristais. Os nanocristais obtidos apresentaram emissão na região do verde e do vermelho sob excitação com um laser de diodo em 974nm.

Figura 5 - Esquema da configuração experimental citado na literatura [4].

Fonte: Liu *et al.*, 2011 [4].

3. MATERIAIS E METÓDOS

3.1. Materiais – Cristais de NaYF₄

Os diagramas de fases de sistemas binários NaF-MF₃, onde M = Y, La-Lu, foram inicialmente estudados por Thoma *et al.* [28], sendo observada a presença de fases hexagonais de fusão incongruente para todos os M. As fases hexagonais dos lantanídeos mais pesados transformam-se em estruturas cúbicas do tipo fluorita acima de 600-700°C (dependendo do tamanho do íon M⁺). Todos os compostos NaMF₄ tem uma forma cristalina hexagonal (fase β) e os compostos onde M=Y, Nd - Lu tem uma fase de alta temperatura cúbica (fase α), de estrutura fluorita. A Figura 6 mostra os diagramas de fase obtidos por Thoma para fluoreto de sódio e trifluoretos de terras raras [29].

Para explicar o comportamento das fases observadas nos sistemas NaF-MF₃ vários estudos das estruturas cristalográficas passaram a ser realizados em diferentes cristais de NaMF₄ e passaram a ser observadas algumas controvérsias em relação aos cristais de NaYF₄ quanto a definição da sua estrutura cristalográfica, mais precisamente em relação à fase hexagonal.

J. H. Burns em 1965 [30], reportou um estudo detalhado da estrutura cristalina do NaNdF₄ e comparou com outros cristais da família NaMF₄ identificando a fase hexagonal nestes compostos com grupo espacial $\bar{P}6$ Sobolev *et al.* [31] relacionou a estrutura do NaYF₄ ao mineral *gagarinite*, NaCaLaF₆, com grupo espacial $P6_3/m$.

Figura 6 - Diagramas de fase obtidos por Thoma para NaF e TRF_3 (TR= La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [28].

Fonte: Thoma *et al.*, 1966 [28]

Segundo F. Wang *et al.* [32] a fase cúbica do NaYF_4 ($\alpha\text{-NaYF}_4$) tem sua estrutura perfeitamente definida, contendo um tipo de sítio catiônico de alta-simetria, semelhante a estrutura do CaF_2 . Os sítios de íons Ca^{2+} são neste caso ocupados aleatoriamente por íons de Na^+ e TR^{3+} (terras raras). O mesmo cristal com a estrutura hexagonal consiste em uma matriz ordenada de íons F^- com dois tipos de sítios catiônicos de relativamente baixa-simetria, seletivamente ocupado por Na^+ e TR^{3+} , resultando em significativa distorção da nuvem de elétrons dos cátions para acomodar a mudança estrutural. Estes autores mencionam que a dopagem com íons lantanídeos com raio iônico – $r = 1,159 \text{ \AA}$, na matriz hospedeira NaYF_4 , deveria favorecer a formação de nanocristais de NaYF_4 na fase hexagonal pura. Fases hexagonais intermediárias com uma composição quase estequiométrica, com rede cristalina derivada do UCl_3 e perto da estrutura do mineral natural gagarinite são formados em todos esses sistemas. Entretanto, estas não são completamente esclarecidas.

Figura 7 – Fases do $\text{NaYF}_4\text{:TR}$. (a-b) representação esquemática do $\text{NaYF}_4\text{:TR}$ na fase cúbica e hexagonal, respectivamente; (c) tendência geral da transição de fase da cúbica para hexagonal em função do raio iônico (ou polarização) dos diferentes íons dopantes lantanídeos.

Fonte: Wang *et al.* [32], 2010

De acordo com Martin *et al.* [33], na fase hexagonal do NaYF₄ os parâmetros de rede são dados por $a = 5,967 \text{ \AA}$ e $c = 3,523 \text{ \AA}$ sendo o grupo espacial $\bar{P}6$. Cada célula unitária contém 1,5 unidades de fórmula de modo que o composto pode ser escrito como NaLn(Na_{1/2}Ln_{1/2})F₆ para indicar que existem 3 sítios catiônicos, um ocupado completamente pelo Ln³⁺ (1a), um ocupado aleatoriamente por 1/2 Na⁺, 1/2 Ln³⁺ (1f) e o terceiro ocupado completamente pelo Na⁺ (2h). Ambos os sítios (1a) e (1f) apresentam simetria C_{3h} e coordenação 9, enquanto o sítio (2h) tem simetria C₃. Seguindo esta descrição o íon de terra rara (dopante) pode ser acomodado em ambos os sítios (1a) e 1(f), sendo o número de íons Ln³⁺ no sítio (1a) o dobro dos íons no sítio (1f) (Figura 8).

Figura 8 – Vista esquemática da estrutura do NaLnF₄ de acordo com Martin *et al.*[33].

Fonte: Martin *et al.*[33], 1999.

Krãmer *et al.* [34], consideram uma estrutura do tipo Na_{3x}M_{2-x}Cl₆, com grupo espacial $P6_3/m$, como um modelo mais adequado para a estrutura hexagonal do NaYF₄. Na estrutura tipo Na_{3x}M_{2-x}F₆, os íons M³⁺ são parcialmente substituídos pelo Na⁺ no sítio (2c) que é coordenado por 9 íons F⁻ no sítio (6h) na forma de um prisma trigonal. Para cada um desses são acrescentados ao local anteriormente desocupado (2b), dois íons Na⁺ adicionais para compensação de carga. Isto resulta na fórmula Na_{12x}(Na_{2x}M_{2-x})F₆ ou de forma abreviada Na_{3x}M_{2-x}F₆. Estes autores relatam que não foram observadas indicações de ocupação do sítio (2a) ou (4e) por íons de Na⁺. O poliedro de coordenação do sítio Na1 (2b) é um octaedro trigonalmente comprimido. A curta distância de $c/2 = 1,76 \text{ \AA}$ entre posições vizinhas, ao longo do eixo-c, permite

uma máxima ocupação de somente cada segunda posição ao longo deste eixo. Esta restrição de $x \leq 1/2$ resulta na composição limite $\text{Na}_{1,5}\text{M}_{1,5}\text{F}_6 = \text{NaMF}_4$.

Figura 9 – Perspectiva vista ao longo de 110 na estrutura cristalina hexagonal $\text{Na}_{3x}\text{M}_{2-x}\text{F}_6$ segundo Kramer e colaboradores .

Fonte: Kramer *et al*, 2004 [34].

Em artigo de 2011, Renero-Lecuna *et al.* [35], afirmam que estrutura do β - NaYF_4 (hexagonal) é descrita corretamente pelo grupo $\bar{P}6$ descartando o grupo espacial $P6_3/m$. Estes autores consideram que a estrutura mediana do β - NaYF_4 apresenta uma forte desordem catiônica. Os íons trivalentes de terras raras ocupam o sítio (1a) e metade do sítio (1f). Os íons de Na^+ ocupam metade do sítio (1f) e metade do sítio (2h). A simetria pontual dos sítios (1a) e (1f) é a C_{3h} na estrutura mediana. Entretanto, em análise detalhada por espalhamento difuso de raios-X, bem como por espectroscopia de absorção, foi observado que a simetria pontual dos sítios (1a) é muito mais baixa em modelo estrutural microscópico. A desordem do sítio (1f) invoca deslocamentos aniônicos locais, ou seja, distancias ligeiramente maiores de Na-F e distancias mais curtas de Y-F . Estes reduzem a simetria real do sítio (1a) movendo os três limites dos íons F^- para cima ou para baixo ao longo do eixo- c . Estatisticamente, esses movimentos são desiguais levando a redução de simetria e uma vasta distribuição local. A Figura 10 representa a estrutura descrita por estes autores.

Figura 10 - Estrutura cristalina do β -NaYF₄, grupo espacial $\bar{P}6_3Z=1,5$, segundo Renero-Lecuna *et al.*[35]. O sítio (1a) é ocupado pelo Y, o (1f) parcialmente ocupado pelo Y e Na, (2h) parcialmente ocupado pelo Na e vacâncias. O F ocupa os sítios (3k) e (3j).

Fonte: Renero-Lecuna *et al.*, 2011 [35].

Aebischer *et al.*[36] consideram que a diferente interpretação dos grupos espaciais para a fase β -NaYF₄ pode decorrer do fato das análises serem feitas a partir de pó ou a partir de monocristais. As reflexões (*hkl*) e (*khl*) tem o mesmo ângulo de espalhamento, mas geralmente diferentes intensidades nos grupos espaciais $\bar{6}$ e $6/m$. As intensidades dessas reflexões não podem ser determinadas separadamente a partir de experimentos em pó, os quais produzem apenas sua soma, mas podem ser determinados individualmente a partir de um experimento de um monocristal, permitindo assim uma determinação de grupo espacial inequívoca. Entretanto, uma análise detalhada por métodos numéricos, como o método de Rietveld [37], podem reduzir estas discrepâncias independentemente de amostras na forma de pó ou monocristalinas.

3.2. Métodos

3.2.1. Processo de co-precipitação [38]

Reações de troca química com co-precipitação são conhecidas desde os tempos de Berzelius. Estes métodos são normalmente de baixo custo e fáceis de implementar, pois possuem protocolo simples e tempo de reações relativamente curtos [39]. O uso de água como solução de reação em vez de outros solventes é interessante para proteção do meio ambiente, contudo reações de precipitação ou (co-precipitação), em geral, requerem o uso de outros solventes durante o protocolo de precipitação o que pode tornar o processo mais trabalhoso. Fluoretos precipitados a partir de soluções aquosas, podem conter uma grande quantidade de água adsorvida [40,41] o que afeta em particular as características espectrais das nanopartículas sintetizadas, incluindo suas características de luminescência [42,43]. Água em precipitados de fluoretos podem causar pirohidrólise, assim nestes casos para evitar este processo, é recomendado que as amostras sintetizadas devem ser aquecidas sob atmosferas inertes ou atmosferas fluorinantes para remover moléculas de água ou mesmo grupos OH^- eventualmente adsorvidas na superfície das partículas.

As fontes de íons de flúor mais comuns em meios aquosos são, NH_4F NH_4HF_2 [44,45,46], NaF , KF [47], e HF . A seleção do agente fluorinante afeta a composição e a morfologia das partículas formadas. A escolha é determinada pelo processo experimental e aplicação do material estudado.

3.2.2. Síntese via Circuitos microfluídicos

Um reator microfluídico é um reator do tipo fluxo contínuo com canais ou capilares com dimensões da ordem de décimos de milímetros. A larga razão área-volume destes microreatores resulta, quando comparada aos reatores convencionais, em melhores taxas de transferência de massa e calor e, portanto, permitem que reações ocorram em condições mais intensas, com maiores rendimentos. Certas reações que são muito rápidas para serem realizadas em reatores de fluxo contínuo convencionais podem ser realizadas em microreatores. O tempo característico dos processos de transporte é massivamente reduzido tornando-se comparável ao destas reações químicas. Por estas e outras razões alguns processos de síntese controlados por mistura podem ser melhor controlados

em reatores microfluídicos. Sabe-se que a alta eficiência de micro-mistura é o fator chave no preparo de nanopartículas ou nanocristais monodispersos com propriedades controladas. Desta forma, a característica de curto tempo de transporte e alta eficiência de micromistura tornam estes reatores ideais para produção de nanocristais de forma controlada [48].

A síntese de nanopartículas via microfluídica consiste basicamente do mesmo processo utilizado para síntese a partir de soluções. Para reação química dois ou mais agentes são colocados juntos e reagem. Os produtos com baixa solubilidade precipitam produzindo nanopartículas. Entretanto, a síntese de nanopartículas via microreatores, exibe a possibilidade de um maior controle sobre cada processo ocorrendo nas reações (nucleação, crescimento, aglomeração, etc).

Estes microreatores são fabricados por métodos diversos. Envolvendo microtecnologia e engenharia de precisão. Neste estudo optou-se pelo desenvolvimento dos mesmos via usinagem a laser de pulsos ultra-curtos.

Materiais, tais como vidro, silício, e substratos poliméricos são frequentemente usados na fabricação destes circuitos. Substratos transparentes, geralmente são usados para circuitos microfluídicos não apenas por causa de sua alta transparência, mas também sua baixa fluorescência e vantagens de superfície biologicamente favorável.

A micro-usinagem a laser de substratos transparentes é uma abordagem alternativa para protótipos de dispositivos microfluídicos. Especificamente, a caracterização de um processo de ablação com pulsos de laser é uma questão fundamental no controle de remoção de material, sendo útil para controlar e melhorar a micro-usinagem de um substrato dielétrico transparente [49].

Ao contrário de outros tipos de lasers, os de pulsos ultracurtos podem processar estruturas livres de efeitos térmicos. Isso permite a usinagem de estruturas extremamente pequenas, sem rebarbas, ou zona afetada pelo calor. Através dessa técnica, estruturas da ordem de microns podem ser produzidas em vários tipos de materiais. Em particular, o processamento de vidro com este tipo de laser tem sido

utilizado principalmente para a produção de componentes para circuitos microfluídicos [50].

3.2.2.1. *Parâmetros de controle em microfluídica*

Para avaliação e controle de experiências de síntese em circuitos microfluídicos é necessário definir parâmetros para controle do processo. Ou seja, parâmetros a serem ajustados para otimização das reações no sistema. Os principais são:

- (i) **taxa de fluxo de injeção dos componentes**, o qual permite variar a composição química da solução;

Denominada também como vazão de escoamento (Q), é definida como o volume que atravessa uma dada área de seção transversal por unidade de tempo sendo definida matematicamente por:

$$Q = V/t \quad [1]$$

sendo dado em [mL/min.]. O volume pode ser definido também como: $V = A \cdot l$, onde (A) é a área transversal do tubo/canal onde o fluido escoar e (l) o comprimento da parte do canal sendo mensurado. Substituindo na equação [1] tem-se:

$$Q = \frac{A \cdot l}{t} = A \cdot \frac{l}{t} = A \cdot v \quad [2]$$

sendo v a velocidade de escoamento, que representa o comprimento do volume de fluido dividido pelo tempo que o fluido levou para atravessar seu comprimento (l/t).

- (ii) **taxa de residência** (t_r) é o tempo que o fluido passa no circuito sendo definida pela razão entre a capacidade do sistema pelo fluxo para o sistema:

$$t_r = V/Q \quad [3]$$

- (iii) a **temperatura** de reação.

Os fatores acima determinam o processo de nucleação e o crescimento dos nanocristais. Cada um deles influencia tanto a formação dos nanocristais quanto a

cinética da reação para formação dos mesmos. Entretanto, estudos precisam ser realizados para melhor compreensão da importância de cada um deles para reações com materiais fluoretos.

Métodos de Caracterização

3.2.3. Difração de raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Röntgen e foram assim chamados pois sua natureza era desconhecida na época. Estes ocupam, no espectro eletromagnético completo, a região entre os raios gama e UV, com comprimentos de onda aproximadamente na faixa de 0,5-2,5 Å.

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo de um tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo). Quando os raios provenientes do alvo são analisados, são constituídos de uma mistura de diferentes comprimentos de onda, e a variação da intensidade do comprimento de onda é dependente da tensão do tubo. São observados dois tipos de espectro de radiação: (i) espectro contínuo, resultante da rápida desaceleração dos elétrons atingindo o alvo; e o (ii) espectro característico, composto por picos associados às transições entre as camadas eletrônicas $L \rightarrow K$ e $M \rightarrow K$, sendo a camada K a mais profunda dos átomos do alvo. Estas transições originam linhas de emissão chamadas $K\alpha$ e $K\beta$, respectivamente, o espectro característico forma-se acima de um determinado potencial de excitação, que é característico do metal do alvo.

A difração é um fenômeno de espalhamento de ondas eletromagnéticas que ocorre quando uma onda encontra obstáculos. Quando raios X incidem num cristal, estes são espalhados por cada átomo, produzindo ondas esféricas. Os raios X espalhados têm o mesmo comprimento de onda dos incidentes e resultam da aceleração e desaceleração de elétrons cujo movimento foi alterado pelos raios X incidentes. Este fato, somado à regularidade da distribuição dos átomos num cristal, permitem tratar este como uma rede de espalhamento tridimensional. Entre os raios refletidos ocorrerão interferências construtivas e destrutivas. A interferência construtiva dos raios X difratados ocorre quando a diferença na distância percorrida

por duas ondas difratadas idênticas for um número inteiro de comprimentos de onda, de modo que as duas ondas estejam em fase. Na Figura 11 as linhas horizontais representam planos atômicos de distância interplanar d , cujos átomos são centros espalhadores da radiação incidente. A diferença total de caminho entre os dois raios mostrados é $2d \sin\theta$; resultando na equação:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1) \quad [4]$$

Figura 11 – Feixe paralelo de raios-X difratados por planos cristalinos com espaçamento constante d . A condição de interferência construtiva ocorre quando é obedecida a Lei de Bragg (equação 4).

Fonte: Cullity. 1956 [51].

O método de difração do pó baseia-se nos conceitos acima descritos; neste é utilizada uma pequena quantidade de amostra na forma de pó (a qual é constituída por cristais microscópicos aleatoriamente orientados em relação ao feixe monocromático de raios X). A varredura no ângulo θ permite obter o difratograma característico do material.

Para análise mais precisa dos dados experimentais pode-se utilizar o método de análise de Rietveld [37], Este é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que permite o ajuste de um difratograma experimental a um padrão difratométrico (calculado com base na estrutura cristalina do material). As diferenças entre os difratogramas são minimizadas pelo método dos mínimos quadrados, refinando-se sucessivamente o ajuste da curva teórica, a qual envolve parâmetros instrumentais e parâmetros referentes a amostra. Estes últimos englobam a granulometria do pó, direções preferenciais dos cristalitos, cristalinidade, variação

nas distancias interplanares e a quantidade relativa de fases presentes [52]. Pode-se, portanto, extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais em estudo.

3.2.4. Microscopia eletrônica por varredura [53]

Um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento científico desenvolvido para a análise micro-estrutural de materiais sólidos. O MEV utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons presentes em um microscópio óptico convencional. Nele utiliza-se um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas, sendo o sinal transmitido à uma tela cuja varredura está sincronizada com o feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra, ou seja, o feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertido em um sinal de vídeo. A grande vantagem do MEV em relação a um microscópio ótico é sua alta resolução, da ordem de 2 a 5 nm. O aumento máximo conseguido em um MEV está entre o obtido em um microscópio ótico e um microscópio eletrônico de transmissão (MET).

A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor do que 4 nm. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas.

A resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados. Os elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de

elétrons secundários na faixa menor. A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra.

A Figura 12 mostra um diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de varredura. Os principais componentes são descritos a seguir:

Coluna Óptico-Eletrônica – O projeto óptico-eletrônico do MEV visa à produção de um pequeno feixe de elétrons de alta intensidade. Bobinas de exploração eletromagnética de dupla deflexão, posicionadas no interior da lente final, são alimentadas por um gerador de varredura e fazem com que o feixe explore a superfície da amostra, seqüencialmente, iluminando áreas de aproximadamente 10 nm de diâmetro.

Figura 12. Esquema de um Microscópio eletrônico de varredura.

Fonte : referencia [53]

Fonte de geração do feixe – A fonte de elétrons é chamada de canhão eletrônico e é composta basicamente por três elementos: filamento de tungstênio (W) ou de hexaboreto de lantânio (LaB_6), cátodo (cilindro de Whenelt) e ânodo. O filamento é aquecido (W geralmente a 2500°C), o que causa uma emissão termiônica de elétrons. Os elétrons que são atraídos para o ânodo e mantidos em potencial positivo em relação ao filamento na faixa de 1 a 30 kV.

O filamento, percorrido por uma corrente elétrica, emite espontaneamente os elétrons que são acelerados por um campo elétrico que lhes confere energia suficiente para atingir a amostra que está localizada na câmara. Durante o percurso do feixe de elétrons até amostra, existem vários dispositivos eletromagnéticos cuja a função é direcionar o feixe para o ponto de análise.

Detectores – Coletam o sinal emitido pelos diferentes tipos de interações entre o feixe primário e a amostra (elétrons secundários ou retroespalhados, raios-X, elétrons Auger, etc) que ficam ligados a uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens. O detector pode ser um cintilador polarizado positivamente, acelerando os elétrons sobre a área reativa e, a partir desta, transmitindo um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores e, finalmente, para o tubo de raios catódicos. Os elementos ópticos:

diafragma e lentes eletrostáticas ou magnéticas são responsáveis pela correção das aberrações das aberturas ou cromáticas (redução do diâmetro do feixe e focalização sobre o objeto), e o Sistema de varredura: bobinas defletoras comandam o ponto de impacto dos elétrons sobre a amostra.

Sistema de Vácuo – Para atingir o vácuo apropriado para as análises na câmara do MEV, geralmente é utilizado um conjunto de bombas operando com uma bomba mecânica para o vácuo primário (em torno de 10^{-3} Torr) e outra para o vácuo secundário (em torno de 10^{-6} Torr). Dependendo do modelo do microscópio eletrônico, podem ser usadas uma bomba mecânica seguida de uma bomba turbomolecular ou difusora para a câmara e uma ou duas bombas iônicas para a coluna do MEV.

3.2.5. Microscopia eletrônica por transmissão [54]

Acoplado com as técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica de raios $-X$ (EDS) e de perda de energia de elétrons (EELS), o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) se converte num instrumento poderoso para análise química, qualitativa e quantitativa, com alta resolução espacial. Um MET, funciona a partir de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mmHg.

Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração.

A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra, elas são as encarregadas de projetar e magnificar seja a imagem ou o padrão de difração.

A lente objetiva limita o poder de resolução do microscópio, devido à aberração esférica. No entanto, hoje existem corretores não só para aberração esférica como também para aberração cromática (monocromador).

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica. Embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV.

A Figura 13 mostra um diagrama esquemático de um MET. Os principais componentes são descritos a seguir:

Sistema de iluminação – Encarregado de gerar o feixe de elétrons. As principais fontes de emissão de elétrons utilizadas são de emissão termiônica (filamento tungstênio e LaB₆) e de emissão de campo (FEG). Estes últimos, pelas suas características de alto brilho e coerência, são desejados quando é necessária ultra-alta resolução de imagem e microscopia analítica.

Sistema de lentes – lentes condensadoras, objetivas, intermediárias, projetoras, que estão alocadas dentro da coluna dependendo da excitação das lentes condensadoras irá se formar um feixe fino, paralelo, convergente, dependendo do modo de operação em uso.

Sistema de aquisição de informação - a imagem é projetada numa tela fosforescente, podendo também ser impressa num filme fotográfico, ou capturada por uma câmera CCD.

Figura 13. Esquema de um microscópio eletrônico de transmissão.

Fonte: referencia [54]

4. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Co-precipitação

Nos processos de síntese de nanopartículas de NaYF_4 , por co-precipitação, foram preparadas soluções que consistiam em:

- Óxido de terras raras (TR_2O_3 99,99% - TR= 89,5%Y, 10% Yb e 0,5% Er), marca Aldrich, dissolvido em ácido clorídrico 89,5%(HCl) da Merck para a formação de cloreto de ítrio (YCl_3) e terras raras (YbCl_3 e ErCl_3);
- Fluoreto de sódio (NaF 99,99%), marca Aldrich, dissolvido em água destilada; e/ou
- Bi-fluoreto de amônio (NH_4HF_2 98%), marca Aldrich, também dissolvido em água destilada.

A figura 14 apresenta um resumo em forma de fluxograma das etapas do processo de co-precipitação adotado neste estudo. As experiências para preparação de nanopartículas de NaYF_4 foram feitas variando-se a fonte de flúor, sendo utilizadas: (i) adição ao processo de bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) e/ou (ii) preparação da solução com excesso de fluoreto de sódio (NaF); a fim de verificar-se a influência dos compostos na formação da fase desejada. A razão de NaF/Y foi variada em diferentes experimentos, a fim de determinar o excesso de flúor ideal na formação do composto NaYF_4 . As razões testadas foram 3, 6, 9 e 12/1. Posteriormente, uma vez definida a melhor faixa de concentração, este parâmetro foi mantido constante.

As soluções foram mantidas em constante agitação e aquecimento à $\sim 100^\circ\text{C}$, até que ocorresse a dissolução total dos compostos. No primeiro caso as soluções de YCl_3 e NaF foram misturadas sob agitação e aquecimento constantes ($\sim 100^\circ\text{C}$); no segundo caso as soluções de YCl_3 e NaF foram injetadas na solução de NH_4HF_2 lentamente sob agitação e aquecimento constantes ($\sim 100^\circ\text{C}$). Depois da adição de todos os componentes, as misturas foram mantidas sob agitação e aquecimento durante 20 minutos. O material resultante foi então lavado e centrifugado 3 vezes com água destilada e 1 vez com etanol. O precipitado foi seco em temperatura ambiente por mais de 24 horas para caracterização por difração de raio x.

Foram também realizados, em algumas amostras, tratamentos térmicos utilizando-se um forno resistivo convencional nas seguintes condições: temperatura de 500°C, durante 2 h, sob fluxo de Argônio. Foi utilizada taxa de aquecimento de 1,5°C/min até atingir a temperatura de 500°C e resfriamento inercial ao fim do experimento. As amostras na forma de pó foram depositadas, durante o tratamento, em cadinhos de Pt/Au.

Figura 14 – Fluxograma da síntese pelo método de co-precipitação

Fonte: autor da dissertação.

4.2. Sínteses via sistemas microfluídicos

Neste trabalho foram usados dois sistemas microfluídicos de fluxo contínuo, um reator comercial da empresa Syrris, baseado em tubos capilares e um sistema fabricado em laboratório para uso de microreatores (*“chips”*) desenvolvido no Centro de Laser e Aplicações do IPEN. Estes dois sistemas são descritos a seguir.

4.2.1. Reator comercial

Para os experimentos iniciais deste estudo foi utilizado o reator de química de fluxo da marca Syrris Co., sendo escolhidos dois diferentes módulos do conjunto *Asia*: (i) um módulo para controle de fluxo e (ii) um circuito microfluidico em tubos capilares, acoplado a um módulo de controle de temperatura (Figura 15). Este equipamento pertence a Laboratório multiusuario da Faculdade de Engenharia Quimica da POLI/USP, sob responsabilidade do Dr. Ardson dos Santos Viera Jr [9].

Figura 15 - Módulos comerciais Asia da Syrris Co.: de controle de fluxo e de tubos capilares e aquecimento.

Fonte: <https://syrris.com/modules/asia-tube-reactor/>

As soluções de NaF e TRCl_3 são injetadas e controladas através do módulo de fluxo que oferece dois canais independentes acionados mediante um sistema de bombas. Os reagentes são direcionados a um tubo capilar no segundo modulo. O aquecimento ocorre através de um sistema de aquecimento posicionado no centro da bobina onde é enrolado o capilar, ocorrendo o aquecimento do interior do tubo para o exterior.;A temperatura pode atingir até 120°C.

4.2.2. Sistema microfluídico desenvolvido no IPEN

O Laboratório de Processamento de materiais a Laser do CLA-IPEN, desenvolveu um sistema próprio para controle de fluxo e temperatura em microreatores usinados a laser para diferentes estudos [48]. As soluções são injetadas nos microreatores através de seringas acionadas por pressão, sendo os reagentes direcionados a um tubo capilar conectado a um microreator plano. O controle de pressão, feito de forma independente nos diversos canais, determina o fluxo injetado em cada microcanal. O aquecimento ocorre através de um dispositivo (desenvolvido pelo Dr. Marcus Raele do CLA), posicionado sob o microcircuito que permite o aquecimento à temperaturas na faixa de 60 à 100°C. Esses processos são controlados eletronicamente por um sistema Arduino On/Off [50]. O experimento é monitorado através de uma camera CCD posicionada acima do microreator. A foto da figura 16 mostra uma visão geral do sistema.

O termo *chip* ou *microchip*, em eletrônica é normalmente empregado mesmo em português para definir um circuito integrado miniaturizado construído a base de materiais semicondutores. Mas o termo, pode também ser definido em inglês como uma marca feita em uma pequena peça. Neste sentido, no presente trabalho, denominaremos os circuitos compostos por microcanais usinados a laser em uma placa de vidro, com a função de servir como microreator de síntese, como “CHIPS”.

Para este estudo três CHIPS foram projetados e usinados com laser de pulsos ultracurtos no Centro de Lasers e Aplicações – IPEN. Este desenvolvimento foi realizado em colaboração como grupo do Dr. Wagner de Rossi.

Figura 16 – Visão geral do sistema utilizado para controle das experiências com circuitos microfluídicos no IPEN.

Fonte: autor da dissertação.

As usinagens dos CHIPS utilizados neste estudo foram feitas com dois sistemas laser diferentes existentes no Centro de Lasers e Aplicações. Na fabricação do CHIP 1 foi utilizado um laser de Ti:Sapphire, CPA da Quantronix -ODIN, com sistema de usinagem construído e integrado opticamente nos laboratórios do IPEN. Importante relatar que o mesmo apresenta algumas limitações para este uso, pois foi configurado para pesquisas básicas e não para usinagem de alta precisão. Apenas o CHIP 1 foi usinado com este sistema.

Os CHIP 2 e 3 foram usinados com novo sistema, da marca Femtolaser, adquirido durante o projeto. Este apresenta estação de trabalho com laser integrado ao sistema de posicionamento de amostras e maior estabilidade de energia de pulso e de posicionamento de feixe que o sistema anterior. O sistema de deslocamento de amostras desta estação de trabalho tem precisão de posicionamento de centenas de nanômetros, e é controlado por um sistema de CadCam com pós-processador para laser, permitindo a manufatura em alta velocidade de circuitos microfluídicos.

A tabela 1 resume os parâmetros de usinagem nos dois sistemas laser para os 3 chips estudados.

Tabela 1 – Parâmetros da usinagem a laser dos dispositivos estudados

Dados da usinagem dos CHIP 1	
Energia	100 μ J
Polarização	Linear
Largura temporal	150 fs
Taxa de repetição	4 KHz
Dados da usinagem dos CHIPS 2 e 3	
Comprimento focal da lente	20 mm
Diâmetro da ferramenta	6 μ m com sobreposição de 75%
Energia	35 μ J
Polarização	Linear
Largura temporal	30 fs
Velocidade	40 mm/s
Taxa de repetição	10 KHz

Fonte: Laboratório de microusinagem. C.Herrera, 2017.

A diferença dos processos de usinagem (entre os dois sistemas laser) pode ser observada pelas imagens mostradas na figura 17. A qualidade da ablação feita no CHIP 2 é superior comparada com a do CHIP 1. A superfície dos canais do CHIP 2 são mais lisas, dificultando a deposição de material nas paredes dos canais e consequentemente a obstrução dos mesmos.

Figura 17 - Imagens de Microscopia eletrônica de varredura dos canais usinados através do: (a) laser de Ti:Safira, com estação de trabalho não comercial; b) laser da Ti-Safira com estação de trabalho comercial acoplada.

Fonte: autor da dissertação.

Nas condições mencionadas na tabela 1b foi possível obter: (i) $\Delta z \sim 10\mu\text{m}$ por passagem; (ii) $\Theta \sim 85^\circ$, onde Δz , é a profundidade por passagem e Θ é a inclinação das paredes laterais dos canais (ideal = 90° , obtido 85°). A título de exemplo a Figura 18 apresenta o perfil de um canal usinado a laser.

Figura 18 - Perfilometria de um canal usinado nas condições da tabela 1.

Fonte: C. Herrera, 2018.

A montagem do CHIP se dá de forma análoga a um sanduíche. É construído por três placas, (i) lâmina de vidro BK7 usinada com válvulas de controle; (ii) uma lâmina do polímero flexível dimetilpolisiloxano (PDMS) com espessura de aproximadamente 200 μm , (iii) e outra lâmina de vidro BK7 usinada com microcircuito, como mostra o esquema da Figura 19 – B. Este sanduíche é montado sobre uma superfície metálica (Figura 19 – A e C).

Figura 19 – Esquema de montagem do CHIP a) visão geral da montagem; b) placas BK7 usinadas a laser; c) foto do microreator montado

Fonte: C. Herrera e T. Silva, 2017.

Para síntese das nanopartículas via microfluídica, as soluções foram preparadas com o seguinte protocolo: (i) solução de NaF – a dissolução NaF, foi feita em água destilada sob agitação à temperatura ambiente; e (ii) solução dos TRCl_3 – foram previamente diluídas em HCl puro e misturadas com concentração de 89,5% Y_2O_3 , 0,5% Er_2O_3 e 10% Yb_2O_3 , sob aquecimento a $\sim 100^\circ\text{C}$ e agitação até dissolução completa dos reagentes. Nestes experimentos, os percusores NaF e TRCl_3 foram injetados através de seringas com fluxo de ar sob pressão máxima de até 14 PSI.

Ao término de cada experimento utilizando-se os CHiPs, foi realizada uma limpeza para utilização em uma próxima experiência. A limpeza consistia em imersão em etanol e 20 minutos em banho ultrassônico. Em alguns casos houve desmontagem total do CHIP para limpeza.

No decorrer deste trabalho foram desenvolvidos três CHiPs, usinados a laser em placas de vidro de 25 x 25 mm. A Figura 20 apresenta os layouts gerais e a Tabela 2 as dimensões dos microcanais e volume total dos mesmos. A explicação para cada projeto será discutida junto com a apresentação dos resultados experimentais, no item 5.

Figura 20 – Desenhos dos CHiPs 1, 2 e 3 (em sequencia)

Fonte: C. Herrera, 2018

Tabela 2 – Dimensões dos microcanais e volume total dos CHiPs 1, 2 e 3.

CHIP 1	canais (entrada)	canais (serpentina)	volume (μl)
largura (μm)	200	200	7,8
profundidade (μm)	100	100	
CHIP 2	canais (entrada)	canais (serpentina)	volume (μl)
largura (μm)	400	600	48,6
profundidade (μm)	300	300	
CHIP 3	canais (entrada)	canais (serpentina)	volume (μl)
largura (μm)	400	600	40,6
profundidade (μm)	300	300	

Fonte: autor da dissertação.

4.2.3. Processos de caracterização

Para a caracterização dos nanocristais obtidos no presente trabalho, as medidas de DRX foram obtidas em um difratômetro Bruker D8 Advance 3kW, equipado com tubo de radiação de cobre com potência de 40kV e 30mA, goniômetro de 250mm, monocromador de grafite e detector de cintilação, no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X do Centro do Combustível Nuclear (CCN) do IPEN. Em razão da necessidade da análise quantitativa de fases (análise de Rietveld), utilizou-se fendas antiespalhamento e divergente de 1,0mm e fenda de recepção de 0,4mm, com variação angular de 10 a 90 graus, e 10 segundos por passo de 0,02 graus.

As imagens dos CHiPs foram obtidas a partir de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, marca HITACHI mod. TM3000, antes e depois das

experiências realizadas. O objetivo foi análise de danos e caracterização dos microcanais.

As micrografias das amostras de NaYF_4 foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) modelo JEM 200C da JEOL, 200 Kev, do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Obtenção de NaYF₄ por co-precipitação

A tabela 3 apresenta as fases observadas após análise pelo método de Rietveld das medidas de DRX de amostras (puras) preparadas usando-se o agente fluorinante (NH₄HF₂) e diferentes razões de NaF/YCl₃. A última amostra, com razão 12,5:1 foi preparada seguindo-se protocolo da literatura [18], sem adição do bifluoreto de amônio.

A figura 21 - a apresenta todos os difratogramas medidos e, a título de exemplo, a figura 21 - b, mostra os difratogramas da amostra com razão 6:1 analisada pelo método de Rietveld (software GSAS), indicando os difratogramas experimental, calculado e diferença. Nota-se nesta figura (21-b), a boa concordância dos dados experimentais e teóricos indicando claramente a presença de fase única, no caso, α -NaYF₄ (cúbica). Não se observou a presença da fase hexagonal (β -NaYF₄).

Tabela 3 - Amostras com diferentes razões estequiométricas de NaF:YCl₃ e as respectivas fases detectadas após análise pelo método de Rietveld.

	Razão NaF:YCl ₃					
	3:1	6:1	9:1	10,5:1	12:1	12,5:1*
Fases						
α -NaYF ₄	4,1%	100%	100%	70,9%	80%	60%
YF ₃	95,9%	-	-	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-	29,1%	20%	40%

* sem NH₄HF₂

Fonte: autor da dissertação.

Nota-se para razão 3:1 (NaF:YCl₃) praticamente apenas a formação de YF₃ ocorrendo a formação da fase NaYF₄ apenas para razões maiores – (a partir de 6:1), resultado coerente com a informação da literatura que afirma a necessidade de um excesso de NaF para formação da fase NaYF₄. A formação de fase única ocorre para amostras com as razões 6:1 e 9:1, apresentando a estrutura α -NaYF₄ (cúbica). Para razões superiores a quantidade de NaF mostrou-se inversamente proporcional a presença de Y₂O₃ no material resultante.

Figura 21 – (a) Difratomogramas de amostras sintetizadas com diferentes proporções de Na:Y. A amostra 12,5:1 foi sintetizada sem biftuoreto de amônia; (b) Difratomograma da amostra 6:1 com dados obtidos na análise por Rietveld: (preto) difratograma experimental, (vermelho) difratograma teórico calculado, (verde) diferença entre os dois últimos.

Fonte: autor da dissertação.

A literatura descreve trabalhos de síntese de NaYF_4 por co-precipitação com razões de 12,5:1, sem a adição de NH_4HF_2 , onde os autores referem a formação de nanopartículas com a estrutura $\beta\text{-NaYF}_4$ [18]. Procurou-se reproduzir esta experiência de acordo com o protocolo da literatura (sem a dopagem com íons terras raras), a título de comparação com os resultados deste estudo. Observou-se resultado análogo as demais amostras com a formação de Y_2O_3 em proporção semelhante as amostras obtidas neste estudo sem a formação da fase hexagonal citada na literatura.

A utilização do bifluoreto de amônia não apresentou diferenças significativas em nossas experiências, sendo as demais amostras preparadas apenas com excesso de NaF .

A Figura 22 apresenta imagem obtida por microscopia de transmissão de uma amostra NaYF_4 , razão 6:1, evidenciando a formação de partículas esféricas. A forma aglomerada deve-se a tratamento para secagem efetuado antes da medida.

Figura 22- Imagem obtida por microscopia eletrônica de amostra de NaYF_4 puro sintetizado por co-precipitação na razão 6:1.

Fonte: autor da dissertação.

Alguns autores descrevem também a obtenção da fase $\beta\text{-NaYF}_4$ a partir de tratamento térmico do composto na fase $\alpha\text{-NaYF}_4$ [18]. Baseados nestes estudos, a fim de obter a fase hexagonal, realizamos tratamento térmico de amostras

sintetizadas com a razão de partida de 6:1 e 9:1 (fase α -NaYF₄ única), à temperaturas de 500°C. A figura 23 apresenta o difratograma da amostra de razão 6:1 após tratamento térmico mostrando apenas a formação de YF₃ (14,4%), provavelmente pela decomposição do NaYF₄ (85,3%), não sendo observada a formação da fase β -NaYF₄. Resultado análogo foi observado para a amostra na razão 9:1. Até o presente não encontramos hipótese adequada para explicar a não formação da fase hexagonal tanto na co-precipitação direta, como após tratamento térmico, relatados na literatura. A diferença entre nossos experimentos foi o fato de trabalharmos nesta etapa apenas com amostras não dopadas com íons terras raras.

Figura 23 - Resultado da análise pelo método de Rietveld de difratograma da amostra 6:1 após tratamento térmico à 500°C.

Fonte: autor da dissertação.

Considerando-se a razão 9:1 de NaF:YCl₃ foram realizadas novas sínteses para obtenção de nanopartículas dopadas de NaYF₄:Yb:Er. A fim de verificar as fases formadas, tamanho de cristalito e transformações de fases, foi realizado tratamento das amostras dopadas obtidas por co-precipitação, considerando-se apenas a substituição do íon Y³⁺ por 10% Yb³⁺ e 0,5% Er³⁺. Neste caso o tratamento térmico foi realizado em etapas até atingir-se a T=500°C

A Figura 24 - a mostra os resultados observados no tratamento térmico de 100 a 500°C de nanopartículas de NaYF₄:Yb:Er. A partir de 300°C observa-se a formação de YF₃, este resultado pode ser melhor observado no gráfico exibido na Figura 24b, onde é apresentada a análise gráfica obtida na análise pelo método de Rietveld. Os resultados desta análise para todas as amostras podem ser melhor comparados na tabela 4, onde são apresentados também os parâmetros de rede, volume da célula unitária e tamanho de cristalito.

Até a temperatura de 200°C observa-se uma fase única com parâmetros de rede e volume de célula unitária constantes, mas com pequena redução do tamanho dos cristalitos, possivelmente devido a início de decomposição da fase NaYF₄. Acima de 300°C tem-se a formação de YF₃ com redução proporcional da fase NaYF₄ e maior redução do tamanho de cristalito. Entretanto, esta redução pode ser devida ao cálculo considerando-se as duas fases presentes, o qual acarreta maiores erros experimentais.

Mesmo com as amostras dopadas nosso protocolo de síntese por co-precipitação resultou sempre na formação da fase cubica. Na realização de tratamento térmico observou-se apenas a decomposição da fase cubica sem a formação da fase hexagonal. Estas diferenças podem ser devido a ausência de surfactantes, em geral utilizados nos processos de co-precipitação citados na literatura e também do tamanho das partículas.

Figura 24 - (a) Difratogramas de amostras sintetizadas na razão 9:1 ($\text{NaF}:\text{TRCl}_3$), na faixa de 100 a 500°C; a 300°C observa-se o início da formação de uma segunda fase; (b) Análise pelo método de Rietveld da amostra 9:1 após TT à 300°C.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 4- Amostras sintetizadas na razão de 9 NaF:1 TRCl₃ submetidas a TT em diferentes temperaturas e os parâmetros obtidos da análise de Rietveld, sendo a = parâmetro de rede; V= volume da célula unitária e p = tamanho de cristalitos.

	S/ TT	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
α-NaYF₄	100%	100%	100%	94%	87,5%	82,4%
	5,53552 ±0,00020	5,53442	5,52976 ±	5,52425 ±	5,51413 ±	5,52401 ±
		0,00018	0,00018	0,00025	0,00027	0,00039
V (Å ³)	169,62 ± 0,02	169,52 ± 0,02	169,09 ± 0,02	168,59 ± 0,02	167,66 ± 0,02	168,56 ± 0,04
p (nm)	75,83	71,65	68,74	63,87	60,37	53,82

	S/ TT	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
YF₃				6%	12,5%	17,6%
				6,35480 ±	6,34987 ±	6,35669 ±
				0,00052	0,00042	0,00057
V (Å ³)				191,79 ± 0,03	191,55 ± 0,03	191,65 ± 0,04
CHI2	2,9	2,6	3,0	3,7	3,8	3,7

Fonte: autor da dissertação.

5.2. Obtenção de NaYF₄ por microfluídica

5.2.1. Reator Comercial

A partir das informações obtidas nas sínteses pelo processo de co-precipitação, deu-se início as experiências por microfluídica. Para estes experimentos foram consideradas as razões 6:1 e 9:1, em vista de nossos resultados anteriores e 12:1 com base nos dados da literatura.

Para avaliação e controle de experiências nos circuitos microfluídicos é necessário definir inicialmente os parâmetros de controle. Ou seja, parâmetros a serem ajustados para otimização das reações de síntese. Os principais parâmetros são: a taxa de fluxo de injeção dos componentes, a qual permite variar a composição química da solução; a taxa de residência e a temperatura de reação as quais estão relacionadas à nucleação e ao crescimento dos nanocristais (ou NPs).

Foram realizados dois experimentos para síntese de nanopartículas no sistema comercial (tubos capilares) da Syrris conforme os parâmetros experimentais descritos na tabela 5. Infelizmente após a realização destes dois experimentos o sistema apresentou pane e não pode ser utilizado novamente.

Tabela 5 – Parâmetros experimentais utilizados no sistema comercial Syrris.

Amostra	Fluxo ₋₁ (ml.min) NaF	Fluxo ₋₁ (ml.min) TRCl ₃	Tempo de residência (s)	T (°C)	Razão Na:YCl ₃
1#S	0,2	0,2	600	120	12:1
2#S	0,54	0,18	~330	120	12:1

Fonte: autor da dissertação.

O reator Syrris foi utilizado com tubo capilar com diâmetro de 0,8mm, comprimento 796 cm e volume total de 4ml.

Na primeira experiência foram utilizados fluxos idênticos para os dois componentes, sendo o excesso de Na necessário a reação inserido apenas na composição das soluções (razão 12:1). No segundo experimento utilizou-se um fluxo de NaF três vezes maior do que o fluxo de YF₃, visando determinar a influência de diferentes fluxos na reação.

Os difratogramas das amostras obtidas nestes dois experimentos são apresentados nas figuras 25 e 26 e as fases formadas são apresentadas na tabela 6.

Figura 25 – Resultado da análise pelo método de Rietveld de difratograma da amostra 1#S.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 26 – Resultado da análise pelo método de Rietveld de difratograma da amostra 2#S.

Fonte: autor da dissertação

Tabela 6 – Fases determinadas após análise pelo método de Rietveld de difratograma das amostras sintetizadas no reator da Syrris.

	1#S	2#S
Fases		
α-NaYF₄:Yb:Er	3,9%	87,9%
β-NaYF₄:Yb:Er	-x-	9,5%
YF₃(YbF₃)	96,1%	2,6%
CHI ²	4,3	2,7

Fonte: próprio autor.

Nas condições da experiência 1#S foi observada apenas a formação de pequena quantidade de NaYF₄, indicando a não ocorrência da reação. Nas condições da experiência 2#S pela primeira vez observou-se a formação das fases α -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ e β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, embora ainda com a presença de pequena quantidade de YF₃.

Nestas experiências ocorreram duas diferentes reações:

Já que antes da caracterização por DRX, as amostras são lavadas, centrifugadas e secas, apenas os fluoretos (em negrito) são identificados como produtos das reações, pois o NaCl é solúvel e acaba sendo eliminado com a lavagem.

Fluxos diferentes, no caso com maior vazão do precursor NaF, exerceu influência para formação do NaYF₄ tanto na forma cubica como hexagonal, uma vez que no caso de fluxos análogos já existia o excesso de sódio necessário para a reação. Para identificação das fases cubica e hexagonal do NaYF₄, foram consideradas a ficha ICSD 60257 (cubica) e, a ficha ICSD 18005 (hexagonal - $\bar{P}6$) e a estrutura descrita por Kramer *et al.* [34]. A seleção desta última estrutura será discutida em maior detalhe no item 5.2.2.1.

Como não foi possível realizar outros experimentos neste sistema, demos continuidade aos estudos com os chips microfluídicos detalhados na seção a seguir, a fim de concluir sobre a influência dos parâmetros de síntese na formação deste composto fluoreto.

5.2.2. Sistema fabricado no IPEN

Trabalhou-se simultaneamente no desenho/fabricação dos CHiPs, e no processo de síntese. Desta forma, durante os experimentos, procurou-se conciliar as modificações do projeto do circuito (presença de uma região de mistura, profundidade e comprimento ideais dos microcanais e aquecimento uniforme do chip) em blocos de experiências de síntese com diferentes parâmetros de reação (vazão, razão Na:Y, e temperatura) que pudessem ser comparados entre si. Embora esta não seja uma condição experimental ideal, sua execução foi necessária para não atrasar o cronograma do projeto. A seguir são apresentados os resultados observados em cada Chip estudado.

5.2.2.1. CHIP 1

O CHIP 1 mostrado na foto da figura 27, foi desenhado baseando-se em layout de microcircuitos utilizados na preparação de NPs de semicondutores descritos na literatura. O Chip apresenta dois microcanais de entrada dos componentes (em forma de “T”), uma região para mistura (trecho duplo em “S” ou misturador) e uma região de aquecimento (serpentina longa com comprimento total da ordem de 330mm). O CHIP 1, foi projetado com uma entrada em T e com um misturador, para que ocorresse previa mistura dos componentes antes da chegada na serpentina, onde esperava-se a ocorrência de nucleação e em sequência, o crescimento dos nanocristais.

Os primeiros testes com o CHIP 1 foram realizados com a injeção de água nos microcanais para definição das possíveis taxa de fluxo em função da aplicação de pressão nos injetores. A figura 28 apresenta o gráfico experimental do fluxo volumétrico versus a pressão aplicada. Embora tais parâmetros possam se modificar em função da solução injetada nos canais, devido a diferença de densidade dos fluídos, este experimento foi necessário para determinar os limites de pressão para

o funcionamento do Chip 1, isto é, sem ocorrência de vazamentos ou danos ao mesmo. A máxima pressão foi determinada como 14 psi.

Previamente à montagem do circuito também foram realizados testes de compatibilidade química inserindo-se os materiais em soluções ácidas (HF e HCl) análogas as que seriam utilizadas na síntese de nanopartículas de fluoretos. Não foi observado nenhum dano significativo nos materiais componentes do circuito (tubos capilares, película de PDMS ou vidro Bk7).

Figura 27 – Chip1: (a) placas usinadas superpostas com válvulas e conexões de entrada; (b) microreator montado em suporte de aço inox com capilares de entrada e saída conectados; (c) projeto básico do microreator.

Fonte: T. F. Amorim Silva e C. Herrera, 2018

Figura 28 – Gráfico experimental do fluxo volumétrico medido versus a pressão aplicada nas válvulas de entrada do fluido no circuito

Fonte autor da dissertação

Nos primeiros experimentos de síntese com este Chip, observou-se que na entrada dos componentes, após pouco tempo de uso, ocorria a obstrução do circuito na região de mistura. De acordo com a literatura aplicando-se velocidades de fluxo altas, a injeção de dois reagentes em uma junção na forma de “T” leva a um fluxo caótico; a turbulência resultante leva a mistura rápida e mais eficiente dos reagentes. Como primeira hipótese, pode ter ocorrido a mistura e reação de síntese logo no início do circuito levando a formação de nanopartículas já na entrada do misturador, causando o entupimento da região. A foto da figura 29, apresenta detalhe da região inicial do misturador com obstrução devido a acumulo de particulado. Outra hipótese para explicar este problema seria a pequena dimensão ou mesmo a rugosidade dos microcanais usinados com o sistema laser 1, o que levaria a nucleação heterogênea (menor energia) e ao crescimento de NPs nas paredes do microcanal causando a obstrução dos mesmos com pouco tempo de reação.

Apesar das limitações detectadas os parâmetros iniciais de síntese foram ajustados empiricamente em uma serie de experimentos utilizando-se o Chip 1, até a sua total fadiga. Entendemos por fadiga do Chip a obstrução total do mesmo, sem

possibilidade de limpeza para reuso ou a presença de trincas (Figura 29 - b), devido a choque térmico ou à pressão excessiva na remontagem após limpeza.

Figura 29 - Foto do CHIP 1 com (a) detalhe da região com obstrução na entrada do misturador e, (b) trincado após experiências de síntese.

Fonte: autor da dissertação.

A tabela 7 sintetiza os parâmetros experimentais que resultaram na formação das fases desejadas no CHIP 1. A formação de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ foi obtida com a mistura de dois fluxos contínuos e similares com fluxo final de $0,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ das soluções de: $12,5 \text{ mmol}$ de NaF e de 1 mmol TRCl_3 , respectivamente, em cada canal de entrada. Nesta configuração a vazão só pode ser estimada considerando-se medidas realizadas em tubo capilar de PTFE conectado à saída do microcircuito a partir das equações [1] e [2]. A pressão de entrada foi mantida constante e operou-se com fluxos iguais dos dois precursores. O tempo de residência medido foi de $1,2 \text{ s}$ e a temperatura da reação foi fixa em 80°C . A temperatura de trabalho foi limitada à 80°C para evitar a ebulição e também danos ao chip (choque térmico). A entrada de ar foi utilizada apenas para limpeza.

Tabela 7– Parâmetros de síntese das experiências com o CHIP 1 à pressão 14 psi.

Amostra	Fluxo (ml.min ⁻¹) total	Taxa de residência (s)	Fluxo (ml.min ⁻¹) NaF	Fluxo (ml.min ⁻¹) TRCl ₃	T (°C)	Razão
1#M1	0,4	1,2	0,2	0,2	80	12:1

Fonte: autor da dissertação

O material resultante de cada experimento foi caracterizado por DRX, após secagem. Nas condições de síntese acima descritas foi identificada a formação de duas fases: α -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, na proporção de **69,3%** e β -NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ na proporção de **30,7%**. A Figura 30 mostra os dados gráficos resultantes da análise pelo método de Rietveld, indicando a presença de mais de uma fase no composto final. Para refinamento da fase cubica utilizou-se com padrão dados da ficha ICSD 60257, para a fase hexagonal presente foram testadas as estruturas dos grupos espaciais $\bar{P}6$ (ICSD 18005) e $P6_3/m$ [34] mencionados na literatura. Obtivemos ajuste significativo dos dados apenas para o segundo grupo, em acordo com Kramer *et al.* [34] que considera uma estrutura do tipo Na_{3x}M_{2-x}F₆, com grupo espacial $P6_3/m$, como um modelo mais adequado para a estrutura hexagonal do NaYF₄. Nesta estrutura os íons Y³⁺ são parcialmente substituídos pelo Na⁺ no sitio (2c). Para cada um desses, dois íons Na⁺ adicionais são acrescentados ao local anteriormente desocupado (2b) para compensação de carga, resultando na formula **Na_{1-2x}(Na_{2x}Y_{2-x})F₆** ou de forma abreviada Na_{3x}Y_{2-x}F₆. Devido a restrição de $x \leq 1/2$ [34], chega-se a composição limite Na_{1,5}Y_{1,5}F₆ = NaYF₄.

Figura 30 – Difratoograma da amostra 1#M1. A curva em vermelho representa o difratograma calculado pelo método de Rietveld considerando-se a presença das fases α -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (cubica) e β -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (hexagonal); a curva verde representa a diferença entre os difratogramas experimentais (-) e os dados calculados (o).

Fonte: autor da dissertação

A tabela 8 resume os dados obtidos no refinamento da estrutura das partículas pelo método de Rietveld. Devido a pequena concentração de Er, o valor para ocupação deste íon foi mantido fixo em todos os refinamentos.

A otimização destes resultados de síntese, para obtenção de fase única, não foi possível no Chip 1, devido a ocorrência de trincas no mesmo. Para sequência das experiências foi usinado um novo chip com alterações em seu desenho a fim de minimizar as limitações observadas nos experimentos com o CHIP 1, como por exemplo, as obstruções na entrada do misturador (figura – 29). Importante mencionar que estas modificações se basearam não apenas em nossa experiência prática, mas também na análise da performance do Chip 1 por fluidodinâmica computacional em trabalho realizado em colaboração do CLA/IPEN e o Laboratório da Faculdade de Engenharia Química da POLI/USP, sob responsabilidade do Dr. Ardson dos Santos Viera Jr.[55].

Tabela 8 – Parâmetros de refinamento pelo método de Rietveld da amostra 1#M1.

Fases	Quantidade	Ocupação	Ocupação	Ocupação	Ocupação	
		Na	Y	Yb	Er*	
α- NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺	69,3%	0,48	0,415	0,10	0,005	
Parâmetros de rede (Å)	a = 5,487732 ± 0,000102					
V (Å ³)	V = 165,264 ± 0,009					
Fases	Quantidade	Ocupação	Ocupação	Ocupação	Ocupação	Ocupação
		Na1	Na2	Y	Yb	Er*
β- NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺	30,7%	0,797	0,265	0,657	0,037	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a = 5,985168 ± 0,000318					
	c = 3,523701 ± 0,000346					
V (Å ³)	109,316 ± 0,010					
CHI**2	3,3					

*Ocupação Er fixa durante refinamento

Fonte: autor da dissertação

Neste estudo teórico, envolvendo dois projetos do chip 1, foi observado em simulações com água e com um traçador para análise da mistura que para pequenas taxas de fluxo (~25 µL/min ou 0,025 mL/min), tem-se grandes inhomogeneidades ao longo do percurso do microreator; fluxos secundários não são intensos o suficiente para mistura e os processos de difusão são muito lentos. Operação com fluxos altos (~250 µL/min ou 0,25 mL/min), geram condições homogêneas de reação, mas os tempos de residência são muito curtos o que prejudicaria o crescimento das nanopartículas. Uma das sugestões possíveis para otimizar o microreator foi aumentar a profundidade dos canais e reduzir a dimensão do misturador.

5.2.2.2. CHIP 2

Para evitar a obstrução pelo acúmulo de material nos microcanais do Chip 2, os microcanais foram usinados com diâmetros maiores tanto na entrada dos precursores (400 μ m), quanto na serpentina (600 μ m) e, com menor rugosidade devido a mudança do sistema laser. Também, o misturador foi retirado já que na hipótese considerada para explicar os dados observados no chip 1, a mistura pode estar ocorrendo de forma eficiente sem o mesmo; além disto foi necessária a redução do microcircuito devido ao aumento das dimensões dos microcanais.

Adicionalmente, a entrada foi modificada para a forma em “Y” em substituição a forma de “T” do Chip anterior (Figura 31) com o objetivo de favorecer o escoamento dos precursores e evitar obstruções nos canais de entrada do microcircuito. Para manter a dimensão do chip (25x25cm), foi necessária também a alteração do comprimento da serpentina (região de aquecimento) e por consequência no volume total do chip.

Figura 31 – Chip 2: projeto básico do microreator.

Fonte: T.F. Amorim Silva e C. Herrera, 2018.

A tabela 9 relaciona as condições dos experimentos realizados no CHIP 2, em diferentes temperaturas e composições. O material resultante destas experiências foi caracterizado por DRX.

Tabela 9 – Parâmetros de síntese das experiências com o CHIP 2.

Amostra	Fluxo (ml.min ⁻¹) total	taxa de residência (s)	Fluxo (ml.min ⁻¹) NaF	Fluxo (ml.min ⁻¹) TrCl ₃	T (°C)	Razão
1#M2	2,8	1,0	1,4	1,4	60	6:1
2#M2	0,4	6,6	0,3	0,1	60	6:1
3#M2	1,6	1,8	0,8	0,8	80	6:1
4#M2	0,5	5,4	0,38	0,12	80	6:1

Fonte: autor da dissertação

A tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos na análise dos difratogramas experimentais de DRX das amostras listadas na tabela anterior. Novamente, devido a pequena concentração de Er, o valor para ocupação deste íon foi mantido fixo em todos os refinamentos.

Tabela 10 – Amostras sintetizadas no Chip 2 conforme condições da tabela 9 e as respectivas fases obtidas na análise pelo método de Rietveld.

Fases	1#M2	2#M2	3#M2	4#M2
$\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}\text{:Er}^{3+}$	4,7%	-x-	2,2%	1,8%
YF_3	95,3%	100%	97,8%	98,2%
CHI**2	4,0	1,7	4,4	4,6

Fonte: autor da dissertação

Os dados de DRX das amostras 1#M2 e a 4#M2 da tabela 10 evidenciaram a presença majoritária de YF_3 . Isto significa que praticamente não houve reação dos precursores. Com as modificações realizadas os parâmetros adotados nesta etapa não foram adequados à reação de síntese. Nestas condições não foi possível analisar eventuais diferenças em relação a temperatura e as diferentes soluções utilizadas para obtenção de nanopartículas. A figura 32, mostra o difratograma da amostra 4#M2 evidenciando a formação majoritária de YF_3 .

Observa-se, entretanto nestes dados, o aumento do tempo de residência e redução das vazões na comparação das amostras 1#M2 e 2#M2, e 3#M2 e 4#M2. Considerando-se que a pressão para controle do fluxo foi mantida constante em 14psi, a redução das vazões pode ser explicada pela maior densidade da mistura escoando no CHIP2, ou seja, com maior quantidade de NaF. .

Estavam planejadas experiências similares considerando as razões de NaF:TRCl₃ - 9:1 e 12:1, entretanto, o CHIP 2 apresentou problemas de vazamento dificultando os experimentos e trincou após remontagem (figura 33), devido ao excesso de pressão para redução destes vazamentos, impossibilitando a sequência de testes adicionais.

Figura 32 – Difratoograma da amostra obtidas com o CHIP 2 à temperatura de 60°C – 4#M2. A curva em vermelho representa o difratograma calculado considerando-se a presença das fases α -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (cubica) minoritária e YF₃; a curva verde representa a diferença entre os difratograma experimentais (-) e os dados calculados(o).

Fonte: autor da dissertação.

Figura 33 - CHIP 2 danificado após diversas experiências.

Fonte: autor da dissertação

5.2.2.3. CHIP 3

O chip 3 foi usinado com pequena alteração no *layout*. O volume da serpentina final foi reduzido, pois os microcanais foram reduzidos em comprimento, a fim de afastar os mesmos das bordas do dispositivo. Esta modificação resultou em melhor vedação e consequentemente na ausência dos vazamentos detectados no CHIP 2 entre a lâmina de PDMS e a lâmina de BK7 inferior. Como a profundidade e largura dos canais foi mantida houve apenas uma pequena redução no volume total do Chip (de 48,6µl para 40,8 µl).

A figura 34 apresenta o projeto do Chip 3, observa-se que a configuração de entrada em forma de “Y” dos precursores foi mantida, mas sua posição foi modificada. A entrada de ar originalmente introduzida com a intenção de estudar fluxos segmentados foi modificada para entrada na forma de “T”, entretanto, a mesma não deve acarretar modificações em relação ao processo de síntese já que está sendo usada apenas para limpeza do sistema. Em estudos futuros com fluxos segmentados a mesma será reavaliada.

A tabela 11 mostra os parâmetros utilizados nos experimentos com o CHIP 3, sendo a temperatura fixa à 80°C para todos os testes. Com este Chip foi possível concluir as etapas previstas, com diferentes razões e diferentes concentrações dos precursores, a fim de realizar estudos comparativos das condições de síntese.

Figura 34 – Chip 3: (a) projeto básico. (b) placa usinada mostrando conexões de entrada; (c) chip 3 após uso apresentando trincas.

Fonte: T. F. Amorim Silva e C. Herrera, 2018

Tabela 11 - experimentos realizados no CHIP 3 à 80°C e 14 PSI

Amostra	Fluxo (ml.min ⁻¹) total	taxa de residência (s)	Fluxo (ml.min ⁻¹) NaF	Fluxo (ml.min ⁻¹) TRCl ₃	Proporção precursores	Razão
1#M3	5,1 ±	0,5	2,55	2,55	50% NaF 50% TRCl ₃	6:1
2#M3	9,7 ±	0,3	7,3	2,4	25% TRCl ₃	6:1
3#M3	6,9 ±	0,4	3,45	3,45	50% NaF 50% TRCl ₃	9:1
4#M3	13,3 ±	0,2	10	3,3	75% NaF 25% TRCl ₃	9:1
5#M3	3,6 ±	0,7	1,8	1,8	50% NaF 50% TRCl ₃	12:1
6#M3	1,4 ±	1,8	1,0	0,4	75% NaF 25% TRCl ₃	12:1

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 12– Amostras sintetizadas no Chip 3 conforme condições da tabela 11 e as respectivas fases determinadas após análise pelo método de Rietveld.

	1#M3	2#M3	3#M3	4#M3	5#M3	6#M3
	1367	1366	1365	1337	1239	1240
fases						
α-NaYF₄	99,0%	14,5%	81,8%	92,4%	90,8%	57,8%
β-NaYF₃	-x-	14,5%	4,2%	6,56%	9,2%	42,2%
YF₃	1,0%	71,0%	14,0%	1,04%	-x-	-x-
CHI**2	3,5	3,3	3,2	1,9	2,7	2,0

Fonte: autor da dissertação

Em todos os experimentos observamos a formação da fase NaYF₄ indicando que as alterações no CHIP foram satisfatórias para a síntese deste material. Entretanto, a maior eficiência foi observada para as soluções com razão 12:1 de Na:Tr pois a ausência da fase YF₃ indica que houve reação completa dos reagentes, favorecendo a reação descrita na equação (5). A Figura 35 mostra a análise de Rietveld da amostra 6#M3 evidenciando a formação de duas fases do NaYF₄ (cubica e hexagonal).

Figura 35 – Difratoograma da amostra 6#M3 obtida com o CHIP 3 à temperatura de 80°C. A curva em vermelho representa o difratograma calculado considerando-se a presença das fases α -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (cubica) e NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (hexagonal) ; a curva verde representa a diferença entre os difratograma experimentais (-) e os dados calculados(o).

Fonte: autor da dissertação

Observando-se a amostra 6#M3, nota-se que taxas de residência maiores favorecem a formação da fase β -NaYF₄, desde que as concentrações das soluções sejam adequadas, isto é, a vazão da solução com Na (12:1) seja pelo menos 3 vezes superior à da solução com lantanídeos (Y, Yb, Er). Como em todos os experimentos manteve-se a pressão constante nos dois canais, alterando-se apenas a relação entre as vazões (50/50 e 75/25), de forma análoga aos outros chips testados observa-se que a redução das vazões e consequente aumento dos tempos de residência, estão relacionados a maior densidade das misturas fluindo no CHIP, devido as maiores concentrações de sódio na solução inicial. Este comportamento só não foi observado nas experiências com a razão 9:1. Como esta experiência foi a última a ser realizada antes da fadiga do chip, pode ter ocorrido erros aleatórios nas medidas experimentais. Infelizmente devido a fadiga do chip as experiências não puderam ser repetidas. Estudos adicionais serão necessários para elucidar estes resultados.

A tabela 13 apresenta a compilação de dados obtidos nos diversos processos de síntese aqui estudados onde obteve-se mais de 50% da fase α -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (cúbica) e na tabela 14 todas as amostras onde foi formada a fase β -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺ (hexagonal).

Na estrutura cúbica, como o mesmo sítio pode ser ocupado aleatoriamente pelos íons Na⁺ e do Y³⁺, observamos pequenas variações nos parâmetros de rede calculados pelo método de Rietveld a partir da análise dos difratogramas experimentais. Contudo, os valores obtidos estão de acordo com os dados encontrados na literatura para esta matriz.

É possível também que tenham ocorrido pequenas variações na incorporação dos dopantes acarretando pequenas variações nos parâmetros de rede e volume total das celas unitárias em cada amostra; contudo, como trabalhamos com pequenas concentrações não foi possível refinar com precisão as ocupações dos dopantes para checar esta hipótese; no caso do Er (0,5mol%) os valores foram mantidos constantes nos refinamentos.

Na estrutura hexagonal só foi possível obter os parâmetros de rede para duas amostras onde foi observado uma proporção superior a 25% desta fase. Os

parâmetros de rede e volume total são concordantes em ambas as amostras, entretanto, observou-se variação nas ocupações. Estes resultados só poderão ser corretamente interpretados em estudos futuros em amostras com fase hexagonal única ou pelo menos com valores acima de 75% da fase, como obtido para a fase cúbica.

Tabela 13 - Parâmetros de refinamento pelo método de Rietveld de amostras sintetizadas por diferentes processos com mais de 55% da fase α -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺.

α -NaYF ₄ :Yb ³⁺ :Er ³⁺	Quantidade	Ocupação	Ocupação	Ocupação	Ocupação
		Na	Y	Yb	Er*
1#S	87,9%	0,508	0,342	0,092	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,495238 ± 0,000071				
V (Å ³)	165,943 ± 0,006				
CHI**2	2,7				
1#M1	72,6%	0,50	0,35	0,10	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,487732 ± 0,000102				
V (Å ³)	165,264 ± 0,009				
CHI**2	3,5				
1#M3 6:1	99%	0,480	0,370	0,10	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,504520 ± 0,000247				
V (Å ³)	166,785 ± 0,022				
CHI**2	3,5				
3#M3 9:1	81,8%	0,482	0,368	0,10	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,507550 ± 0,000237				
V (Å ³)	167,061 ± 0,022				
CHI**2	3,2				
4#M3 9:1	92,4%	0,497	0,353	0,10	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,487654 ± 0,000079				
V (Å ³)	165,257 ± 0,007				
CHI**2	1,9				
5#M3 12:1	90,8%	0,483	0,367	0,10	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,514375 ± 0,000044				
V (Å ³)	167,683 ± 0,004				
CHI**2	2,7				
6#M3 12:1	57,8%	0,479	0,371	0,10	0,005
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,486874 ± 0,000059				
V (Å ³)	165,187 ± 0,005				
CHI**2	2,0				

Fonte: autor da dissertação

Tabela 14 - Parâmetros de refinamento pelo método de Rietveld de amostras sintetizadas por diferentes processos com mais de 25% da fase β -NaYF₄:Yb³⁺:Er³⁺.

β -NaYF ₄ :Yb ³⁺ :Er ³⁺	Quantidade	Ocupação	Ocupação	Ocupação	Ocupação
		Na1	Na2	Y	Yb*
1#M1 - 12:1	30,7%	0,797	0,265	0,657	0,037
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,985168 ± 0,000318 c= 3,523701 ± 0,000346				
V (Å ³)	109,316 ± 0,010				
CHI**2	3,5				

β -NaYF ₄ :Yb ³⁺ :Er ³⁺	Quantidade	Ocupação	Ocupação	Ocupação	Ocupação
		Na1	Na2	Y	Yb*
6#M3 12:1	42,2%	0,685	0,231	0,691	0,071
Parâmetros de rede (Å)	a= 5,982543 ± 0,000320 c= 3,517848 ± 0,000371				
V (Å ³)	109,038 ± 0,011				
CHI**2	2,0				

Fonte: autor da dissertação

Para análise final do material sintetizado foram obtidas micrografias por TEM de amostras obtidas no chip 3. A figura 36 apresenta micrografias das amostras 5#M3 e 6#M3 onde observou-se, por DRX, a presença das fases α -NaYF₃ (partículas redondas) e β -NaYF₃ (partículas hexagonais). Na figura 36(a) com grande ampliação da superfície de uma partícula, observam-se a formação de planos paralelos indicando uma estrutura cristalina. Nas figuras 36b e c, evidenciam-se partículas com dimensões da ordem de 100 a 200nm (0,1 a 0,2 μ m) com formatos tanto esféricos quanto quadrados, indicando o crescimento de nanocristais de diferentes estruturas. Observa-se que o maior tempo de residência levou a formação da fase hexagonal, entretanto, resultou também no crescimento dos nanocristais acima de 100nm.

A figura 37 apresenta micrografias da amostra 4#M3. Observa-se a formação de nanopartículas da ordem de 5 a 500nm onde tem-se a formação das duas fases (cubica e hexagonal) mas com a fase cubica majoritária.

Figura 36 - Micrografias da chip3 amostras: a) 5#M3; e b) 6#M3

Fonte: autor da dissertação

Figura 37 – Micrografias da amostra 4#M3

$2\mu\text{m} = 2000\text{nm}$

Fonte: autor da dissertação

6 CONCLUSÃO

Este trabalho foi direcionado ao estudo da síntese de nanopartículas (NPs) de fluoretos a partir de sistemas microfluídicos projetados e fabricados no IPEN no Centro de Lasers e Aplicações (CLA). O mesmo constitui-se em um projeto de colaboração entre dois laboratórios do CLA: o Laboratório de Crescimento de Cristais, visando o estudo da síntese de nanopartículas cristalinas ou nanocristais e, a Central de Processamento de Materiais a Laser visando o desenvolvimento de circuitos microfluídicos via usinagem a laser de pulsos ultracurtos.

Como material para teste deste estudo foi escolhido o $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ (Yb:10mol% e Er: 0,5mol%), por tratar-se de um fluoreto bastante conhecido em aplicações médicas ou biológicas, devido a processos de conversão ascendente de energia que possibilitam a conversão de radiação NIR-Vis através do processo ótico não-linear que ocorre nas NPs.

Experiências de síntese deste material por co-precipitação, sem uso de surfactantes, foram realizadas para comparação com as sínteses obtidas via microfluídica. Foram testadas diferentes razões dos precursores, isto é, Na:Y (6:1, 9:1, 12:1 e 12,5:1) nos processos de co-precipitação sendo os melhores resultados obtidos para as razões 6:1 e 9:1 onde foram crescidas NPs esféricas (~50nm), com fase única $\alpha\text{-NaYF}_4$ (estrutura cúbica). Tentativas de obtenção de NPs de fase única $\beta\text{-NaYF}_4$ (fase hexagonal), descrito na literatura como apresentando melhores propriedades de emissão luminescente, não foram produtivas. O uso de diferentes proporções dos precursores (razão 12,5:1), o uso de diferentes agentes fluorinantes (como NH_4HF_2), ou tratamento térmico do material inicialmente sintetizado na fase cúbica, não resultaram em NPs de fase hexagonal. Na maior parte dos artigos da literatura estas NPs são produzidas, com pequena distribuição de tamanhos e fases definidas, a partir do uso de surfactantes. Uma hipótese para a não obtenção da fase hexagonal nas experiências de co-precipitação realizados neste estudo pode estar relacionada a ausência destes compostos. Como o uso de surfactantes não seria apropriado nas experiências em circuitos microfluídicos, devido ao aumento excessivo da viscosidade dos reagentes, optamos por não utilizá-los também nas

experiências de co-precipitação a fim de melhor comparar os dois processos de síntese.

Para síntese de materiais fluoretos foram projetados e fabricados, via usinagem a laser de pulsos ultracurtos de substratos de vidro ótico BK7, três diferentes circuitos microfluídicos ou Chips.

Em relação ao desenvolvimento dos Chips, a partir dos dados coletados nos experimentos, foi possível: (i) testar a reação dos materiais do mesmo com os precursores e os reagentes, não sendo observado nenhum ataque significativo dos compostos fluoretos que inviabilize ou contamine o produto da síntese; (ii) testar as condições de usinagem a laser para obtenção de microcanais com o mínimo de imperfeições para minimizar pontos de nucleação heterogênea e/ou segregação durante a síntese de NPs. As condições de usinagem obtidas e a definição da dimensão apropriada dos microcanais (400-600 μ m) permitiu a redução de obstrução nos microcanais durante os processos de síntese de NaYF₄; (iii) determinar os limites de operação dos chips fabricados, tais como: pressão aplicada para controle de injeção dos precursores e controle de dois diferentes fluxos de precursores simultaneamente (executados via circuito arduino projetado pela Central de Processamento de materiais a laser) e, controle de temperatura e máximas aplicáveis ao processo de síntese desejado. O sistema de aquecimento projetado pelo Dr. Marcus Raelle do CLA, permitiu o trabalho na faixa de 60 a 80°C dentro da faixa desejada para reações de síntese de NPs de NaYF₄, entretanto, o aquecimento e resfriamento rápido durante as sínteses acarretaram com frequência na presença de trincas nos chips, e precisarão ser otimizados para maior durabilidade dos mesmos. Deve-se mencionar ainda que a montagem e re-montagem pós-limpeza dos chips também pode ter contribuído para a fadiga e quebra dos chips fabricados.

Em relação ao desenvolvimento das reações via chips microfluídicos, a partir dos dados coletados nos experimentos, foi possível: (i) estudar a utilização dos precursores (NaF e TRCl₃) em diferentes razões (6:1, 9:1 e 12:1) e taxas de fluxo (50%:50% ou 75%:25%) a fim de determinar sua influência na obtenção de NPs; a fluidez (diretamente relacionada a viscosidade dos líquidos utilizados) dos precursores nos microcanais durante o processo de síntese tem grande influência

no tempo de residência do processo e consequentemente na cristalização e crescimento das NPs; (ii) testar diferentes layouts dos chips e sua influência na formação das NPs e principalmente, (iii) a obtenção de nanopartículas NaYF_4 dopadas de íons terras raras com qualidade análoga à obtida por co-precipitação.

Nas experiências de sínteses realizadas nestes chips foram obtidas NPs de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ tanto na fase cubica quanto na fase hexagonal, em diferentes proporções, dependendo dos fluxos de injeção dos precursores no microreator, da temperatura e da taxa de residência. Foi possível obter NPs de NaYF_4 com 99% da fase cubica no Chip 3, utilizando-se a razão 6:1, vazões iguais de 2,5 mL/min dos precursores NaF e TRCl_3 e tempo de residência 0,5s; sendo este resultado similar ao obtido nas reações de co-precipitação. Não foi possível com as experiências realizadas obter NPs com fase única hexagonal, a mesma foi formada sempre simultaneamente com a presença da fase cubica. O melhor resultado também foi obtido com o Chip 3, onde obteve-se NPs, com ~57% da fase α - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ e **43% da fase β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$** a partir da razão 12:1, vazões de 1,0 mL/min de NaF e 0,4 mL/min de TRCl_3 (75:25) e tempo de residência de ~2s.

Com base nas experiências realizadas tem-se por hipótese que a redução das taxas de fluxo permitirá a obtenção majoritária da fase beta, entretanto, a mesma deverá ser acompanhada também da redução do tempo de residência. As NPs obtidas apresentaram distribuição de tamanhos na faixa de 5 a 200nm; para reduzir esta distribuição serão necessários ajustes das taxas de residência ou mesmo da temperatura de reação. Em razão disto, ainda será necessária a otimização do layout do chip 3, como a redução do comprimento da serpentina final para redução do tempo de residência.

Conclui-se que os resultados obtidos até o presente permitiram um grande avanço em relação a fabricação de microchips para síntese de nanopartículas compostas de fluoretos. Em virtude do que foi mencionado ao longo do estudo tivemos diversos problemas práticos que dificultaram o desenvolvimento do trabalho, referente a fabricação dos chips, como a usinagem, configuração, montagem e uso dos chips, por se tratar de algo novo para a síntese das NPs de NaYF_4 . Desta forma, apesar da obtenção de NPs de $\text{NaYF}_4:\text{TR}$ majoritariamente na fase hexagonal, com

pequena distribuição de tamanhos, demandar ainda otimização do chip microfluídico e estudos complementares, os resultados obtidos até o presente mostraram-se bastante promissores.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman. "Synthesis of thiol-derivative gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system". *J. Chem. Soc.: Chem. Commun.*, vol. 7, pp 801-802, 1994.
- 2) C. N. R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni (Eds.) "Nanocrystals: Synthesis, properties and Applications". Springer Series in Materials Science, 2007.
- 3) Y. Song, J. Hormes, C. S. S. R. Kumar, "Microfluidic synthesis of nanomaterials," *Small*, vol. 4, no. 6, pp. 698–711, 2008.
- 4) H. Liu, J. Ola, C. T. Xu, H. Xie, T. Laurell, and S. Andersson-Engels, "Synthesis of NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ upconverting nanoparticles in a capillary-based continuous microfluidic reaction system," *SPIE Proc.*, vol. 7909, pp. 17, 2011.
- 5) A. Abou-Hassan, O. Sandre, V. Cabuil. "Microfluidics in inorganic chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, pp. 6268-6286, 2010.
- 6) G. Chen, H. Qiu, P. N. Prasad, and X. Chen, "Upconversion nanoparticles: design, nanochemistry, and applications in Theranostics," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 10, pp. 5161–5214, 2014.
- 7) C. Li and J. Lin, "Rare earth fluoride nano-/microcrystals: synthesis, surface modification and application," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 33, pp. 6831, 2010.
- 8) N. Prasad, Paras, *Nanophotonics*. John Wiley & Sons, 2004.
- 9) W. deRossi, "Microusinagem com laser de pulsos ultracurtos aplicada a produção e controle de circuitos optofluídicos" FAPESP 2014 Processo: 2013 / 26113-6 Projeto Temático (vigência 2014-2018). Projetos agregados FAPESP 2014/14663-4 e FAPESP 2014/14670-0.
- 10) S. V. Kuznetsov, A. A. Ovsyannikova, E. A. Tupitsyna, D. S. Yasyrkina, V. V. Voronov, N I.Batyrev, L. D. Iskhakova, V. V.Osiko, P.P. Fedorov "Phase formation in LaF₃-NaGdF₄, NaGdF₄-NaLuF₄, and NaLuF₄-NaYF₄ systems: Synthesis of powders by co-precipitation from aqueous solutions," *J. Fluor. Chem.*, vol. 161, pp. 95–101, 2014.
- 11) R. Naccache, Q. Yu, and J. A. Capobianco, "The Fluoride host: Nucleation, growth, and upconversion of lanthanide-doped nanoparticles," *Adv. Opt. Mater.*, vol. 3, no. 4, pp. 482–509, 2015.
- 12) P. P. Fedorov, A. A. Luginina, S. V. Kuznetsov, and V. V. Osiko, "Nanofluorides," *J. Fluor. Chem.*, vol. 132, no. 12, pp. 1012–1039, 2011.
- 13) H. X. Mai, Y. W.Zhang, R. Si, Z. G. Yan, L. D. Sun, L. P. You, C.H. Yan. "High-quality sodium rare-earth fluoride nanocrystals: Controlled synthesis and optical

properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 19, pp. 6426–6436, 2006.

¹⁴⁾ F. You, Y. Wang, J. Lin, and Y. Tao, "Hydrothermal synthesis and luminescence properties of NaGdF₄:Eu," *J. Alloys Compd.*, vol. 343, no. 1–2, pp. 151–155, 2002

¹⁵⁾ C. Zhang and J. Chen, "Facile EG/ionic liquid interfacial synthesis of uniform RE³⁺ doped NaYF₄ nanocubes," *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 4, pp. 592–594, 2010.

¹⁶⁾ S. Heer, K. Kömpe, H. U. Güdel, and M. Haase, "Highly efficient multicolour upconversion emission in transparent colloids of lanthanide-doped NaYF₄ nanocrystals," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 23–24, pp. 2102–2105, 2004

¹⁷⁾ G. S. Yi and G. M. Chow, "Synthesis of hexagonal-phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm nanocrystals with efficient up-conversion fluorescence," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 18, pp. 2324–2329, 2006.

¹⁸⁾ T. Laihinen, M. Lastusaari, L. Pihlgren, L. C. V. Rodrigues, and J. Hölsä, "Thermal behaviour of the NaYF₄:Yb³⁺,Er³⁺ materials," *J. Therm. Anal. Calorim.*, pp. 37–43, 2015.

¹⁹⁾ M. He, P Huang, C Zhang, F Chen, C Wang, J Ma, R He, D Cui, "A general strategy for the synthesis of upconversion rare earth fluoride nanocrystals via a novel OA/ionic liquid two-phase system," *ChemComm.*, vol. 47, no. 33, pp. 9510–9512, 2011.

²⁰⁾ J. Wang, Y. Song. "Microfluidic synthesis of nanohybrids". *Small*, vol. 13, n. 18, pp 1604084, 2017.

²¹⁾ S. Badilescu and M. Packirisamy, "Microfluidics-nano-integration for synthesis and sensing", *Polimers*, vol. 4, no. 2, pp. 1278-1310, 2012.

²²⁾ L. Wang, [X. Li](#), [Z. Li](#), [W. Chu](#), [R. Li](#), [K. Lin](#), [H. Qian](#), [Y. Wang](#), [C. Wu](#), [J. Li](#), [D. Tu](#), [L Song](#), [J Jiang](#), [X. Chen](#), [Y. Luo](#), [Y. Xie](#), [Y. Xiong](#), "A New Cubic Phase for a NaYF₄ Host Matrix Offering High Upconversion Luminescence Efficiency," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 37, pp. 5528–5533, 2015.

²³⁾ D. T. Klier and M. U. Kumke, "Analysing the effect of the crystal structure on upconversion luminescence in Yb³⁺,Er³⁺-co-doped NaYF₄ nanomaterials," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 42, pp. 11228–11238, 2015.

²⁴⁾ X. Shen, Y. Song, S. Li, R. Li, S. Ji, Q. Li. H. Duan, R. Xu, W. Yang, K. Zhao, R. Rong, X. Wang. "Spatiotemporal-resolved nanoparticle synthesis via simple programmed microfluidic process". *RSC Adv.*, vol.4, pp. 34179-34188, 2014

²⁵⁾ C. X. Zhao, L. He, S. Z. Qiao, and A. P. J. Middelberg, "Nanoparticle synthesis in microreactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 7, pp. 1463–1479, 2011.

²⁶⁾ J. D. Winterton, D. R. Myers, J. M. Lippmann, A. P. Pisano, F. M. Doyle, "A novel continuous microfluidic reactor design for the controlled production of high-quality semiconductor nanocrystals". *J Nanopart. Res.* Vol. 10, pp:893–905, 2008.

-
- 27) N. Xie and W. Luan, "Ionic-liquid-induced microfluidic reaction for water-soluble $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{F}_3$ nanocrystal synthesis," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 26, p. 265609, 2011.
- 28) R.E. Thoma, H. Insley, G.M. Herbert. "The Sodium Fluoride-Lanthanide Trifluoride Systems", *Inorg. Chem.*, vol.5, pp. 1222-1229, 1966.
- 29) R. E. Thoma, Rare-Earth Halides, ORNL-3804, 1965.
- 30) J. H. Burns, "Crystal Structure of Hexagonal Sodium Neodymium Fluoride and Related Compounds", *Inorg. Chem.*, vol. 4, no. 6, pp. 881–886, 1965.
- 31) B. P. Sobolev, D. A. Mineev, V.P. Pashutin, *Dokl. Akad.Nauk SSSR*, vol.150,n. 4, pp. 791, 1963,
- 32) F. Wang, Y. [Han](#) ,C.S. Lim, Y. Lu,J. Wang ,J. Xu ,H. Chen, C. Zhang,M. Hong , X. Liu, "Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping," *Nature*, vol. 463, no. 7284, pp. 1061–1065, 2010.
- 33) N. Martin, P. Boutinaud, R. Mahiou, J.-C. Cousseins, and M. Bouderbala, "Preparation of fluorides at 80°C in the $\text{NaF}-(\text{Y}, \text{Yb}, \text{Pr})\text{F}_3$ system," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 125–128, 1999.
- 34) K.W. Krämer, D. Biner, G. Frei, H. U. Gudel, M. P. Hehlen, S. R. Luthi, "Hexagonal Sodium Yttrium Fluoride Based Green and Blue Emitting Upconversion Phosphors", *Chem. Mater.*, vol.6, pp. 1244-1251, 2004.
- 35) C. Renero-Lecuna, R. Martín-Rodríguez, R. Valiente, J. González, F. Rodríguez, K. W. Kramer, H. U. Gudel, "Origin of the High Upconversion Green Luminescence Efficiency in $\beta\text{-NaYF}_4\text{:2\%Er}^{3+},\text{20\%Yb}^{3+}$ ". *Chem. Mater.*, vol. 23 pp. 3442-3448, 2011
- 36) A. Aebischer, M. Hostettler, J. Hauser, K. Kramer, T. Weber, H. U. Gudel, H-Burgi. "Structural and Spectroscopic Characterization of Active Sites in a Family of Light-Emitting Sodium Lanthanide Tetrafluorides". *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, pp. 2802 –2806, 2006.
- 37) R.A.Young , The Rietveld Method. New York, N.Y. Oxford University Press, 2002.
- 38) Fedorov PP, Luginina AA, Kuznetsov S V., Osiko V V. "Nanofluorides". *J. Fluor Chem.* 2011;132(12):1012–39.
- 39) Manuscript A, Modification S, Applications B. NIH Public Access. Vol. 7. 2012. 710-729 p
- 40) Mel EI, Tananaev I V, Nikolaev NS, Opalovskii AA, Fedotova TD. Russian Chemical Uspekhi Khimii. 1971;
- 41) Kuznetsov S V, Fedorov PP, Voronov V V, Samarina KS, Ermakov RP, Osiko V V. Synthesis of $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (R stands for rare-earth elements) powders and transparent compacts on their base". *Russ J Inorg Chem* [Internet]. 2010;55(4):484–93. Available from:

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77952143144&partnerID=40&md5=7210d713544763ec7a420f421d78b1ee%5Cnhttp://link.springer.com/10.1134/S0036023610040029>.

- 42) C. Pandurangappa, B.N. Lakshminarasappa, B.M. Nagabhushana BM. "Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals". *J Alloys Compd.*, vol. 489, n. (2), pp.592–5, 2010.
- 43) P. Aubry, A. Bensalah, P. Gredin, G. Patriarche, D. Vivien, M. Mortier "Synthesis and optical characterizations of Yb-doped CaF_2 ceramics". *Opt. Mater.*, vol .31, n(5), pp.750–3, 2009.
- 44) L. Zhu, J. Meng, X. Cao "Synthesis and photoluminescent properties of silica-coated $\text{LaCeF}_3\text{:Tb}$ nanocrystals". *J. Nanoparticle Res.*, Vol.10, n.2, pp383–6, 2008.
- 45) C.Veitsch, Kubel F, Hagemann H. "Photoluminescence of nanocrystalline SrMgF_4 prepared by a solution chemical route". *Mater Res Bull.*, vol 43, n.1 pp168–75, 2008.
- 46) Wang L, Wang B, Wang X, Liu W. "Tribological investigation of CaF_2 nanocrystals as grease additives". *Tribol Int*, vol. 40,n. (7), pp.1179–85, 2007
- 47) Sassoie C, Patriarche G, Mortier M. High yield syntheses of reactive fluoride $\text{K1-x(Y,Ln)xF1 + 2xnanoparticles}$. *Opt Mater (Amst)* [Internet]. 2009;31(8):1177–83. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2008.12.013>
- 48) Y.Ying, G.Chen, Y. Zhao, S. Li Q.Yuan. "A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals in microfluidic reactors" *Chem. Eng. Journal*, vol.135, pp. 209-215, 2008.
- 49) T. L. Chang, "Micromachining of microfluidic channels in glass by microjoule femtosecond laser pulses," *Microelectron. Eng.*, vol. 110, pp. 450–456, 2013.
- 50) W. de Rossi, C. C. Herrera, N. D. Vieira Jr, R. E. Samad. "Microfluidic devices produced by micromachining with ultra-short laser pulses". VIII Workshop in Microfluidics. Rio de Janeiro, Julho 2018 Internet: <https://pages.cnpem.br/workshopmicrofluidica/apresentacoes/>
- 51) B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Company, 1956
- 52) R.A.YOUNG, A.C. Larson, C.O. Paiva-Santos, "User's guide to program DBWS-9807^a for Rietveld Analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns". Atlanta, G.A: Institute of Technology, 1999.
- 53) Internet: <http://pucrs.br/edipucrs/online/microscopia/microscopia.pdf>
- 54) Internet : https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21808/21808_5.pdf
- 55) J. C. Gonçalves, C. Herrera, S. L. Baldochi, W.deRossi, A. Viana Jr, "Analysis of a Microreactor for Synthesizing Nanocrystals by Computational Fluid Dynamics"

The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2018. Internet:
<https://doi.org/10.1002/cjce.23356>.