



Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**Desenvolvimento de nanomateriais luminescentes de óxido de estanho e
óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para
aplicações biológicas**

Versão Corrigida

FRANCINE FRANZOTTI DA SILVA SALVADOR

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cláudia
França da Cunha Felinto

São Paulo
2019

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

**Desenvolvimento de nanomateriais luminescentes de óxido de estanho e
óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para
aplicações biológicas**

Versão Corrigida

Versão Original Disponível no IPEN

FRANCINE FRANZOTTI DA SILVA SALVADOR

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria
Cláudia França da Cunha Felinto

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CNPq; Processo n. 134142/2016 – 0 / CAPES: Programa de Excelência Acadêmica - PROEX

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

Como citar:

SALVADOR, F. F. d. S. ***Desenvolvimento de nanomateriais luminescentes de óxido de estanho e óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para aplicações biológicas***. 2019. 191 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.
Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

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

Salvador, Francine Franzotti da Silva
Desenvolvimento de nanomateriais luminescentes de óxido de estanho e óxido misto de estanho/titânio dopados com íons terras raras para aplicações biológicas / Francine Franzotti da Silva Salvador; orientadora Maria Cláudia França da Cunha Felinto. -- São Paulo, 2019.
191 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Lantanídeos. 2. Óxido de Estanho. 3. Óxido de Titânio. 4. Citotoxicidade. 5. Biomarcadores. I. Felinto, Maria Cláudia França da Cunha, orient. II. Título.

A minha mãe, Jaqueline.

AGRADECIMENTOS

A Deus simplesmente por tudo.

A Prof^a. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto pela amizade, incentivo, confiança e orientação.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito, do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), pela amizade, apoio e colaboração em todo o trabalho.

Ao amigo Prof. Dr. José Oscar William Vega Bustillos pelo incentivo.

Aos amigos do Laboratório de Análise de Gases: Priscila, Dr. Marcelo, Maíse, Glaucia, Mariana, Rafaeli, Kelly, Elias, Marvin, Bea e Carol que, mesmo sem participar diretamente da minha linha de pesquisa, foram suportes essenciais ao longo desses dois anos de mestrado. Que venham mais “grapetes”!

Aos amigos do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia: Prof. Dr. Everton, Leonardo Francisco, Renan, Leonardo Carvalho, Luccas, Luana, Jaque, Guilherme, Tulasí pelas valiosas contribuições e apoio.

Aos amigos do Laboratório dos Elementos do Bloco-f: Dr. Leonnam, Ian, Dr. Helliomar, Dr. Cássio, Dr. José, Dr. Israel, Andreza, Lucca, Matheus, Dr. César, Dr. Tiago, Zahid e ao técnico Dr. Cézar Guizzo pelos momentos de distração e pelos vários momentos de contribuição acadêmica durante todo o mestrado.

Aos técnicos do Centro de Química e Meio Ambiente: João, Takeshi, Valdelei e Valsir, pelo suporte e pelos vários momentos de descontração. Aos amigos do CQMA, pela convivência, incentivo e discussões que tornaram toda esta jornada muito mais prazerosa.

Aos amigos da Universidade Federal do Espírito Santo: Prof. Dr. Luiz Machado, Prof. Dr. Rodrigo Vieira, Prof. Dr. Carlos Augusto Passos, Prof. Dr. Jairo Oliveira, Prof^a. Dra. Maria Carvalho, Carina, Leandro, Andressa, dentre outros.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares em conjunto com a Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo acolhimento e infraestrutura acadêmica, essencial para minha formação profissional e desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade de São Paulo, pela oportunidade de obtenção do título de Mestre em Ciências, naquela considerada a maior e melhor universidade do país.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), processo N°. 134142/2016 – 0 e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro da bolsa de mestrado de cota institucional pelo Programa de Excelência Acadêmica- PROEX.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (CCTM) e Laboratório de Polímeros (CQMA) do IPEN/CNEN-SP, pelas caracterizações.

Ao Fúlvio Corazza e ao Prof. Dr. Daniel Perez, do Laboratório de Radiobiologia (CB) do IPEN pela realização dos ensaios de citotoxicidade dos materiais sintetizados.

Ao Mateus Grecco e à Prof. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, do Laboratório de Materiais Micro e Nanoestruturados (Departamento de Química, USP – Ribeirão Preto) pelas análises de fotoluminescência dos materiais com emissão no infravermelho.

Ao Prof. Dr. Severino Alves Júnior e ao Prof. Ércules Epaminondas Souza Teotônio pelas análises de curva de decaimento de luminescência.

Aos amigos do Laboratório de Interações Hiperfinas: Dra. Juliana Schell, Dra. Brianna Santos, Dra. Anastácia Burimova, Dr. Eduardo Corrêa, Dr. Robinson Santos, Dra. Tatiane Sales e ao Prof. Dr. Artur Carbonari por abrirem as portas para o conhecimento espectroscopia de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada.

A toda minha família, pelo apoio incondicional, incentivo, compreensão, paciência e ajuda não apenas no decorrer de todo este trabalho, mas também em toda minha vida. Por fim, a todas as pessoas que, de alguma forma, auxiliaram na realização deste trabalho.

“
I am among those who think that science has great beauty...A scientist in his laboratory is not a mere technician: he is also a child placed before natural phenomena which impress him like a fairy tale. We would not allow it to be believed that all scientific progress can be reduced to mechanisms, machines, gearings, even though such machinery also has its own beauty. Neither do I believe that the spirit of adventure runs any risk of disappearing in our world. If I see anything vital around me, it is precisely that spirit of adventure, which seems indestructible and is akin to curiosity.
”

Marie Skłodowska Curie

RESUMO

SALVADOR, F. F. S. **DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS LUMINESCENTES DE ÓXIDO DE ESTANHO E ÓXIDO MISTO DE ESTANHO/TITÂNIO DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS PARA APLICAÇÕES BIOLÓGICAS**. 2019. 191 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo

Atualmente, nanocristais semicondutores de banda larga dopados com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) têm sido o foco de interesse da pesquisa devido às suas propriedades ópticas distintas e potenciais aplicações em dispositivos ópticos e biosondas luminescentes. Devido à grande razão superfície / volume e ao efeito de confinamento quântico, as propriedades físico-químicas das matrizes em nanoescala podem diferir do material "bulk", afetando as propriedades de luminescência e a dinâmica dos estados excitados dos íons Ln^{3+} . No entanto, uma questão importante para as nanopartículas (NPs) semicondutoras é se os íons Ln^{3+} são realmente incorporados na rede cristalina, uma vez que suas propriedades químicas geralmente diferem das dos cátions dos semicondutores. Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudos de fotoluminescência do óxido de estanho dopado com európio e térbio ($\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$), preparados pelo método de coprecipitação, bem como do óxido misto de estanho / titânio dopado com neodímio ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$), preparado pela combinação dos métodos de coprecipitação e hidrotérmico. Esses materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X (método do pó), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva por raios X e microscopia eletrônica de transmissão. As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência, bem como curvas de decaimento de emissão. Sabe-se que na "janela biológica", na região do infravermelho próximo (NIR), a emissão dos biomarcadores não se sobrepõe à emissão dos constituintes fisiológicos (isto é, pigmentos, proteínas, coenzimas, água). Então, aproveitando-se da vantagem que os íons Nd^{3+} possuem bandas de absorção e emissão na região NIR, as propriedades luminescentes das soluções sólidas $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ foram investigadas sob excitação laser de 808 nm, visando aplicações biotecnológicas. Devido às informações sobre a toxicidade dessas NPs em células serem escassas, foram realizados ensaios de citotoxicidade *in vitro* dessas NPs com linhagem celular normal de fibroblastos murinos NIH/3T3. Dessa forma, os estudos de fotoluminescência e citotoxicidade sugeriram que esses luminóforos podem ser potencialmente usados para bioaplicação.

Palavras-chave: Lantanídeos, Óxido de Estanho, Óxido de Titânio, Citotoxicidade, Biomarcadores.

ABSTRACT

SALVADOR, F. F. S. **DEVELOPMENT OF LUMINESCENT NANOMATERIALS BASED ON RARE EARTH IONS DOPING TIN OXIDE AND TIN / TITANIUM MIXED OXIDE FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS.** 2019. 191 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo

Currently, tripositive lanthanide (Ln^{3+}) ions doping wide band gap semiconductor nanocrystals have been the focus of research interest due to their distinct optical properties and potential applications in optical devices and luminescent bioprobes. Because of the large surface to volume ratio and the quantum confinement effect, physicochemical properties of the host materials in nanoscale may differ markedly from those in bulk, affecting the luminescence properties and excited-state dynamics of Ln^{3+} ions. However, an important issue for semiconductor nanoparticles (NPs) is if the Ln^{3+} ions are really incorporated into the lattice sites, since their chemical properties usually differ from those of semiconductor host cations. This work presents the syntheses, characterization and photoluminescence studies of europium and terbium doped tin oxide ($\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ and $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$), prepared by coprecipitation method, as well as neodymium doped tin/titanium mixed oxide ($\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$), prepared by the combination of coprecipitation and hydrothermal methods. These materials were characterized by infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and transmission electron microscopy. Optical properties were carried out by diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence excitation and emission spectroscopy, as well as emission decay curves. It is known that in the "biological window", in the near infrared (NIR) region, the emission of biomarkers does not overlap with the emission of physiological constituents (ie pigments, proteins, coenzymes, water) Taking the advantage that Nd^{3+} ions has both absorption and emission bands in NIR region, the emission spectra of $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ solid solutions was carried out under 808 nm laser excitation. Nevertheless, there is limited information concerning to the toxicity of these NPs with cells. Then, they were performed *in vitro* cytotoxicity assays of the NPs with murine fibroblasts NIH/3T3 normal cell line. Thus, the photoluminescence and cytotoxicity studies suggested that these luminophores can be potentially used for bioapplication.

Key words: Lanthanides, Tin Oxide, Titanium Oxide, Cytotoxicity, Biomarkers.

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Configuração eletrônica para as terras raras em diferentes estados de oxidação.....	60
Tabela 3.2 - Luminescência característica das transições ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ para compostos de Eu^{3+}	75
Tabela 3.3 - Luminescência característica das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ para compostos de Tb^{3+}	77
<i>Tabela 3.4</i> - Citotoxicidade de nanomateriais de lantanídeos como agentes para imageamento óptico/ ressonância magnética e multimodal.....	85
Tabela 4.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos semicondutores luminescentes.....	87
Tabela 5.1 - Eventos de perda de massa e intervalos de temperatura dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ sintetizados pelo método de coprecipitação.....	112
Tabela 5.2 - Eventos de perda de massa e intervalos de temperatura dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ sintetizados pelos métodos combinados de coprecipitação e síntese hidrotérmica.....	114
Tabela 5.3 - Concentração da terra rara, temperatura de tratamento térmico e tamanho do cristalito no plano (110) dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$	119
Tabela 5.4 - Tamanho do cristalito das matrizes dopadas com Neodímio calculados usando a média dos tamanhos para os planos de reflexão (110), (101) e (211).....	122
Tabela 6.2 - Tempos de vida médio para os sistemas $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	161
Tabela 6.3 - Coordenadas x, y do diagrama de cromaticidade em função da concentração de dopagem e suas respectivas temperaturas de cor correlacionada.....	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1 - Dimensão de átomos, moléculas e biomoléculas comparadas à microescala.....	30
Figura 3-2 - Relação entre área da superfície e diâmetro da nanopartícula tendendo à faixa "ultrasmall".....	33
Figura 3-3 - Representação esquemática da síntese de nanomateriais via aproximações bottom-up e top-down com as técnicas mais populares.	35
Figura 3-4 - Convergência das aproximações <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para a síntese de nanomateriais.	36
Figura 3-5 - As quatro áreas centrais da nova convergência.	38
Figura 3-6 - Linha do tempo com principais eventos da história da luminescência a partir da descoberta da pedra de Bolonha.	39
Figura 3-7 - Representação esquemática do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos para a formação de orbitais moleculares.....	41
Figura 3-8 - Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para condutores, semicondutores e isolantes.....	42
Figura 3-9 - Ilustração do processo de absorção interbanda bandas de valência e condução em condutores, semicondutores e isolantes em materiais com gap (a) direto e (b) indireto.	43
Figura 3-10 - Ilustração do processo de transição interbanda em materiais com band gap direto.	44
Figura 3-11 - Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos (a) do tipo n e (b) do tipo p em comparação a um semicondutor intrínseco (c).	45
Figura 3-12 - Organização dos níveis de energia ou orbitais moleculares partindo de uma molécula diatômica ao bulk.	46
Figura 3-13 - Esquema do mecanismo da luminescência de defeitos intrínsecos: (a) (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) decaimento do elétron e promoção do buraco para defeitos; (3) recombinação e emissão do material luminescente. (b) Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão de defeitos	47

Figura 3-14 - Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (a) (1) absorção de energia pelo íon ativador; (2) decaimento radiativo e emissão. (b) Excitação do íon ativador e emissão.....	49
Figura 3-15 - Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (a) (1) absorção de energia pelo íon sensibilizador; (2) transferência de energia para o íon ativador; (3) decaimento radiativo gerando emissão. (b) Excitação do íon sensibilizador, transferência de energia e emissão do íon ativador.....	50
Figura 3-16 - Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores:(a) (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) transferência de carga para o íon ativador; (3) decaimento radiativo e emissão. (b) Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão do íon ativador.....	50
Figura 3-17 - Ilustração dos defeitos de Frenkel (a) e Schottky (b) na rede cristalina do NaCl.	53
Figura 3-18 - Exemplos de defeitos pontuais: (a) vacância; (b) átomo intersticial; (c) átomo substitucional pequeno; (d) átomo substitucional grande	54
Figura 3-19 - Abundância relativa (em fração de átomos) elementos químicos presentes na crosta terrestre, em função do número atômico. Os elementos foram classificados em categorias: (1) Elementos formadores de rochas (elementos principais no campo violeta e elementos secundários no campo lilás); (2) Elementos terras raras (em vermelho); (3) Metais de uso industrial em negrito; (4) Metais preciosos em itálico e (5) Os nove metais mais raros - os seis elementos do grupo da Pt, acrescidos de Au, Re e Te (metalóide).....	59
Figura 3-20 - Quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras.	62
Figura 3-21 - Raio iônico em função do número atômico para os elementos lantanídeos trivalentes (La - Lu). Também são apresentados os raios iônicos para os trivalentes Y e Sc, pra Eu^{2+} e Ce^{4+} , bem como para outros cátions selecionados. O decréscimo regular do raio iônico para lantanídeos trivalentes é consequência da contração lantanídica. Note que Sc^{3+} é muito menor que os outros elementos terras raras e apresenta maior similaridade em tamanho aos cátions Fe^{2+} e Mg^{2+}	63
Figura 3-22 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p do íon Pr^{3+} ..	64
Figura 3-23 - Diagrama parcial de desdobramento dos níveis de energia para um íon TR^{3+}	68

Figura 3-24 - Diagrama parcial dos níveis de energia $^{2S+1}L_J$ de íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROBr e TROCl.	70
Figura 3-25 - Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.....	73
Figura 3-26 - Diagrama parcial de energia para o íon Tb^{3+} ($4f^8$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.....	76
Figura 3-27 - Esquema simplificado do desdobramento dos níveis de energia do íon Nd^{3+} , quando é submetido a um campo cristalino.....	78
Figura 3-28 - Várias aplicações de fósforos inorgânicos ativados por lantanídeos.	80
Figura 3-29 – (a) Coeficientes de absorção (μ_a) e de espalhamento reduzido (μ_s') dos maiores componentes do tecido; espectros de fluorescência dos cromóforos presentes no tecido [NADH, DNA, elastina, colágeno, dinucleotídeo de flavina adenina (FAD)] e espectros de fluorescência de QDs comerciais e fluoróforos orgânicos; coeficientes de espalhamento reduzido de tecidos da pele, cérebro e coração, (b) Espectros de luminescência Stokes e anti- Stokes de nanopartículas dopadas com lantanídeos, (c) Sensibilidade de fotodetectores disponíveis, (d) Estado da arte de lasers discretos e sintonizáveis.....	84
Figura 4-1 - Modelo de LaMer para nucleação e crescimento de partículas.....	91
Figura 4-2 - Esquema de coprecipitação para síntese dos nanofósforos $SnO_2:Eu^{3+}$; $SnO_2:Tb^{3+}$ e $SnO_2:Eu^{3+}, Tb^{3+}$	92
Figura 4-3 - Esquema de métodos combinados de coprecipitação e síntese hidrotérmica para os materiais $Sn_{1-x}Ti_xO_2:Nd^{3+}$	93
Figura 5-1 .- Fotografia dos compostos sintetizados.....	105
Figura 5-2 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $SnO_2:Eu^{3+}$ 0,5 mol% e da matriz de SnO_2 sem dopagem, preparados pelo método de coprecipitação e secos em estufa à 100 °C.....	107
Figura 5-3 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $SnO_2:Eu^{3+}$ 0,5 mol% em diferentes temperaturas de calcinação.....	108
Figura 5-4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $SnO_2:Tb^{3+}$ 0,5 mol% termicamente tratados nas temperaturas de 100 °C e 1000 °C.....	109

Figura 5-5 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5mol% termicamente tratados nas temperaturas de 100 °C e 1000 °C.	109
Figura 5-6 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ preparados via método combinado de coprecipitação e síntese hidrotérmica.	110
Figura 5-7 - Curvas termogravimétricas dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ sob atmosfera dinâmica de N_2	111
Figura 5-8 - Curvas termogravimétricas dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ sob atmosfera dinâmica de N_2	113
Figura 5-9 - Célula unitária rutilo do SnO_2	114
Figura 5-10 - Monocristal de SnO_2 crescido através da técnica de transporte de fase de vapor.	115
Figura 5-11 - Difratoograma de raios X do luminóforo $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ (x: 2,0 mol %) sem tratamento térmico prévio.	116
Figura 5-12 - Difratoogramas de raios X dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Tb^{3+} ou Eu^{3+} , Tb^{3+}) com concentração (x: 0,5 ou 2,0 mol %) sem tratamento térmico prévio.	117
Figura 5-13 - Difratoograma de raios X dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ (x: 0,5 ou 2,0 mol %) em função do aumento da temperatura de calcinação.	118
Figura 5-14 - Estruturas cristalinas das fases rutilo e anatase. A célula tetragonal do rutilo têm dimensões $a = b = 4,584\text{Å}$; $c = 2,953\text{Å}$. A célula tetragonal da anatase têm dimensões $a = b = 3,782 \text{Å}$, $c = 9,502 \text{Å}$. (b) Estrutura rutilo do TiO_2	120
Figura 5-15 - Difratoogramas de raios X dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ em função da concentração de titânio na solução sólida.	121
Figura 5-16 - Micrografias eletrônicas de varredura dos luminóforos (a) $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ à 100 °C e (c) 1000 °C e (b) $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ à 100 °C e (d) 1000 °C.	123
Figura 5-17 - Espectro EDS do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (2,0 mol% em relação ao estanho), calcinado à 1000 °C.	124
Figura 5-18 - Espectro EDS do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (2,0 mol% em relação ao estanho), calcinado à 1000 °C.	124
Figura 5-19 - Micrografias eletrônicas de varredura dos luminóforos (a) $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; (b) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$	125

Figura 5-20 - Espectro EDS do luminóforo $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ seco em estufa à 100 °C.....	125
Figura 5-21 - Espectro EDS do luminóforo $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ seco em estufa à 100 °C.....	126
Figura 5-22 - Espectro EDS do luminóforo $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ seco em estufa à 100 °C.....	126
Figura 5-23 - Micrografias eletrônicas de transmissão acentuando os espaçamentos interplanares para os luminóforos (a) $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol % e (b) $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol % secos em estufa à 100 °C.....	127
Figura 5-24 - Histogramas com distribuição de tamanho de partícula para os luminóforos (a) $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 mol %) e (b) $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol %), sem tratamento térmico prévio e secos em estufa à 100 °C.....	128
Figura 5-25 - Micrografias eletrônicas de transmissão acentuando os espaçamentos interplanares para os luminóforos (a) $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; (b) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$	129
Figura 5-26 - Histogramas com distribuição de tamanho de partícula para os luminóforos (a) $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; (b) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ preparados pelo método de síntese hidrotérmica.	130
Figura 6-1 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de SnO_2 dopados com európio.....	133
Figura 6-2 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de SnO_2 dopados com térbio.....	133
Figura 6-3 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de SnO_2 dopados com európio e térbio.....	134
Figura 6-4 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ dopados com neodímio.....	135
Figura 6-5 - Gráficos de $(K/S. hv)^{1/2} \times hv$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa para a matriz de SnO_2 sem dopagem e $\text{SnO}_2:\text{TR}^{3+}$	137
Figura 6-6 - Gráficos de $(K/S. hv)^{1/2} \times hv$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa para a matriz de estanho/titânio.....	138
Figura 6-7 - Espectros de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2,0 mol%, secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 612 nm.	140

Figura 6-8 - Espectro de emissão do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ 0,5 mol% sem tratamento térmico, com excitação monitorada no íon (394 nm).	141
Figura 6-9 - Espectro de emissão do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ 2,0 mol% sem tratamento térmico, com excitação monitorada no íon (394 nm).	142
Figura 6-10 - Espectro de excitação do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ (0,5 ou 2,0 mol%), variando a temperatura do tratamento térmico, com emissão monitorada em 586 nm.	144
Figura 6-11 - Espectros de emissão do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ 0,5 mol% variando temperatura, com excitação monitorada em 266 nm.	145
Figura 6-12 - Espectros de emissão do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ 0,5 mol% variando temperatura, com excitação monitorada em 300 nm	145
Figura 6-13 - Espectros de excitação, registrados à temperatura ambiente, dos luminóforos SnO ₂ : Tb ³⁺ 0,5 mol % e SnO ₂ : Tb ³⁺ 2,0 mol %, secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 543 nm.	147
Figura 6-14 - Espectros de emissão com excitação monitorada em 377nm e 298K do luminóforo dopado com térbio, sintetizados pelo método de coprecipitação (a) e ampliação dos espectros na região de 450 a 475 nm para observar as transições ⁵ D ₃ → ⁷ F _J (J=3,2) (b).....	148
Figura 6-15 - Espectros de excitação do luminóforos SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 0,5 mol% e SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 2,0 mol% secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 612 nm.	149
Figura 6-16 - Espectro de emissão do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 0,5 mol%, seco em estufa à 100 °C, com excitação monitorada em 394nm.....	150
Figura 6-17 - Espectros de excitação dos luminóforos SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 0,5 mol % e SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 2,0 mol % secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 543 nm.	151
Figura 6-18 - Espectro de emissão do luminóforo SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 0,5 mol %, seco em estufa à 100 °C , com excitação monitorada em 377 nm.*defeito da matriz.	152
Figura 6-19 - Espectros de emissão dos luminóforos SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ 2,0 mol%, secos em estufa à 100 °C, com excitação monitorada em 394 nm e 377 nm.....	153
Figura 6-20 - Acoplamento vibrônico entre os níveis vibracionais do grupo OH e os níveis eletrônicos do íon Eu ³⁺	155
Figura 6-21 - Curvas de decaimento dos luminóforos Sn _{1-x} O ₂ : x Eu ³⁺ (x: 0,5 mol % ou 2,0 mol%) secos em estufa a 100 °C.	156

Figura 6-22 - Curvas de decaimento do luminóforo $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ (x: 0,5 mol %) com excitação fixada em (a) 266 nm e (b) 300 nm, em função da temperatura de tratamento térmico.	157
Figura 6-23 - Curva de decaimento do luminóforo $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Tb}^{3+}$ (x: 0,5 mol %) seco em estufa à 100 °C.....	158
Figura 6-24 - Curvas de decaimento dos luminóforos (a) $\text{Sn}_{1-x-y}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}, y \text{Tb}^{3+}$ (x: 0,5 mol % / y: 0,5 mol%) e (b) $\text{Sn}_{1-x-y}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}, y \text{Tb}^{3+}$ (x: 2,0 mol % / y: 2,0 mol%) secos em estufa a 100 °C.	159
Figura 6-25 - Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$	163
Figura 6-26 - Diagrama CIE de 1931. O lócus de Planck é apresentado em preto e as coordenadas de cor de alguns fósforos comuns e LEDs são exibidos no diagrama.	164
Figura 6-27 – (a) Diagrama de cromaticidade dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$. (b) Ampliação das coordenadas x e y para os luminóforos de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$	165
Figura 6-28 - Diagrama parcial de nível de energia para o íon Nd^{3+}	169
Figura 6-29 - Espectros de emissão dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ com excitação monitorada com laser de diodo de 808 nm.	170
Figura 7-1 - Redução do MTS para formazana pelo NADH via mediador de elétrons PMS.....	173
Figura 7-2 - Avaliação da citotoxicidade das nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Eu^{3+} ; Tb^{3+} ou $\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$) e de $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ sobre os fibroblastos NIH/3T3 (ATCC® CRL-1658™) Os dados representam a média \pm desvio padrão de três replicatas (n = 3) (*p < 0,05 comparado com o CC seguindo de ANOVA one – way e teste de Bonferroni)	174

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD	Acoplamento Dinâmico
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i> (Dispositivo de carga acoplada)
CCT	<i>Correlated Colour Temperature</i> (Temperatura de Cor Correlacionada)
CI	Conversão Interna
CIE	<i>Commission Internationale de l'Eclairage</i> (Comissão Internacional de l'Eclairage)
CIS	Cruzamento Intersistema
DE	Dipolo Elétrico
DEF	Dipolo Elétrico Forçado
DELFA	<i>Dissociation-Enhanced Lanthanide Fluoroimmunoassay</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoria do Funcional da Densidade)
DM	Dipolo Magnético
DMEM	<i>Dubelcco's Modified Eagle's Medium</i>
DRX	Difração de Raios X
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia)
E_g	Energia do <i>band gap</i>
Em	Emissão
eV	Elétron-Volt ($1 \text{ eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$)
Exc	Excitação
FTIR	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> (Largura a meia altura)
i	Interstício
Irr	Irradiação
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (Diodo Emissor de Luz)
LLB	<i>Lanthanide Luminescent Bioprobe</i> (Biosonda Luminescente de Lantanídeo)

LMCT	<i>Ligand to Metal Charge Transfer</i> (Transferência de Carga Ligante-Metal)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MTS	3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazólio
NC	Número de Coordenação
NIR	<i>Near Infrared</i> (Infravermelho próximo)
NP	Nanopartícula
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
T.E.	Transferência de Energia
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
TR	Terras Raras
TRFIA	<i>Time-Resolved Fluoroimmunoassay</i> (Fluoroimunoensaio Resolvido no Tempo)
TRLM	<i>Time-Resolved Luminescence Microscopy</i> (Microscopia de Luminescência Resolvida no Tempo)
Unid. Arb.	Unidade arbitrária
UV	Ultravioleta
V	Vacância
Vis	Visível
VUV	UV vácuo

LISTA DE SÍMBOLOS

'	Carga relativa negativa
x	Carga relativa neutra
•	Carga relativa positiva
e^-	Elétron
h^+	Buraco
λ	Comprimento de onda
τ	Tempo de vida da luminescência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	OBJETIVO	28
3	REVISÃO DA LITERATURA	30
3.1	Nanotecnologia	30
3.2	Materiais Luminescentes.....	38
3.3	Materiais Semicondutores.....	41
3.3.1	Matriz e propriedades semicondutoras	46
3.3.2	Mecanismos de fotoluminescência.....	47
3.3.3	Defeitos em Sólidos	51
3.4	Terras Raras	56
3.4.1	Histórico e Abundância Relativa	56
3.4.2	Propriedades Físicas e Químicas.....	59
3.4.3	Fundamentos sobre Espectroscopia de Lantanídeos	63
3.4.4	Aplicações Fotoluminescentes.....	79
4	MATERIAIS E MÉTODOS	87
4.1	Materiais.....	87
4.2	Métodos de Síntese	88
4.3	Caracterizações	93
4.3.1	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	94
4.3.2	Análise termogravimétrica.....	95
4.3.3	Difração de raios X – método do pó (DRX)	96
4.3.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	99
4.3.4	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	100

4.3.5 Espectroscopia de fotoluminescencia	101
4.4 Estudo de toxicidade a nível celular das nanopartículas.....	102
5 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	105
5.1 Síntese dos nanomateriais semicondutores SnO ₂ :Eu ³⁺ ; SnO ₂ :Tb ³⁺ , SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ e Sn _{1-x} Ti _x O ₂ :Nd ³⁺	105
5.2 Caracterização estrutural	106
5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	106
5.2.2 Análise Termogravimétrica.....	111
5.2.3 Difração de raios X – método do pó.....	114
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)	122
5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	126
6 PROPRIEDADES LUMINESCENTES	132
6.1 Espectros de reflectância difusa dos nanomateriais SnO ₂ :Eu ³⁺ , SnO ₂ :Tb ³⁺ , SnO ₂ :Eu ³⁺ ,Tb ³⁺ e Sn _{1-x} Ti _x O ₂ : Nd ³⁺	132
6.2 Luminóforo SnO ₂ : Eu ³⁺	138
6.3 Luminóforo SnO ₂ : Tb ³⁺	146
6.4 Luminóforo SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	148
6.5 Tempo de vida	153
6.6. Diagrama de Cromaticidade e Temperatura de Cor Correlacionada	162
6.7 Comportamento espectroscópico do íon Nd ³⁺ na matriz Sn _{1-x} Ti _x O ₂	168
7 CITOTOXICIDADE DAS NANOPARTÍCULAS.....	172
8 CONCLUSÕES	177
9 PERSPECTIVAS.....	181
REFERÊNCIAS.....	182

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é um conjunto de procedimentos para manipulação da matéria, como: *design*, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas controlando forma e tamanho em escala nanométrica para fins práticos. Um material é considerado nanométrico quando suas dimensões apresentam-se na escala de 1 nm a 100 nm, recebendo a denominação de nanomaterial. Quando se trata de escalas nanométricas, as propriedades dos materiais mudam consideravelmente, exigindo estudos específicos. Devido a isso, surge o termo nanociência, referente ao estudo destas novas propriedades da matéria (PAGANINI, 2012).

A possibilidade de se explorar a dimensão nanométrica começou a ser vislumbrada a partir de 1959, com a palestra de Richard Feynman intitulada "*There's a plenty of room at the bottom*". Os debates que se seguiram alimentaram a ficção e deram origem a obras literárias incríveis, como a "Viagem Fantástica", de Issac Asimov, de 1966. Entretanto, foi somente em 1981 que os pesquisadores Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM Zurique, anunciaram a criação do microscópio de tunelamento, capaz de visualizar desde estruturas nanométricas até a escala atômica. Em 1986, Binnig anunciou a criação do microscópio de força atômica, baseado na interação entre sondas nanométricas e a superfície de nanopartículas (FEYNMAN, 1992; LOURTIOZ; *et. al.*, 2016).

Dessa forma, a nanotecnologia transformou o mundo conceitual de átomos e moléculas em uma realidade factível, permitindo lidar diretamente com essas entidades e explorar suas propriedades mais intrínsecas, como estrutura eletrônica, condutividade e magnetismo. Vale ressaltar que as nanopartículas podem ser constituídas de diferentes materiais, tais como biopolímeros, metais nobres, carbono, sílica, óxido de ferro, lipossomas, semicondutores e possuem dimensões comparáveis às biomoléculas. Logo, a nanotecnologia possui grande potencial para ser explorada como plataforma multifuncional em várias aplicações biológicas e de engenharia (TOMA, 2016; CHEN; *et. al.*, 2017).

No campo de bioanálise, bioimageamento e terapia destacam-se os nanomateriais baseados em lantanídeos. Particularmente, nanopartículas inorgânicas dopadas com íons lantanídeos possuem algumas vantagens quando comparadas, por exemplo, à corantes orgânicos, *quantum dots* e complexos de metais de transição. Dentre as características únicas dos íons lantanídeos trivalentes destacam-se: perfil espectral com níveis de energia bem definidos, resultando em bandas finas de excitação e emissão; tempo de vida longo do estado excitado (na ordem de μs a ms); alta resistência à fotodegradação e baixa toxicidade (CHEN, LIU, TU, 2014; BUNZLI, 2016).

Nanocristais semicondutores de banda larga, como SnO_2 e TiO_2 , possuem propriedades eletrônicas, ópticas, eletroquímicas e catalíticas únicas. Como consequência, eles são estudados para uma vasta gama de aplicações, que vão desde eletrodos transparentes, sensores químicos, baterias e fotocatalise até aplicações mais recentes em biologia e medicina. Eles podem ser preparados no estado puro, dopados com metais - d, com íons lantanídeos ou em combinação com outros óxidos, explorando-se diversas rotas de síntese, como precipitação, decomposição térmica, sol-gel e métodos hidro(solvo)térmicos (RAJH; *et. al.*, 2014, COJOCARU; *et. al.*, 2017, KHAN; *et. al.*, 2018).

De fato, o uso de TiO_2 em aplicações biomédicas é relativamente novo, e os primeiros trabalhos surgiram na década de 1990 com a necessidade de entender a interação entre componentes celulares e biomoléculas com as superfícies de implantes recobertos com titânio. Atualmente, também já são reportados o uso de nanopartículas de SnO_2 como materiais antimicrobianos, antioxidantes e anti-tumorais, bem como materiais para biosensores, bioimagem e *drug delivery* (RAJH; *et. al.*, 2014; KHAN *et. al.*, 2018).

Já os óxidos mistos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ destacam-se pela versatilidade e combinação de propriedades dos respectivos óxidos. Tem sido reportado vários estudos de sistemas *bulk* $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, os quais detalham, por exemplo, as propriedades térmicas, eletrônicas e estruturais da solução sólida, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Entretanto, os estudos de sistemas do tipo $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ em nanoescala são mais escassos e os poucos existentes geralmente tem como objetivo a aplicação dos produtos em fotocatalise (TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011).

Há um considerável interesse na síntese de nanocristais semicondutores de banda larga dopados com lantanídeos, bem como na otimização das propriedades luminescentes. São inúmeros os estudos de sensibilização dos lantanídeos através das transições interbanda da matriz hospedeira e, em muitos casos, observam-se caminhos mais eficientes para a excitação dos lantanídeos (FAUSTINO; FOOT; KRESINSKI, 2019).

Além das nanopartículas luminescentes com emissão no visível, tem-se desenvolvido nanopartículas cuja fotoluminescência e excitação situam-se na região espectral do infravermelho próximo (NIR). De fato, tais materiais já são recomendados para aplicações onde existe a necessidade de maior profundidade de penetração óptica no tecido biológico e já estão sendo estudados no imageamento de pequenos animais (HERMMER; *et. al.*, 2016; SILVA, 2016).

Nesse trabalho desenvolveu-se materiais fotônicos baseados em semicondutores de SnO_2 e $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ dopados com íons terras raras (TR), com emissão no visível e infravermelho, os quais pretende-se utilizar em marcação biológica.

Capítulo 2

OBJETIVO

2 OBJETIVO

Enquadra-se como objetivo deste trabalho de mestrado a síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxido de estanho e óxido misto de estanho/ titânio dopadas com íons terras raras que apresentem emissão no visível e no infravermelho para a obtenção de materiais com aplicações biológicas. A seguir são apresentados os objetivos específicos:

- ✚ Preparar os materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ pelo método de coprecipitação e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ pelo método hidrotérmico.
- ✚ Caracterizar os materiais por meio das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).
- ✚ Investigar as propriedades espectroscópicas dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, por meio de espectros de excitação, emissão e tempo de vida. Além do mais, determinar os valores de *band gap* (E_g) da matriz hospedeira, por meio de espectroscopia de reflectância difusa, bem como as posições dos níveis de energia dos íons TR^{3+} .
- ✚ Determinar a citotoxicidade *in vitro* das partículas sintetizadas.

Capítulo 3

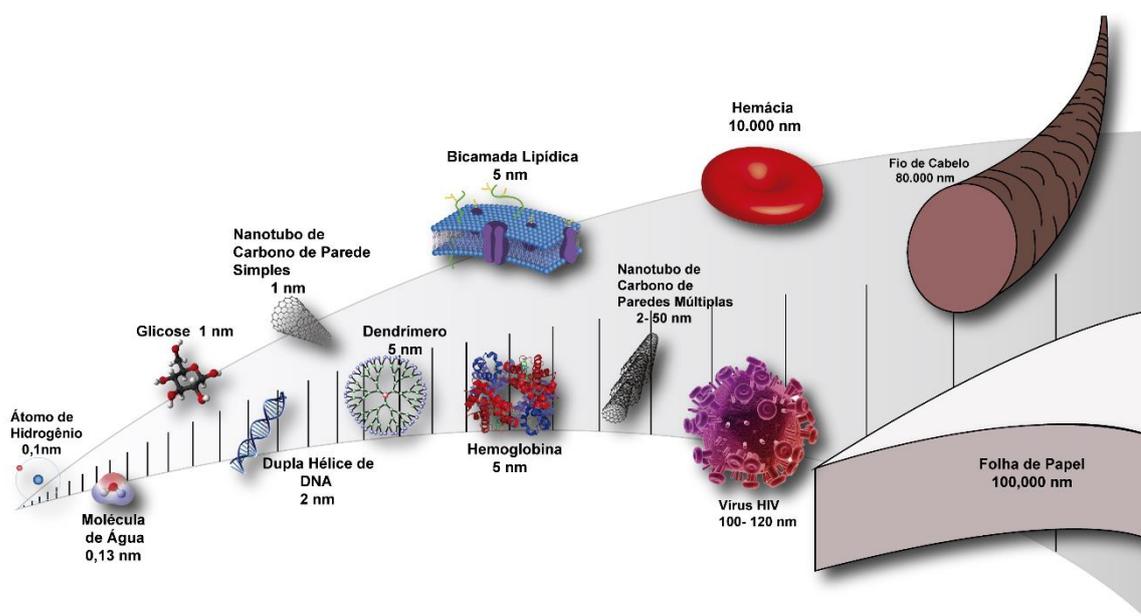
REVISÃO DA LITERATURA

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Nanotecnologia

A definição primária de nanociência e nanotecnologia está relacionada com sua escala de comprimento, o nanômetro, que representa um bilionésimo de metro: 0,000000001 metro. Encontram-se nessa escala as unidades fundamentais da vida, que vão desde átomos e moléculas até biomoléculas, como proteínas, DNA, enzimas e vírus. Apesar de já serem bem conhecidas pela ciência, a manipulação direta dessas unidades ou entidades somente tornou-se possível através da invenção de ferramentas apropriadas para a escala nano, como os microscópios eletrônicos e de varredura por sonda, as tecnologias de espalhamento de luz e as pinças ópticas. A Figura 3.1 mostra as dimensões representativas de algumas espécies típicas em suas respectivas escalas (LOUTIORZ, 2016; TOMA, 2016).

Figura 3-1 - Dimensão de átomos, moléculas e biomoléculas comparadas à microescala.



Fonte: Adaptado de (ALVARADO, 2017).

A definição de nanomateriais ainda não está completamente estabelecida e, além da ordem de tamanho, envolve a observação de novas propriedades. Entretanto, vários órgãos no mundo fazem o uso de suas próprias definições sobre nanomateriais e nanotecnologia, com o objetivo de regulamentar a produção, comercialização e uso de produtos baseados em nanotecnologia. Nessas definições, são considerados fatores que incluem desde a distribuição em número e tamanho das partículas até os riscos e benefícios que o preparo e uso desses materiais podem trazer à saúde humana, meio ambiente, segurança e competitividade comercial (TEIXEIRA, 2014).

De acordo com a *National Nanotechnology Initiative* (NNI), nos Estados Unidos, os nanomateriais são definidos quanto ao tamanho de partículas e à possibilidade destas apresentarem propriedades e comportamentos diferenciados, em relação a materiais em outras escalas de tamanho. Já a nanotecnologia é "o entendimento e controle da matéria, entre aproximadamente 1 nm e 100 nm, em que fenômenos únicos permitem novas aplicações" (NNI, US 2011).

Já a Comissão Europeia (*European Commission*) define a nanotecnologia como "o estudo de fenômenos e melhoramento de materiais em escalas atômicas, moleculares e macromoleculares, em que as propriedades diferem significativamente daquelas em uma escala maior". Nas recomendações de 18 de outubro de 2011 (2011/ 696/EU, 2011), regulamenta-se que um nanomaterial deve ser definido como:

Um material natural, incidental ou manufaturado, contendo partículas num estado desagregado ou na forma de um agregado ou aglomerado, em que 50% ou mais de suas partículas, em distribuição de número e tamanho, tenham uma ou mais dimensões na faixa de 1 a 100 nm.

(Commission Recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. Official Journal of the European Union, L 275: 38-40)

A possibilidade de se explorar a dimensão nanométrica começou a ser vislumbrada a partir da palestra de Richard Feynman, intitulada "***There's a plenty of room at the bottom***" e proferida no Instituto de Tecnologia da Califórnia, em 1959. Esse título estranho era um comentário sobre o anúncio de que alguém havia conseguido gravar o Pai-nosso na cabeça de um alfinete. Feynman disse:

"Tem muito mais espaço lá em baixo!" e completou:

[...] a última dimensão tecnologicamente explorável pelo homem, que é a escala atômica, será realidade no novo milênio, quando então todos os volumes da famosa Enciclopédia Britânica poderão ser compactados num espaço tão diminuto quanto a cabeça de um alfinete, utilizando caracteres nanométricos, impressos pelos microscópios eletrônicos. Surgirá, então, uma nova tecnologia capaz de lidar com átomos e moléculas (FEYNMAN, 1992; TOMA, 2016).

Entretanto, somente anos mais tarde, a palavra *nanotechnology* passou a ser utilizada. Na ocasião, o professor Norio Taniguchi utilizou o termo em sua publicação "*On the basic concept of nanotechnology*" para descrever técnicas para fabricação de semicondutores. De fato, a extraordinária expansão na indústria de semicondutores no final do século XX, bem como suas aplicações em microeletrônica, contribuiu para o estudo e desenvolvimento de materiais em escalas de tamanho cada vez menores. A possibilidade de miniaturizar objetos, aumentando a capacidade de armazenamento dos dispositivos trouxe a nanoeletrônica como a aplicação mais visível da nanotecnologia (MITIN; *et. al.*, 2010; BONTURIM, 2017).

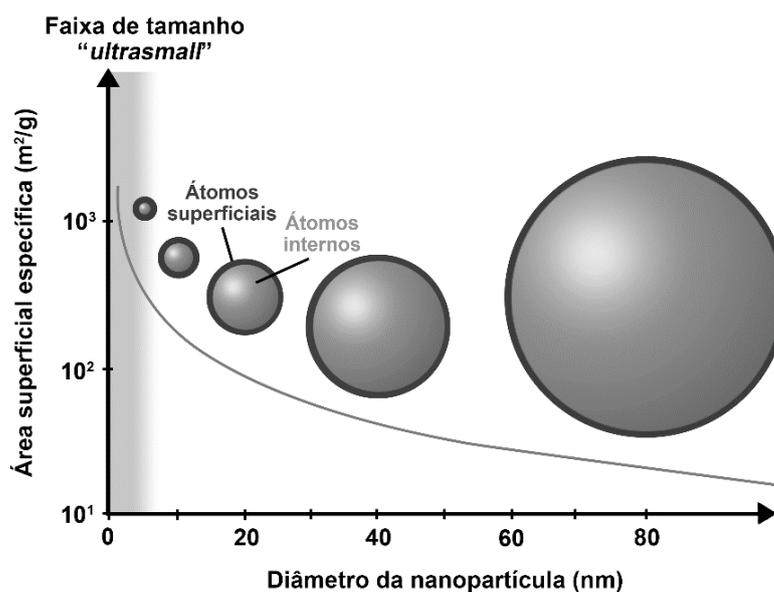
Contudo, a nanotecnologia não é apenas uma continuação da miniaturização da escala micrométrica para uma escala mil vezes menor. Em nanoescala, os materiais podem apresentar propriedades bastante diferentes em relação ao material *bulk*. Nessa ordem de grandeza, a física clássica deixa de ser capaz de modelar os fenômenos observados, já que as dimensões de uma entidade nanométrica tornam-se um fator crucial para a explicação das propriedades eletrônicas, ópticas, térmicas, mecânicas, dentre outras e a física quântica toma o cenário. Assim, com a nanotecnologia, torna-se possível o preparo e desenvolvimento de materiais e dispositivos com características melhoradas ou completamente novas (LOUTIORZ, 2016; TEIXEIRA, 2014; BONTURIM, 2017).

Essas novas propriedades dependem de maneira significativa do tamanho, quando este é reduzido à escala nanométrica, e são atribuídas ao aumento da área superficial e ao comportamento quântico de confinamento de elétrons. Em um sistema *bulk*, a maioria dos átomos são internos e as propriedades desses materiais são determinadas por esses átomos. Entretanto,

no caso de nanopartículas (NPs), há aumento exponencial do número de átomos na superfície à medida em que o tamanho da partícula diminui (TEIXEIRA, 2014; TOMA, 2016).

A Figura 3.2 mostra a relação entre a alta área de superfície e o volume, que favorece um aumento na reatividade e pode gerar novos tipos de interações não observadas no caso dos materiais *bulk*. É importante observar que tanto a área superficial específica quanto o número de átomos presentes na superfície aumentam drasticamente quando o diâmetro do núcleo decresce através da faixa *ultrasmall*. Por exemplo, mais de 70% dos átomos que formam uma nanopartícula de 2 nm estão localizados na superfície (ZARSCHLER; *et. al.*, 2016).

Figura 3-2 - Relação entre área da superfície e diâmetro da nanopartícula tendendo à faixa "ultrasmall".



Fonte: Adaptado de (ZARSCHLER; *et. al.*, 2016).

Aliás, no contexto de tamanho de partícula e área superficial, Auffan e colaboradores reportaram que há um tamanho crítico, consideravelmente menor que 100 nm, no qual essas novas propriedades tipicamente ocorrem. Por exemplo, NPs abaixo de 20 – 30 nm são caracterizadas por um excesso de energia na superfície e, portanto, são termodinamicamente instáveis. A estabilização ocorre por meio de mudanças cristalográficas como contração ou deformação da estrutura, aparecimento de defeitos, rearranjos na superfície dos átomos ou até mesmo alterações na morfologia (AUFFAN; *et. al.*, 2009).

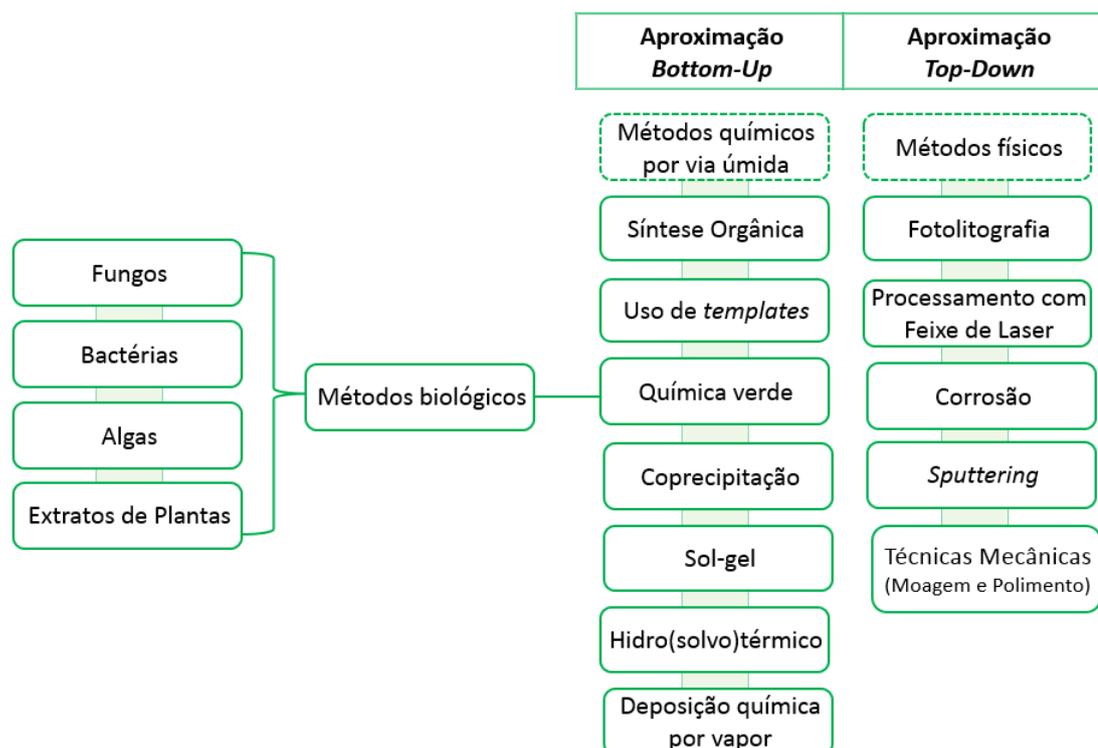
A outra razão para o surgimento de novas propriedades em nanoescala está relacionada ao comportamento quântico de confinamento de elétrons. Por exemplo, quando um elétron é armadilhado em uma região de espaço muito pequena, ele pode existir somente em um certo número de configurações. Esse fenômeno, primeiramente observado para elétrons em átomos, explica por que cada átomo emitirá somente seu espectro específico da luz. O mesmo fenômeno pode ser reproduzido através do confinamento de elétrons em pequenas caixas conhecidas como *quantum dots* ou pontos quânticos. Assim como átomos, eles têm propriedades ópticas específicas. O comportamento quântico pode gerar, além dos efeitos de quantização de energia, fenômenos de interferência e tunelamento, alterando significativamente propriedades físicas como condutividade elétrica, comprimento de onda de emissão, magnetorresistência, etc. (TEIXEIRA, 2014; TOMA, 2016).

Vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos com o objetivo de estudar o comportamento e as novas propriedades presentes em nanomateriais. Eles baseiam-se em dois tipos de aproximações: (i) de cima para baixo ("*top-down*") e (ii) de baixo para cima ("*bottom-up*"). A abordagem tradicional para a obtenção de nanomateriais é conhecida como aproximação "de cima para baixo" e consiste no decréscimo sequencial do tamanho dos objetos para a escala nanométrica, por meio de processos mecânicos e químicos. As tecnologias tradicionais incluem métodos de ablação à laser e litografia. Uma grande desvantagem desta aproximação é a presença de imperfeições na estrutura cristalina e na superfície do material, as quais podem afetar significativamente as propriedades físicas e químicas do sistema. Além disso, nanomateriais produzidos por essa abordagem são formados com baixo controle morfológico e apresentam distribuições de tamanhos de partículas relativamente amplas além de correr o risco de contaminação (MITIN et al, 2010; TEIXEIRA, 2014).

Já na abordagem "de baixo para cima", a obtenção de um material nanométrico é feita átomo a átomo, molécula a molécula, *cluster* a *cluster*. O crescimento de "baixo para cima" é conduzido pela redução da energia livre de Gibbs. Como consequência, é possível obter nanomateriais com alta pureza estrutural, diversas formas, tamanhos, composições e propriedades de superfície. Os principais métodos de síntese de nanomateriais e fabricação de nanoestruturas são baseados nesse tipo de aproximação. Métodos de síntese

como o sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotérmica, síntese via método sonoquímico, dentre outros, são exemplos que seguem o modelo de aproximação *bottom-up*. A Figura 3.3 ilustra as principais técnicas usadas nas aproximações *bottom-up* e *top-down* (MITIN *et al.*, 2010; TEIXEIRA, 2014).

Figura 3-3 - Representação esquemática da síntese de nanomateriais via aproximações *bottom-up* e *top-down* com as técnicas mais populares.



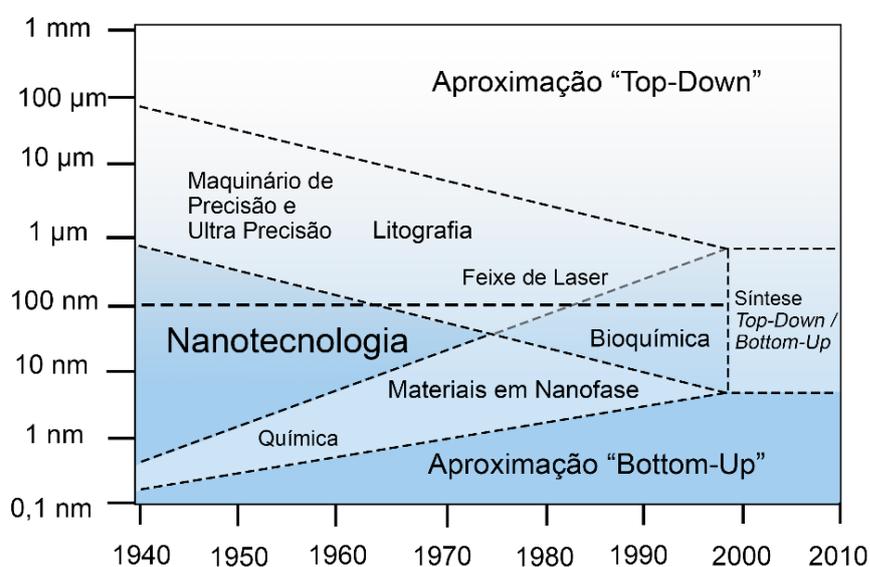
Fonte: Adaptado de (ALIOFKHAZRAEI, 2016)

A Figura 3.4 mostra que as aproximações *top-down* e *bottom-up* evoluíram separadamente ao longo das décadas, mas o objetivo era sempre o mesmo: a produção de estruturas em nanoescala. Atualmente, a comunidade científica busca desenvolver uma aproximação híbrida que tire proveito dos aspectos positivos de ambas aproximações (DALBOSCO, 2012).

Uma diferença fundamental entre nanociência e outros campos de pesquisa é sua multidisciplinariedade, apresentando aplicações variadas. Além da eletrônica, a nanotecnologia abre espaço para setores como materiais, sensores, energia e aplicações médicas. Dentre as áreas em crescimento, destaca-se a nanofotônica, cujo fundamento básico envolve a interação entre luz e matéria em escala nanométrica e pode ser dividida conceitualmente em três partes: (i) confinamento da radiação em nanoescala; (ii) confinamento da matéria em

nanoescala; (iii) fotoprocessos em nanoescala. A nanofotônica é uma fronteira emergente que oferece desafios para pesquisa básica e oportunidades para o desenvolvimento de novas tecnologias. Por exemplo, em conjunto com a nanoeletrônica, já existem no mercado componentes optoeletrônicos, como lasers de diodo, moduladores e detectores, especialmente desenvolvidos para satisfazer as necessidades das telecomunicações ópticas. (PRASAD, 2004).

Figura 3-4 - Convergência das aproximações *top-down* e *bottom-up* para a síntese de nanomateriais.



Fonte: Adaptado de (DALBOSCO, 2012).

Não menos importante, a nanociência já alcançou um ponto em que podemos começar a criar objetos híbridos na interface entre os nanomateriais e as ciências da vida. Esses objetos combinam propriedades físicas avançadas de nanomateriais (como propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas) com a notável reatividade de biomoléculas. Surge então a nanobiotecnologia. Em particular, esses nanohíbridos podem ser usados como sondas ou ferramentas de micromanipulação, que vão desde a escala molecular e celular até a escala dos organismos vivos, trazendo novos esclarecimentos sobre a organização de biomoléculas e perspectivas para diagnóstico e terapia. Há muitas aplicações da nanobiotecnologia, como *“lab-on-chip”* (LOC), sensores para diagnósticos médicos, nanofármacos, nanoimageamento, teranóstico, dentre outros (LOUTIORZ, 2016).

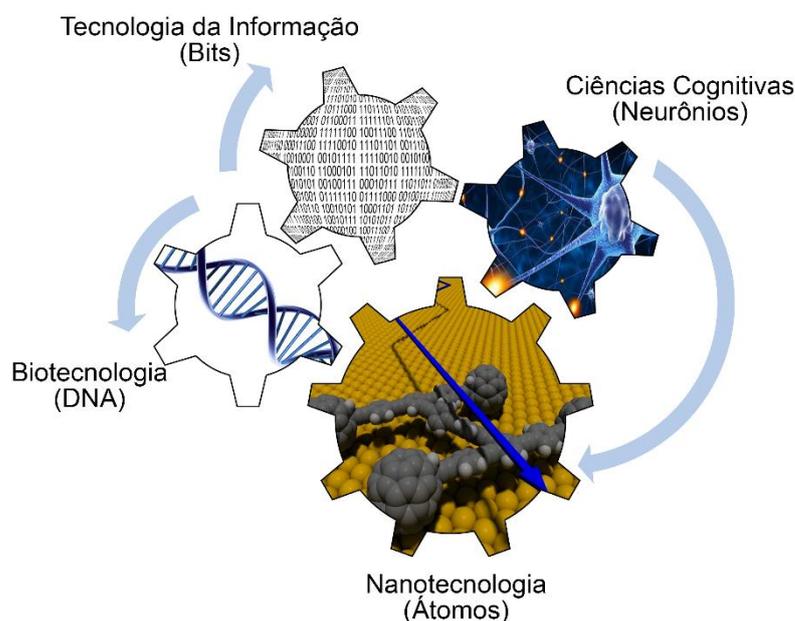
De particular interesse para a aplicação de nanopartículas em nanomedicina, destacam-se as *ultra small nanoparticles (USNPs)*, que são nanopartículas cujo tamanho do núcleo varia da ordem de 1 nm a 3 nm, sendo que a maioria dos seus átomos estão localizados na superfície. Como consequência, as USNPs preenchem a lacuna entre moléculas pequenas e NPs convencionais, não somente em termos de tamanho, mas também em termos de propriedades físico-químicas e farmacocinéticas (ZARSCHLER; *et. al.*, 2016).

No contexto da avaliação de risco e toxicidade de nanopartículas, tem-se que o aumento da reatividade influencia diretamente a relação entre propriedades interfaciais e efeitos biológicos. Fontes de reatividade podem incluir afinidade para captação de elétrons, agregação e fenômenos interfaciais tais como adsorção de poluentes ou de macromoléculas de ocorrência natural. É provável que tais fatores possam desempenhar um papel importante na toxicidade de nanopartículas por meio de mecanismos que envolvem transformação de espécies químicas, produção de espécies reativas de oxigênio e liberação de espécies tóxicas em solução (AUFFAN; *et. al.*, 2009).

Inspirado nos sistemas biológicos, já é possível gerar dispositivos funcionais com moléculas. A polêmica proposta da máquina de criação foi introduzida por Eric Drexler popularizando o conceito de nanotecnologia em seu livro *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, publicado em 1986. Atualmente, os conceitos de automontagem e química supramolecular ampliam a possibilidade de sistemas inspirados na biologia, mesmo que sejam voltados para outras aplicações (DREXLER, 1986; LOUTIORZ 2016; TOMA, 2016).

Além disso, a nanotecnologia desempenha um papel importante no conceito de **convergência tecnológica**, com a proposta da ação sinérgica entre nanotecnologia, biotecnologia, tecnologia da informação e ciências cognitivas (neurociência) (Figura 3.5). A convergência baseia-se na manipulação da matéria em nanoescala e na integração tecnológica dessa escala. A nanotecnologia seria então a pré-condição ou a condição precursora para que o resto da sinergia aconteça. Os possíveis campos de aplicação estendem-se, por exemplo, para as áreas de robótica e dispositivos inteligentes, expansão da cognição humana e comunicação, unificação de ciência e educação e já tem aplicações concretas nas áreas de diagnóstico e terapia (ROCO; BAINBRIDGE, 2003).

Figura 3-5 - As quatro áreas centrais da nova convergência.



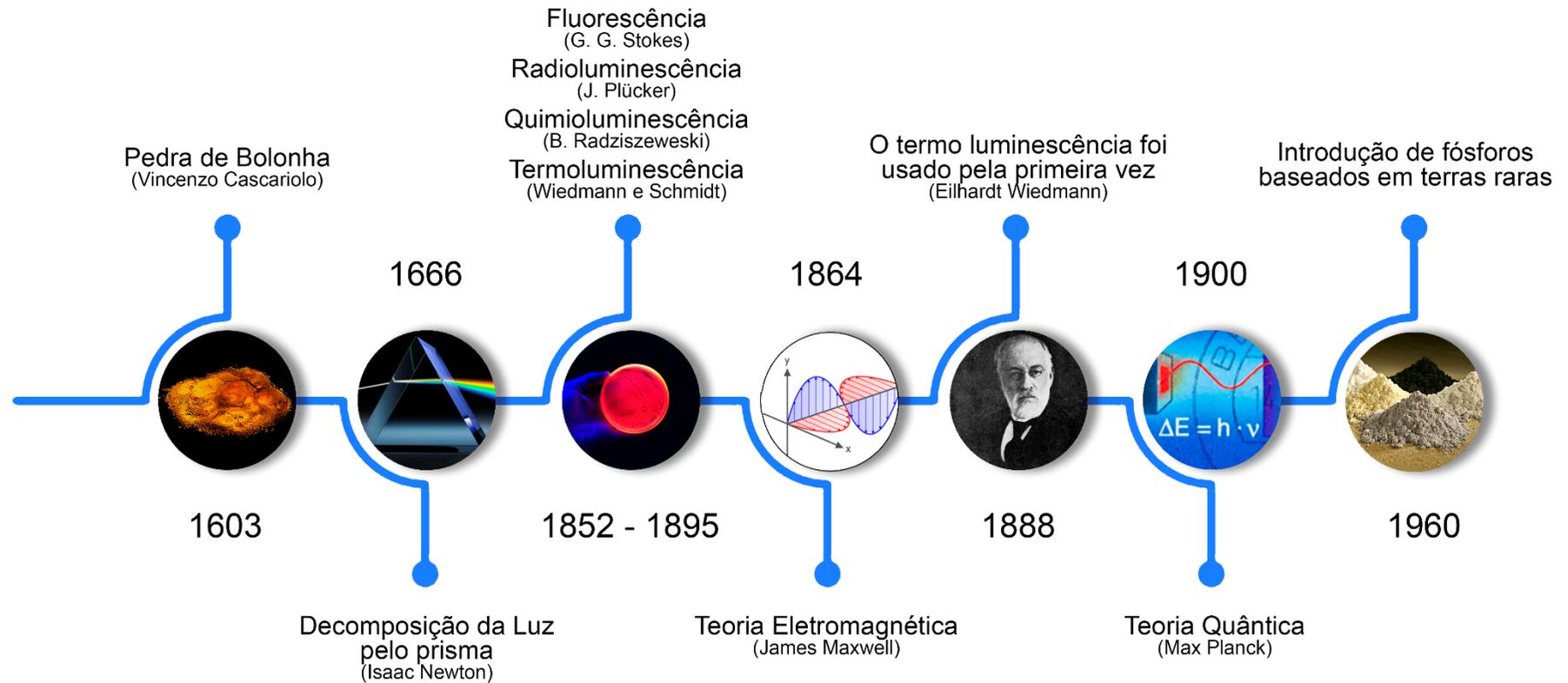
Fonte: A autora.

3.2 Materiais Luminescentes

Os fenômenos luminescentes têm fascinado a humanidade desde seus primórdios. A luz da aurora boreal, dos vaga-lumes, da água viva e de fungos são exemplos de luminescência natural. Um clássico que narra histórias interessantes, que vão desde culturas antigas a tempos modernos, é descrito por E. Newton Harvey em seu livro *"A History of Luminescence: from the earliest times until 1900"* (HARVEY, 1957).

Em latim, *"lumen"* significa "luz" e materiais que exibem esse fenômeno são conhecidos como "materiais luminescentes" ou "fósforos" (portadores de luz, em grego). O primeiro fósforo artificial descrito na literatura ocidental data de 1603, quando o italiano Vincenzo Cascariolo preparou a pedra de Bolonha a partir da calcinação de um mineral do Monte Paderno. Esse material foi posteriormente identificado como $\text{BaS}:\text{Cu}^+$, preparado a partir da redução do BaSO_4 . Ao longo dos séculos seguintes, diversos materiais luminescentes foram descobertos. Dentre eles, destaca-se o sulfeto de zinco (ZnS), comercializado durante boa parte do século XX. A Figura 3.6 ilustra os principais eventos da história da luminescência no ocidente, a partir do século XVII (HARVEY, 1957; LASTUSAARI; *et.al.*, 2012).

Figura 3-6 - Linha do tempo com principais eventos da história da luminescência a partir da descoberta da pedra de Bolonha.



Fonte: (A autora; HARVEY, 1957)

O termo “*luminecenz*” ou luminescência foi introduzido pelo físico alemão Eilhardt Wiedemann, em 1888, para descrever “todos os fenômenos da luz que não são condicionados unicamente pelo aumento da temperatura”. Por “aumento da temperatura” Wiedemann referia-se ao processo de incandescência ou “luz quente”, regido pela Lei de Wien, em contraste ao fenômeno de luminescência ou “luz fria”. Atualmente, a IUPAC define luminescência como “emissão espontânea de radiação eletromagnética por uma espécie eletronicamente excitada que não está em equilíbrio térmico com seu ambiente”. A emissão da radiação eletromagnética pode ocorrer na faixa compreendida desde o ultravioleta ao infravermelho do espectro eletromagnético (HARVEY, 1957).

Existem vários tipos de luminescência e esses dependem do modo de excitação: (i) fotoluminescência (absorção de fótons); (ii) radioluminescência (radiação ionizante, raios-X, α , β , ou γ); (iii) catodoluminescência (raios catódicos - feixes de elétrons); (iv) eletroluminescência (campo elétrico); (v) termoluminescência (aquecimento após armazenamento prévio de energia); (vi) quimioluminescência (processo químico); (vii) bioluminescência (processo bioquímico); (viii) triboluminescência (forças de atrito e eletrostática) e (ix) sonoluminescência (ultra-som) (BRITO; *et. al.*, 2009; LAKOWICZ, 2006).

A espectroscopia de luminescência mede os níveis de energia de centros luminescentes. Um centro luminescente possui vários reservatórios distintos de níveis de energia, incluindo processos eletrônicos, vibracionais, rotacionais e aqueles associados aos spins eletrônicos e nucleares. Em um material luminescente, os níveis de energia de interesse são aqueles associados às transições eletrônicas e vibracionais (GAFT, REISFELD, PANCZER, 2005; LAKOWICZ, 2006).

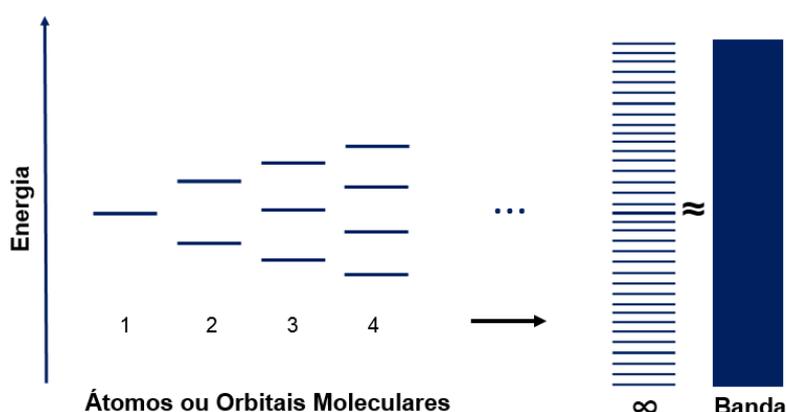
Materiais luminescentes inorgânicos são constituídos de semicondutores ou isolantes intencionalmente dopados com íons ativadores. Exemplos de ativadores incluem pares doador-aceptor, grupos aniônicos auto ativos, defeitos, íons de metais de transição e íons terra rara. Até a matriz hospedeira com um *band gap* na região do visível pode emitir luz. De maneira geral, a emissão característica de um material luminescente é observada devido às transições geradas por defeitos intrínsecos da matriz ou transições eletrônicas do íon dopante (LAKOWICZ, 2006; RONDA, 2008; PEDROSO, 2017).

3.3 Materiais Semicondutores

A estrutura eletrônica dos sólidos é um assunto complexo e envolve uma linguagem própria, baseada na aplicação das teorias quânticas para a distribuição espacial dos átomos no cristal. As considerações espaciais derivam da cristalografia, utilizando o espaço recíproco para descrever os planos atômicos. Uma teoria particularmente útil para a compreensão das propriedades eletrônicas em sólidos chama-se Teoria de Bandas e descreve o movimento dos elétrons por meio de funções de onda que envolvem os orbitais atômicos no retículo cristalino (TOMA, 2016).

Uma abordagem didática, e mais usada na química, faz uso da Teoria dos Orbitais Moleculares. No estado sólido, as funções de onda podem ser descritas pela combinação de n orbitais atômicos de A e B, levando genericamente a orbitais moleculares ligantes e antiligantes. A Figura 3.7 mostra que quando o número de níveis de energia tende ao infinito, observa-se a formação de um quase contínuo de níveis que é aproximado a um contínuo, constituindo um modelo de banda. O orbital ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital vazio de menor energia (LUMO) podem ser associados às bandas de valência (BV) e de condução (BC), respectivamente (CALLISTER, 2007; TEIXEIRA, 2014; TOMA, 2016; BERGMAN; McHALE, 2011).

Figura 3-7 - Representação esquemática do enfileiramento crescente de átomos com a combinação linear de seus orbitais atômicos para a formação de orbitais moleculares.

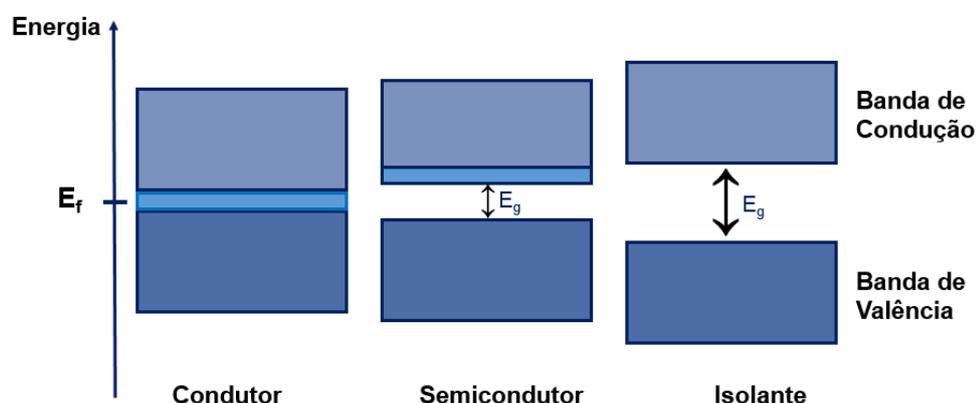


Fonte: Adaptado de (BACCARO; GUTZ, 2018)

Entre a BV e BC há uma região proibida, chamada de *band gap*, cuja separação em energia é denominada E_g . É importante lembrar que, quanto maior

o *band gap*, maior a quantidade de energia necessária para levar um elétron da BV para a BC, como ilustrado na Figura 3.8. O valor do *band gap* é estabelecido pela distância entre o topo da banda de valência e a base da banda de condução e pode ser determinado experimentalmente de diversas maneiras, como, por exemplo, através de espectros de absorção, excitação ou reflectância difusa. Através do valor do *band gap*, pode-se classificar o material em condutor, semiconductor ou isolante (CALLISTER, 2007; PEDROSO, 2017).

Figura 3-8 - Representação esquemática de diagramas de bandas típicos para condutores, semicondutores e isolantes.



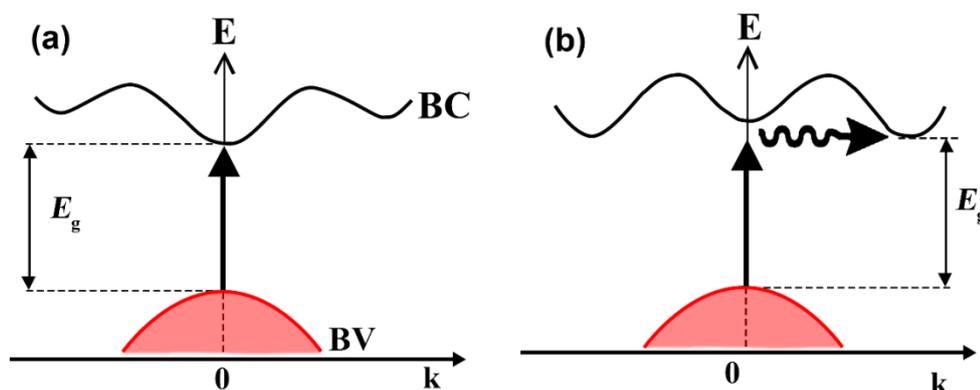
Fonte: Adaptado de (PAGANINI, 2012).

A estrutura de bandas de um sólido cristalino é representada pelos valores possíveis de energia para os elétrons, em função do vetor de onda k dos elétrons mapeados na zona de Brillouin. A zona de Brillouin é definida com uma célula de Wigner-Seitz na rede recíproca. A rede recíproca pode ser definida como o conjunto de todos os vetores de onda k que produzem ondas planas, com a periodicidade da rede cristalina. A célula de Wigner-Seitz é a região do espaço na rede cristalina que é mais próxima que dos demais pontos da rede (TEIXEIRA, 2014).

A Figura 3.9 mostra o diagrama $E-k$ do sólido com *gap* direto e indireto. Os diagramas diferem nas posições relativas do topo da BV e da base da BC na zona de Brillouin. Em um material com *gap* direto, ambas posições ocorrem no centro da zona Γ onde $k = 0$. Já para um material com *gap* indireto, a base da banda de condução não está localizada em $k = 0$, mas em algum outro valor de k , que usualmente é a borda da zona de Brillouin ou próximo a ela. É importante

notar que a natureza do *gap* do material influencia diretamente as propriedades ópticas de um sólido, através dos processos de transição interbanda (FOX, 2003; TEIXEIRA, 2014; TOMA, 2016).

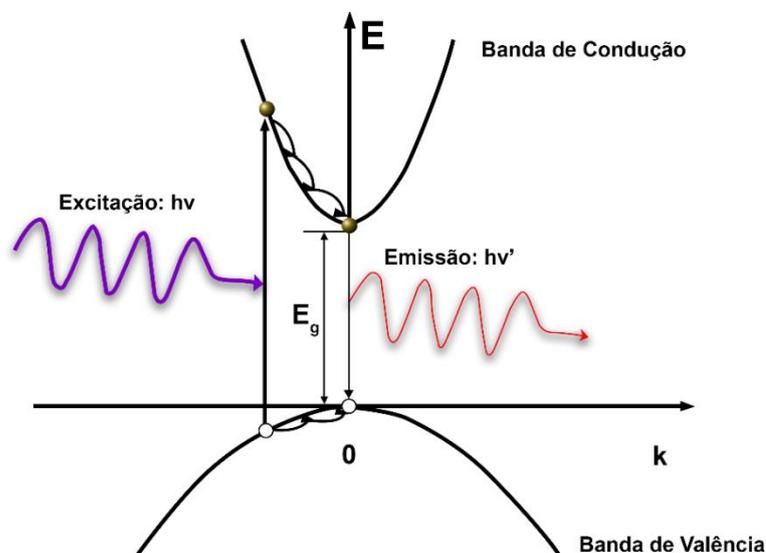
Figura 3-9 - Ilustração do processo de absorção interbanda bandas de valência e condução em condutores, semicondutores e isolantes em materiais com *gap* (a) direto e (b) indireto.



Fonte: Adaptado de (FOX, 2003)

O processo oposto de absorção interbanda é chamado de luminescência interbanda, no qual os elétrons decaem do estado excitado emitindo fótons. A Figura 3.10 ilustra o processo de excitação e emissão de um material com *gap* direto. Nesta transição, o vetor de onda do elétron não sofrerá grandes variações, já que o topo da BV e a base da BC tem o mesmo valor de k. O processo de luminescência acontece quando um fóton é absorvido e um elétron é elevado a níveis mais altos da BC. Esse elétron sofrerá transições em cascata e relaxará rapidamente (na ordem de $\sim 10^{-13}$ s) a estados mais baixos da BC através da emissão de fônons. Ao mesmo tempo, o buraco alcançará o topo da BV. Nesta configuração, o par elétron-buraco poderá se recombinar de forma radiativa, através da emissão de fótons em processos de decaimento da ordem de nanossegundos (FOX, 2003; TEIXEIRA, 2014).

Figura 3-10 - Ilustração do processo de transição interbanda em materiais com band gap direto.



Fonte: Adaptado de (FOX, 2003).

Em materiais com *gap* indireto, há mudanças significativas no vetor de onda dos elétrons, devido à absorção ou emissão de fônons. Este tipo de transição é menos provável e os tempos de decaimento são muito longos quando comparados às transições diretas (TEIXEIRA, 2014).

Vale ressaltar também que a separação energética entre as bandas de um semiconductor implica na dependência da condutividade em relação à temperatura. Sabe-se que a concentração de elétrons e buracos aumenta com a temperatura, já que há mais energia térmica disponível para excitar os elétrons da BV para a BC. Pode-se dizer então que o aumento da temperatura provoca uma redistribuição estatística de ocupação das bandas, expressa pela equação de Fermi-Dirac (CALLISTER, 2007; TOMA, 2016).

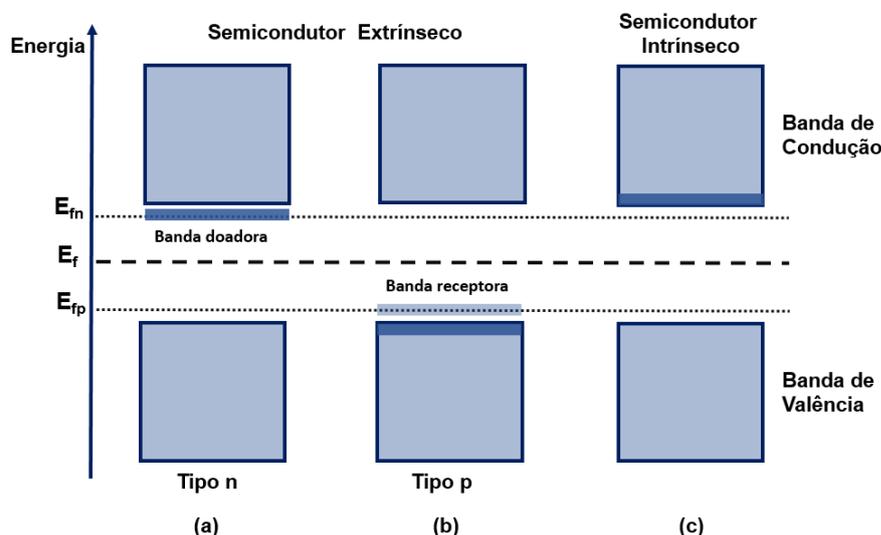
Os semicondutores intrínsecos possuem uma separação energética de bandas tão pequena, que a energia térmica já é suficiente para que alguns elétrons passem da BV para a BC, provocando assim a produção de buracos positivos (ausência de elétrons na banda de valência). Essa classe de semicondutores apresenta um comportamento elétrico baseado na estrutura eletrônica inerente ao material puro (CALLISTER, 2007; PAGANINI 2012).

Entretanto, as propriedades elétricas de semicondutores são extremamente sensíveis à presença de concentrações mínimas de impurezas, que introduzem elétrons ou buracos em excesso no material. Por exemplo, uma

concentração de impureza de um átomo na ordem de 10^{12} já é suficiente para tornar o silício extrínseco à temperatura ambiente. Sendo assim, praticamente todos os semicondutores comerciais são definidos semicondutores extrínsecos e são substâncias semicondutoras devido à presença de impurezas adicionadas intencionalmente (CALLISTER, 2007; PAGANINI, 2012).

Deste modo, formam-se semicondutores extrínsecos do tipo n , que são sólidos dopados com átomos que fornecem elétrons para a banda de condução e do tipo p , que são sólidos dopados com átomos que fornecem elétrons para a banda de valência. A Figura 3.11 ilustra um diagrama de bandas para semicondutores do tipo n e do tipo p , em comparação a um semicondutor intrínseco, onde E_{fn} , E_{fp} e E_f representam, respectivamente, os níveis de Fermi do semicondutor do tipo n , do tipo p e do semicondutor intrínseco. O sombreado azul escuro aponta a presença de níveis acessíveis para o transporte de carga. (CALLISTER, 2007; PAGANINI, 2012).

Figura 3-11 - Representação esquemática de um diagrama de bandas para semicondutores extrínsecos (a) do tipo n e (b) do tipo p em comparação a um semicondutor intrínseco (c).



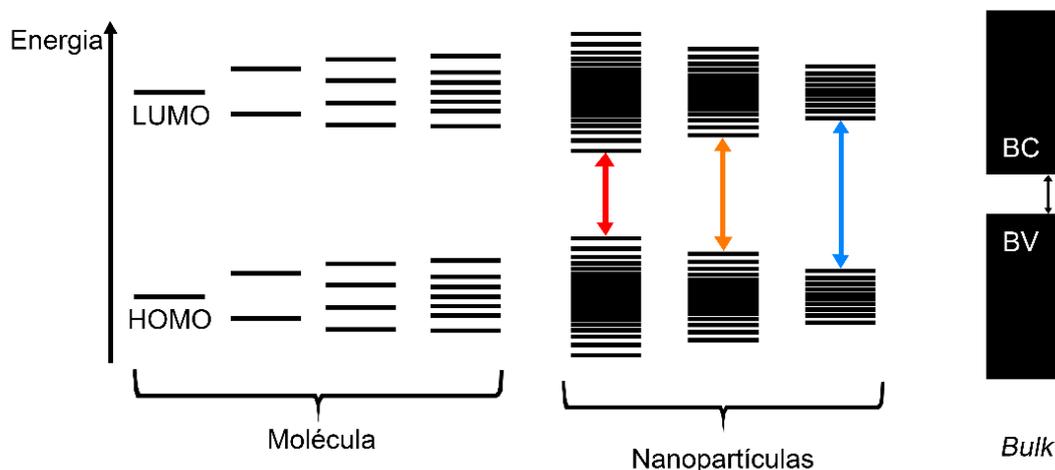
Fonte: Adaptado de (BACCARO; GUTZ, 2018).

Em materiais semicondutores cristalinos, as propriedades dependem da estrutura cristalina, já que os elétrons possuem comprimentos de onda da mesma ordem que as distâncias interatômicas, e por isso seu comportamento é afetado drasticamente pela periodicidade dos átomos do material. Devido a esse fato, a estrutura de bandas e as transições ópticas associadas em materiais

nanoestruturados pode ser significativamente diferente daquela observada em materiais *bulk*, já que em nanomateriais não há sistemas de rede cristalina com periodicidade infinita, invalidando a suposição do Teorema de Bloch. Ademais, nanomateriais são caracterizados pela alta área superficial em relação ao volume, levando com frequência os estados eletrônicos induzidos por defeitos para regiões próximas as bordas da banda (LI; *et. al*, 2012; BAUTISTA, 2013).

Nanopartículas muito pequenas podem ser vistas como moléculas gigantes ou clusters, contendo de algumas dezenas a milhares de átomos e orbitais atômicos (aproximação *bottom-up*) Ou ainda, como pequenos cristais separados do bulk (aproximação *top-down*). A classe de nanopartículas tendendo a diâmetros da ordem de algumas unidades de nanômetro (<6 nm) é chamada de *quantum dots* (QD). Sua estrutura eletrônica pode ser caracterizada pela elevada densidade de estados no centro da banda e pela formação de níveis discretos nas bordas, como ilustrado na Figura 3.12 (BACCARO; GUTZ, 2018).

Figura 3-12 - Organização dos níveis de energia ou orbitais moleculares partindo de uma molécula diatômica ao bulk.



Fonte: Adaptado de (BACCARO; GUTZ, 2018).

3.3.1 Matriz e propriedades semicondutoras

O SnO₂ é um semicondutor do tipo-n, ou seja, seus portadores de carga são em sua maioria partículas negativas, sendo que a condutividade do SnO₂ ocorre devido à presença de vacâncias de oxigênio e de Sn intersticial. O

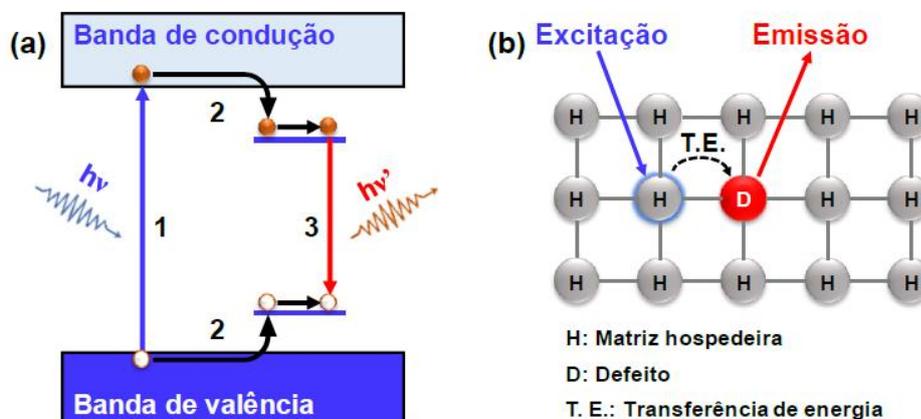
band gap no SnO_2 é cerca de $E_g \sim 3,5 - 3,7$ eV e o nível de doadores se encontra a $0,14 - 0,30$ eV. Já o TiO_2 é transparente à luz visível e possui *band gap* de ~ 3 eV, necessitando de luz ultravioleta para gerar pares de elétrons-buracos. A forma cristalina anatase é um semicondutor do tipo *n* enquanto que a forma rutilo é um semicondutor do tipo *p* (PAGANINI, 2012; SCHELL, 2015).

A eficiência fotocatalítica de materiais semicondutores pode ser potencializada quando se acoplam dois semicondutores que possuam condução apropriada e potenciais bandas de valência. Entre os acoplamentos de semicondutores, o TiO_2 com o SnO_2 é o mais estudado. Nesse acoplamento, a banda de condução do SnO_2 , que é $\sim 0,5$ V mais positiva que a do TiO_2 , atua como um dissipador de elétrons fotogerados. Uma vez que buracos fotogerados movem-se na direção oposta, eles acumulam-se na banda de valência do TiO_2 , aumentando a eficiência de separação de cargas (PAGANINI, 2012).

3.3.2 Mecanismos de fotoluminescência

Em materiais que apresentam emissões por defeitos intrínsecos, o fenômeno da luminescência ocorre nas seguintes etapas: 1) Absorção de energia capaz de promover um elétron da BV para a BC da matriz; 2) Decaimento do elétron para níveis de defeitos próximos a base de BC e promoção do buraco para níveis de defeitos próximos ao topo da BV; 3) Recombinação de elétrons e buracos. A luminescência de recombinação resulta em um tempo de vida longo (μs ou ms) e inclui os processos de ionização, migração e recombinação, podendo render uma emissão radiativa no visível. A Figura 3.13 ilustra a transferência de energia da matriz hospedeira (H) para os defeitos intrínsecos da matriz hospedeira (D) (ZHANG, 2012, PEDROSO 2017).

Figura 3-13 - Esquema do mecanismo da luminescência de defeitos intrínsecos: (a) (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) decaimento do elétron e promoção do buraco para defeitos; (3) recombinação e emissão do material luminescente. (b) Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão de defeitos



Fonte: (PEDROSO, 2017)

Para a maioria dos semicondutores, a luminescência normalmente é resultante da excitação banda à banda entre estados de impureza dentro do *band gap*. Apesar da fotoluminescência ainda não ser completamente entendida em materiais relacionados a defeitos, há evidências que a emissão venha de defeitos especiais. Tipicamente, os defeitos nesses tipos de materiais contém vacâncias, impurezas, impurezas de radical, pares doadores-aceptores, os quais podem fornecer um desbalanceamento de cargas nesses sítios de defeitos. O desbalanceamento de cargas pode ser corrigido pela formação de elétrons e buracos ou dar origem a estados de impureza dentro do *band gap* (ZHANG, 2012).

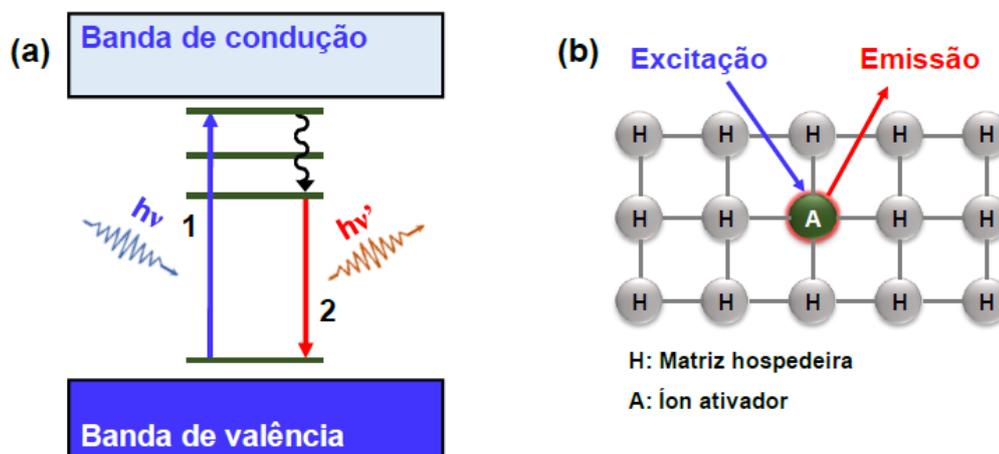
As vacâncias de oxigênio são conhecidas por ser um dos defeitos mais comuns em óxidos e usualmente agem como centros radiativos em processos de luminescência. Assim como os processos de tratamento térmico podem causar uma recuperação dos defeitos estruturais e eliminar eficientemente os centros de combinação não radiativos, a vacância de oxigênio relacionada à fotoluminescência é fortemente dependente da temperatura e do tempo de calcinação (ZHANG, 2012).

Para materiais que apresentam emissões oriundas das transições eletrônicas do íon dopante, o mecanismo de luminescência pode ocorrer de três formas: (1) envolvendo apenas o íon ativador; (2) o íon sensibilizador e o íon

ativador; (3) a matriz hospedeira e o íon ativador (GAFT; REISFELD; PANCZER, 2005).

O mecanismo de emissão de materiais dopados envolvendo apenas o íon ativador envolve as seguintes etapas: 1) o elétron do ativador é excitado do estado fundamental para um nível de maior energia; 2) Após a excitação, o núcleo ajusta suas posições para a nova situação de estado excitado, de maneira que as distâncias inter-atômicas se equalizam às distâncias de equilíbrio pertencentes ao estado excitado (processo de relaxação); 3) Parte da energia absorvida é perdida para a matriz na forma de calor e o elétron decai para um estado de menor energia. O elétron, então, volta para o estado fundamental emitindo energia na forma de luz. A Figura 3.14 ilustra a absorção e emissão do íon ativador (A) na matriz hospedeira (H). (GAFT; REISFELD; PANCZER, 2005; PAGANINI, 2012; PEDROSO, 2017).

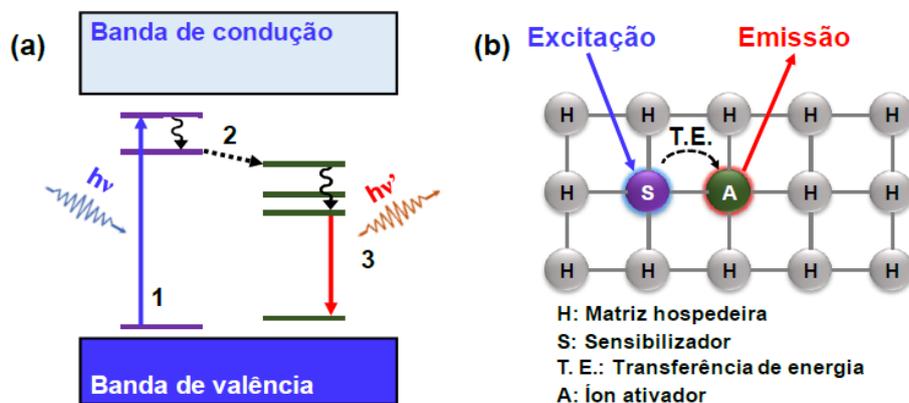
Figura 3-14 - Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (a) (1) absorção de energia pelo íon ativador; (2) decaimento radiativo e emissão. (b) Excitação do íon ativador e emissão.



Fonte: (PEDROSO, 2017)

No caso do mecanismo envolvendo a matriz dopada com um íon ativador e um íon sensibilizador ocorre: 1) a excitação do íon sensibilizador, 2) a transferência de energia do íon sensibilizador para o íon ativador que então é promovido para um estado excitado e 3) decaimento radiativo do íon ativador. A Figura 3.15 ilustra a absorção de energia do íon sensibilizador (s), transferência de energia (T.E) e emissão do íon ativador (A).

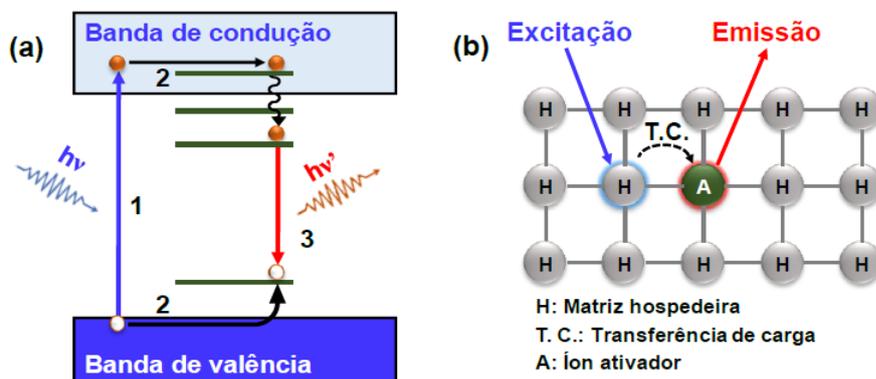
Figura 3-15 - Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores: (a) (1) absorção de energia pelo íon sensibilizador; (2) transferência de energia para o íon ativador; (3) decaimento radiativo gerando emissão. (b) Excitação do íon sensibilizador, transferência de energia e emissão do íon ativador.



Fonte: (PEDROSO, 2017)

Entretanto, o íon sensibilizador pode ser a própria matriz hospedeira. O mecanismo envolvendo a matriz e o íon ativador ocorre devido: 1) excitação da matriz gerando um par elétron-buraco, 2) transferência do elétron e do buraco para o íon ativador e 3) recombinação gerando emissão radiativa. Alternativamente, pode haver a possibilidade de: 1) excitação da matriz; 2) decaimento não radiativo e transferência de energia para o íon ativador; 3) excitação do íon ativador; 4) decaimento para estados de menor energia com emissão da radiação. A Figura 3.16 ilustra a absorção da matriz hospedeira (H), transferência de carga (T.C) e emissão do íon ativador (A).

Figura 3-16 - Esquema do mecanismo da luminescência de íons ativadores:(a) (1) absorção de energia pela matriz hospedeira; (2) transferência de carga para o íon ativador; (3) decaimento radiativo e emissão. (b) Excitação da matriz hospedeira, transferência de energia e emissão do íon ativador.



Fonte: (PEDROSO, 2017)

3.3.3 Defeitos em Sólidos

Em um cristal perfeito, todos os átomos estão em repouso em suas posições específicas na rede. Não há espaços vazios ou elementos fora de posição que comprometam a perfeição da estrutura cristalina. Um cristal perfeito só pode existir a 0 K; para qualquer temperatura acima do zero absoluto, a probabilidade de existir algum defeito na rede é termodinamicamente favorável e assegurada pela Segunda Lei da Termodinâmica (CALLISTER, 2007).

Deve-se ressaltar que as propriedades de alguns materiais são profundamente influenciadas pela presença de imperfeições, e nem sempre o efeito é adverso. Por exemplo, as propriedades estruturais, óticas e magnéticas de materiais luminescentes dopados com íons ativadores podem ser customizadas através da introdução de quantidades controladas de defeitos. Logo, é importante ter um conhecimento sobre os tipos de imperfeições existentes e os papéis que elas desempenham no comportamento dos materiais (CALLISTER, 2007; RODRIGUES, 2012).

Por “defeito cristalino” entende-se uma irregularidade de rede em uma ou mais das suas dimensões na ordem de diâmetro atômico. Os defeitos podem ser classificados como: i) adimensionais, ou defeitos pontuais, que ocorrem na forma de vacâncias, átomos intersticiais e impurezas; ii) unidimensionais, ou defeitos de linha, chamados de discordâncias; iii) bidimensionais ou defeitos planares, como os contornos de grão; iv) tridimensionais ou defeitos volumétricos, como poros e trincas (CALLISTER, 2007).

Neste trabalho serão explorados apenas os defeitos pontuais e os eletrônicos (buracos e elétrons) e a notação usada para defeitos será a de Kröger-Vink. Considerando uma rede cristalina composta por cátions e ânions, chama-se de sítio a posição ocupada por esses íons. Define-se a notação E_S^C onde:

- E corresponde à espécie que pode ser um átomo, uma vacância (V), um elétron (e) ou um buraco (h). Por vacância entende-se um sítio vazio que era originalmente preenchido com algum átomo. O buraco é a ausência de um elétron, gerando uma carga positiva.
- S indica o sítio ocupado pela espécie. Na ocupação intersticial, utiliza-se o símbolo i.

- C corresponde à carga da espécie relativa ao sítio original. Para indicar a carga relativa zero, utiliza-se uma cruz (x), para indicar uma carga relativa positiva utiliza-se um ponto (•) e para carga negativa utiliza-se um apóstrofo(').

O mais simples dos defeitos pontuais é uma vacância, que consiste de um sítio vazio que era originalmente preenchido por algum átomo. Todos os sólidos cristalinos contêm vacâncias e, de fato, não é possível criar um material que esteja livre desses defeitos. A necessidade da existência de vacâncias é explicada utilizando-se os princípios da Termodinâmica. Em essência, a presença de vacâncias aumenta a entropia configuracional do sólido e, portanto, diminui a energia livre total do sistema (CALLISTER, 2007).

Em um cristal, podem existir tanto defeitos intrínsecos quanto defeitos extrínsecos. Os defeitos intrínsecos são aqueles que já existem nos materiais "puros", sem a presença de elementos externos. São defeitos formados por processos termodinamicamente ativados e podem ser do tipo Frenkel e Schottky. O defeito Frenkel envolve um par constituído por uma vacância de cátion e um cátion intersticial. Ele pode ser considerado como um cátion que deixa sua posição regular na rede cristalina e se move para um sítio intersticial. Não existe alteração de carga, pois o cátion mantém a mesma carga positiva como um íon intersticial. As mesmas considerações de defeito Frenkel valem considerando-se um ânion que passa para a posição intersticial (CARTER, NORTON; 2007).

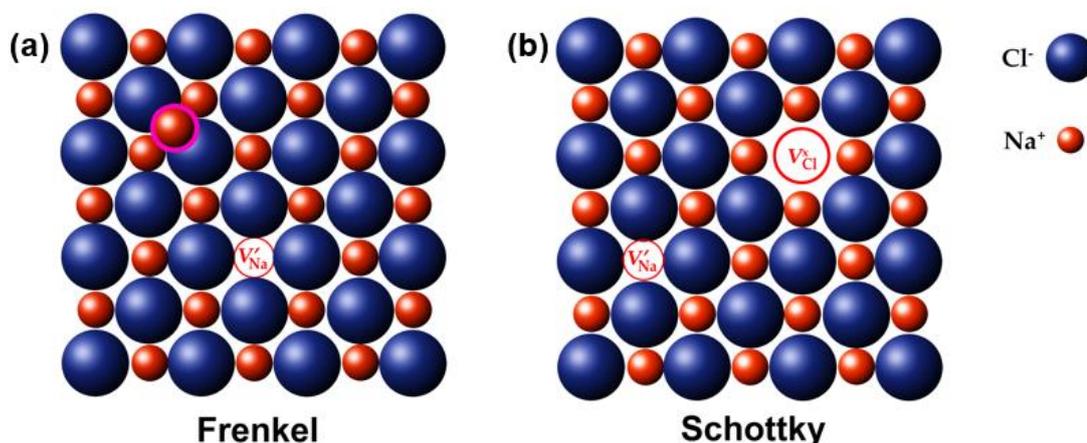
Os defeitos tipo Frenkel são tipicamente formados em estruturas mais abertas, com baixos números de coordenação, onde há disparidades entre os tamanhos de cátions e ânions, sendo que geralmente a substituição é feita no íon menor. Por exemplo, no Al_2O_3 , espera-se formar um defeito Frenkel catiônico, já que nesse caso o cátion é menor que o ânion. Já em óxidos como UO_2 , CeO_2 e ThO_2 , é mais provável que ocorra a formação de defeitos Frenkel aniônicos, já que nesse caso, todos os óxidos possuem o cátion maior que o ânion (CARTER, NORTON; 2007).

Nos defeitos Schottky há a formação de um par de vacâncias, catiônica e aniônica e pode-se considerar que o defeito tenha sido criado através da remoção de um cátion e um ânion da rede cristalina, que se deslocam para a superfície externa do cristal. O número de vacâncias de cátions e ânions formados depende da estequiometria do composto, a fim de que seja mantida a

eletroneutralidade do sistema. Os defeitos de Schottky são formados em estruturas cristalinas fechadas, como cúbica de face centrada ou hexagonal, que possuem altos números de coordenação, tais como haletos de metais alcalinos, óxidos do tipo MO e Al_2O_3 , desde que tais estruturas não acomodem facilmente íons intersticiais (CARTER, NORTON; 2007).

A Figura 3.17 mostra um exemplo de defeitos Frenkel e Schottky na rede de NaCl. A formação de um íon Na^+ intersticial (Na_i) pode ser um possível defeito Frenkel formado no cristal. Nesse caso, há a formação de uma vacância de Na^+ com carga relativa negativa (V'_{Na}), já que o sítio possuía, originalmente, carga positiva. Já o par de defeitos Schottky formados nesse cristal contém uma vacância de Na^+ carga relativa negativa (V'_{Na}) e uma vacância de Cl^- com carga relativa positiva (V^*_{Cl}).

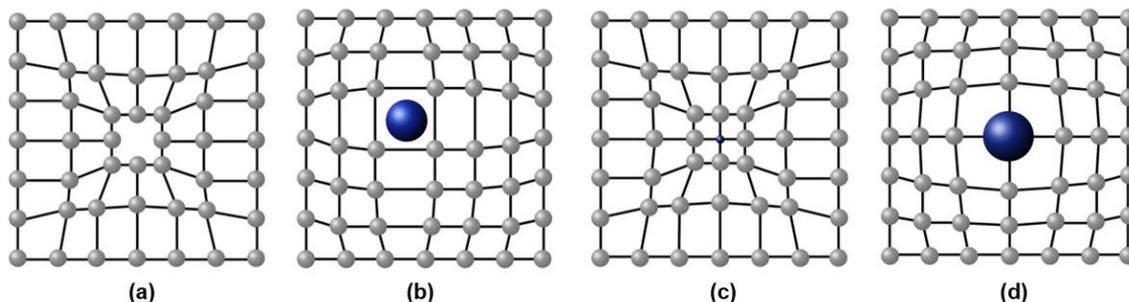
Figura 3-17 - Ilustração dos defeitos de Frenkel (a) e Schottky (b) na rede cristalina do NaCl.



Fonte: Adaptado de (PEDROSO, 2017).

Os defeitos pontuais extrínsecos, representados na Figura 3.18, são classificados em intersticiais e substitucionais e ocorrem com a adição de átomos estranhos (impurezas, dopantes ou solutos) à estrutura cristalina (solvente ou matriz hospedeira). Nesse caso, há a formação de uma solução sólida, a qual é homogênea em termos de composição e tem os átomos de impurezas distribuídos aleatoriamente na rede cristalina (CALLISTER, 2007; CARTER, NORTON, 2007).

Figura 3-18 - Exemplos de defeitos pontuais: (a) vacância; (b) átomo intersticial; (c) átomo substitucional pequeno; (d) átomo substitucional grande



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2007).

Numa **solução sólida substitucional**, os átomos do soluto substituem os átomos da matriz hospedeira. Existem várias características que determinam o quanto um soluto se dissolve no solvente e elas são regidas pela regra de Vegard:

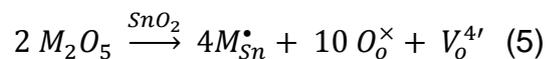
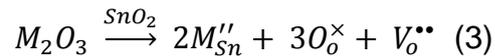
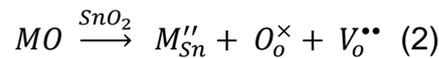
- i) **Fator de raio iônico:** a diferença entre os raios iônicos dos íons dopantes e substituídos devem ser menor que 15%;
- ii) **Estado de oxidação:** preferencialmente, os íons devem possuir a mesma valência ou o soluto deve apresentar menor estado de oxidação;
- iii) **Estrutura cristalina:** as estruturas cristalinas do soluto e do solvente devem ser preferencialmente similares.
- iv) **Eletronegatividade:** preferencialmente, devem ser as mais próximas possíveis.

Quando os íons dopantes possuem a mesma valência dos íons substituídos, os únicos defeitos formados são devido às substituições. Por exemplo, a dopagem do NaCl com LiF gera dois defeitos: um íon Li^+ no sítio de Na^+ com carga relativa nula ($\text{Li}_{\text{Na}}^{\times}$) e um íon F^- no sítio de Cl^- com carga relativa nula ($\text{F}_{\text{Cl}}^{\times}$).



Entretanto, quando a regra de Vegard não é seguida, a substituição é limitada e outros fatores devem ser considerados no sistema. No caso de dopantes com raio iônico muito diferente, pode ocorrer uma segregação de fases

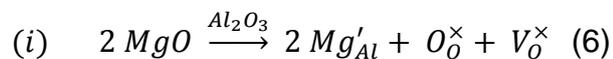
no material. Além disso, quando há diferença nas valências dos íons dopantes e substituídos, é necessário que haja uma compensação de carga para manter a neutralidade do sistema. Como exemplo, vamos considerar o SnO_2 como solvente e os óxidos genéricos MO , M_2O_3 , MO_2 e M_2O_5 como solutos (CALLISTER, 2007; CARTER, NORTON, 2007).



Numa solução sólida intersticial, os átomos do soluto preenchem os interstícios existentes entre os átomos hospedeiros. O diâmetro de uma impureza intersticial deve ser relativamente menor que o diâmetro dos átomos hospedeiros e a concentração máxima de átomos de impureza deve ser inferior a 10%. A formação da solução sólida intersticial pode ser entendida como um defeito tipo Frenkel, porém com um íon da rede hospedeira sendo substituído por um íon estranho à rede. Considere a incorporação da magnésia MgO na alumina (Al_2O_3) assumindo duas hipóteses:

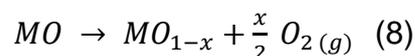
(i) Os íons Mg^{2+} substituem o íon Al^{3+} (solução sólida substitucional)

(ii) Os íons Mg^{2+} assumem posições intersticiais (solução sólida intersticial) na rede cristalina da alumina.

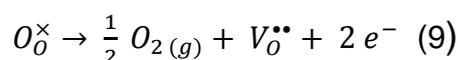


Os defeitos pontuais também podem ocorrer em sólidos iônicos onde o íon apresenta dois ou mais estados de oxidação. Neste caso, os sólidos são denominados não-estequiométricos. Um óxido MO não estequiométrico pode ser deficiente em metal ou deficiente em oxigênio. Dentre os representantes de óxidos deficientes em oxigênio está o SnO_2 , sendo que a presença de Sn^{2+} perturba a eletroneutralidade do sistema, através da criação de uma deficiência em carga positiva (ou excesso em carga negativa). Tal excesso é compensado

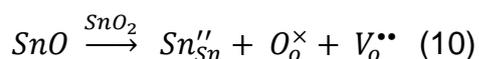
pela formação de uma vacância de oxigênio para cada íon Sn^{2+} formado. A fórmula química da cassiterita não estequiométrica pode ser escrita como SnO_{2-x} ou $\text{Sn}_{1-x}^{\text{IV}}\text{Sn}_x^{\text{II}}\text{O}_{2-x}$. Para um óxido não estequiométrico deficiente em oxigênio, a reação pode ser escrita como:



A vacância de oxigênio é formada pela transferência de um átomo de oxigênio de um sítio regular da rede cristalina para o estado gasoso:



A não-estequiometria do SnO_2 pode ser representada como uma solução sólida substitucional, onde o SnO atua como soluto e o SnO_2 como solvente. Neste caso, a reação de formação do defeito pode ser descrita como:



3.4 Terras Raras

3.4.1 Histórico e Abundância Relativa

As Terras Raras (TR) formam um conjunto de 17 elementos químicos que incluem os lantanídeos (La- Lu) e os metais de transição escândio (Sc) e ítrio (Y). As similaridades químicas dos 17 elementos TR fazem deles únicos em comparação a outros metais da tabela periódica. Além disso, o preenchimento sequencial dos orbitais f, começando com o Ce, fornece aos TR propriedades eletrônicas, ópticas, luminescentes e magnéticas únicas (ATWOOD, 2012).

Nas últimas décadas, essas propriedades têm sido utilizadas em um amplo leque de aplicações sintéticas, catalíticas, eletrônicas e medicinais. Os elementos TR são usados, por exemplo, em conversores catalíticos automotivos, no refinamento de petróleo, em lasers, células combustíveis, diodos emissores de luz, contraste em imageamento por ressonância magnética (MRI), energia solar, dentre outros. As TR não estão apenas presentes na sociedade moderna, mas serão de importância crítica para alcançar uma produção sustentável, livre de

carbono, no fornecimento global de energia (ATWOOD, 2012).

O primeiro registro histórico das TR data de 1751, quando o químico e mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt descobriu um novo mineral marrom avermelhado, a "pedra pesada de Bastnäs", posteriormente chamado de cerita. Em 1787, Carl Axel Arrhenius, descobriu um mineral negro próximo à cidade de Ytterby, na Suécia, denominado iterbita (mais tarde renomeado gadolinita). Foi a partir desse mineral que, em 1794, o químico e mineralogista finlandês Johan Gadolin, isolou a terra que batizou de *íttria*, reconhecendo-a como um novo elemento químico. Na verdade, a ítria consistia de uma mistura de óxidos que hoje se conhecem como *terras ítrias*, isto é, óxidos de ítrio e dos lantanídeos pesados (Gd-Lu) (FILHO; SERRA, 2014).

O mesmo ocorreu em 1803, quando o alemão Martin Heinrich Klaproth e os suecos Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger, isolaram, de forma independente, a *céria* a partir da cerita. A *céria* é uma mistura das chamadas *terras céricas*, isto é, óxidos de lantanídeos leves (La-Eu; exceção do Pm). A partir da descoberta desses dois novos minerais, deu-se início a uma extensa e complexa série de trabalhos de separação e identificação de novos elementos (FILHO; SERRA, 2014).

Dmitri Mendeleev publicou, em 1869, a primeira versão da Tabela Periódica. Nessa versão, ele incluiu o lantânio, cério, dídimo (mistura de Pr e Nd), ítrio e uma mistura de érbia. Entretanto, informações não confiáveis sobre a massa atômica dificultavam o posicionamento correto desses elementos na tabela. Esse dilema não foi resolvido até 1913, quando o físico inglês Henry Moseley propôs o conceito de número atômico. Ele mostrou, a partir dos espectros de raios-X das terras raras, que havia 15 elementos do La ao Lu e atribuiu os números atômicos de 57 a 72 (do La ao Hf). Mais tarde, Bohr concluiu que a quarta camada quântica poderia acomodar 32 elétrons e que os lantanídeos estão associados ao preenchimento sucessivo de elétrons nos orbitais 4f (HASKIN; FREY, 1966; FILHO; SERRA, 2014).

Deve-se ressaltar que, antes da descoberta das técnicas de troca iônica e extração por solvente, os principais métodos de separação dos elementos TR eram a cristalização e a precipitação fracionada, processos pelos quais os fracionamentos naturais entre esses elementos provavelmente ocorrem. Entretanto, a extrema semelhança química entre os elementos TR complicou e

atrasou muito as descobertas, tanto que se passaram ao redor de 150 anos para que todas as TR fossem isoladas (HASKIN; FREY, 1966).

Dessa maneira, com exceção do ítrio (1794), lutécio e itérbio (1907), a maioria dos elementos TR naturais foram isolados, em diferentes graus de pureza, durante o século XIX, sob a forma de óxidos. Já a descoberta do promécio ocorreu somente em 1945, no *Oak Ridge National Laboratory*, quando os químicos americanos Charles Coryell, Lawrence Glendenin e Jacob Marinsky encontraram isótopos de todos os elementos terras raras entre os produtos de fissão do urânio. A descoberta do promécio fechou, então, o ciclo de investigação e descoberta de elementos químicos mais leves que o urânio (VONCKEN, 2016).

É interessante notar que o termo “terras raras” está intimamente associado à história de sua descoberta. Os dois idiomas científicos mais usados na época eram o francês e o alemão e quando os cientistas queriam citar ou exemplificar um óxido dificilmente redutível, eles utilizavam as expressões “*terre*” e “*erde*”, as quais literalmente significam “terra”. Além disso, conhecia-se somente um depósito de elementos TR no século XIX, sendo que a separação era consideravelmente complexa. Havia-se, então, a suposição de que esses elementos eram “raros”. Os geoquímicos, entretanto, reconhecem o equívoco associado ao termo “terras raras”, visto que um dos primeiros artigos sobre a abundância relativa desses elementos intitula-se “*Dispersed and not-so-rare earths*” e data da década de 1960 (HASKIN; FREY, 1966; VONCKEN, 2016).

Embora as TR ocorram como elementos traço na maioria dos ambientes geológicos, suas abundâncias naturais na crosta terrestre assemelham-se aos metais de uso industrial, isto é, metais que possuem produção global maior ou igual a $3 \cdot 10^7$ kg/ ano. Dentre as TR, o Cério (Ce), por sua vez, é o elemento mais comum, o qual ocupa a posição de 27º elemento mais abundante na crosta continental, sendo, inclusive, encontrado em maior quantidade que o níquel, molibdênio, tungstênio, estanho e chumbo (Figura 3.19). Ademais, mesmo os dois elementos menos abundantes de TR (Tm, Lu) são quase 200 vezes mais comuns que o ouro e encontrados em maior quantidade que a prata e a platina (ATWOOD, 2012; VONCKEN, 2016).

tabela, justificada pela estabilização adicional obtida nas interações dos íons trivalentes, que compensa a energia gasta para a remoção de um elétron f, quando comparados aos íons divalentes. No estado de oxidação (+3), a configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^n$ para todos os íons. Portanto, o íon La^{3+} não possui elétron f, enquanto o íon Lu^{3+} possui o orbital 4f totalmente preenchido (Tabela 3.1) (COTTON, 2006).

Certos lantanídeos apresentam os estados de oxidação Ln^{+2} e Ln^{IV} , mas esses são sempre menos estáveis que o estado Ln^{3+} . Até uma certa extensão, a ocorrência dos estados Ln^{+2} e Ln^{IV} pode ser correlacionada com a estrutura eletrônica e o potencial de ionização. Além disso, fatores cinéticos e termodinâmicos são de igual ou maior importância na determinação da estabilidade dos estados de oxidação. (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; COTTON, 2006).

Tabela 3.1 - Configuração eletrônica para as terras raras em diferentes estados de oxidação

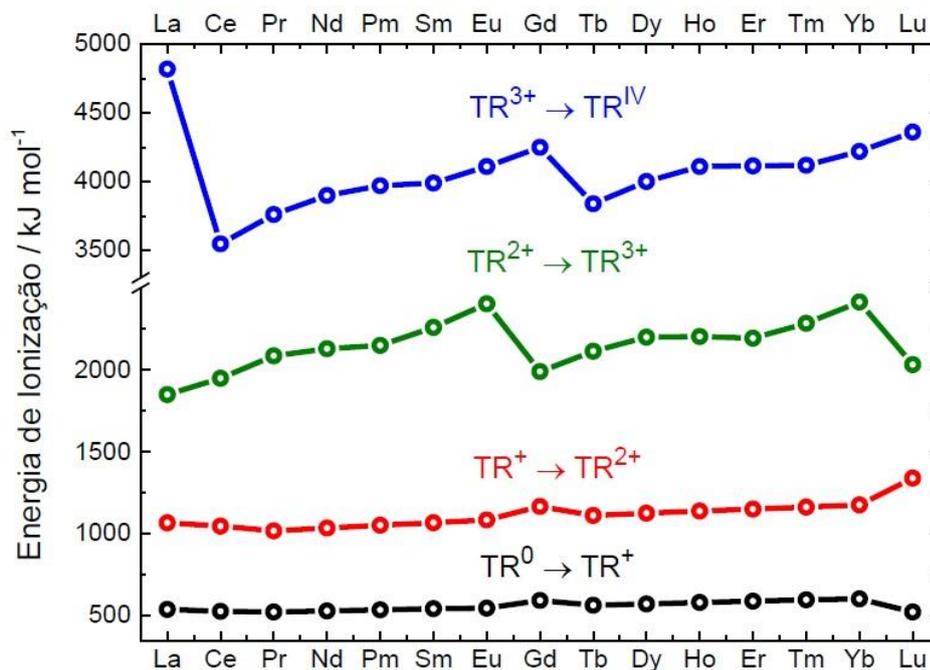
TR	Configuração eletrônica TR^0	Configuração eletrônica TR^{2+}	Configuração eletrônica TR^{3+}	Configuração eletrônica TR^{IV}
²¹ Sc	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	-	$[\text{Ar}]3d^0$	-
³⁹ Y	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	-	$[\text{Kr}]4d^0$	-
⁵⁷ La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^0$	-
⁵⁸ Ce	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]4f^0$
⁵⁹ Pr	$[\text{Xe}]4f^25d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
⁶⁰ Nd	$[\text{Xe}]4f^35d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^3$	-
⁶¹ Pm	$[\text{Xe}]4f^45d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^4$	-
⁶² Sm	$[\text{Xe}]4f^55d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$	-
⁶³ Eu	$[\text{Xe}]4f^65d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$	-
⁶⁴ Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^7$	-
⁶⁵ Tb	$[\text{Xe}]4f^85d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^8$	$[\text{Xe}]4f^7$
⁶⁶ Dy	$[\text{Xe}]4f^95d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^9$	-
⁶⁷ Ho	$[\text{Xe}]4f^{10}5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^{10}$	-
⁶⁸ Er	$[\text{Xe}]4f^{11}5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^{11}$	-
⁶⁹ Tm	$[\text{Xe}]4f^{12}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	-
⁷⁰ Yb	$[\text{Xe}]4f^{13}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	-
⁷¹ Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	-	$[\text{Xe}]4f^{14}$	-

Fonte: (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989).

A energia de ionização pode ser usada para estudar as variações das energias dos orbitais em função do aumento do número atômico dos elementos TR. Nas duas primeiras energias de ionização, quando os íons metálicos passam para o estado +2 ($TR^0 \rightarrow TR^+ \rightarrow TR^{2+}$), praticamente não há variação em todos os elementos do grupo, já que TR^+ e TR^{2+} são formados através da ionização dos elétrons no orbital 6s. Para a terceira energia de ionização ($TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$) ocorre um aumento natural durante o período, decorrente do aumento da carga nuclear efetiva e uma maior atração dos elétrons pelo núcleo do material. A remoção do terceiro elétron para formar TR^{3+} resulta, na maioria dos casos, na remoção de um elétron do orbital 5d. Já a quarta energia de ionização ocorre com uma quebra similar à terceira na tendência do período, indicando estabilidade superior dos íons La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} os quais possuem, respectivamente, as configurações $[Xe] 4f^0$, $[Xe] 4f^7$ e $[Xe] 4f^{14}$ (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; COTTON, 2006).

Dessa forma, deve-se ressaltar que há uma estabilidade especial associada à camada f vazia, semi-preenchida ou completa. Além do La, os elementos Sc e Y formam somente íons TR^{3+} , já que a remoção de três elétrons leva a configuração de gás nobre. Já os íons mais estáveis TR^{+2} e TR^{IV} são formados por elementos que possam obter a configuração eletrônica $[Xe] 4f^0$ (Ce^{IV}), $[Xe] 4f^7$ (Eu^{2+} e Tb^{IV}) ou $[Xe] 4f^{14}$ (Yb^{2+}). Não por acaso, estes íons possuem energias de ionização mais altas para o processo $TR^{2+} \rightarrow TR^{3+}$, no caso dos íons Eu^{2+} e Yb^{2+} e mais baixas para o processo $TR^{3+} \rightarrow TR^{IV}$ para os íons Ce^{3+} e Tb^{3+} (Figura 3.20) (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989).

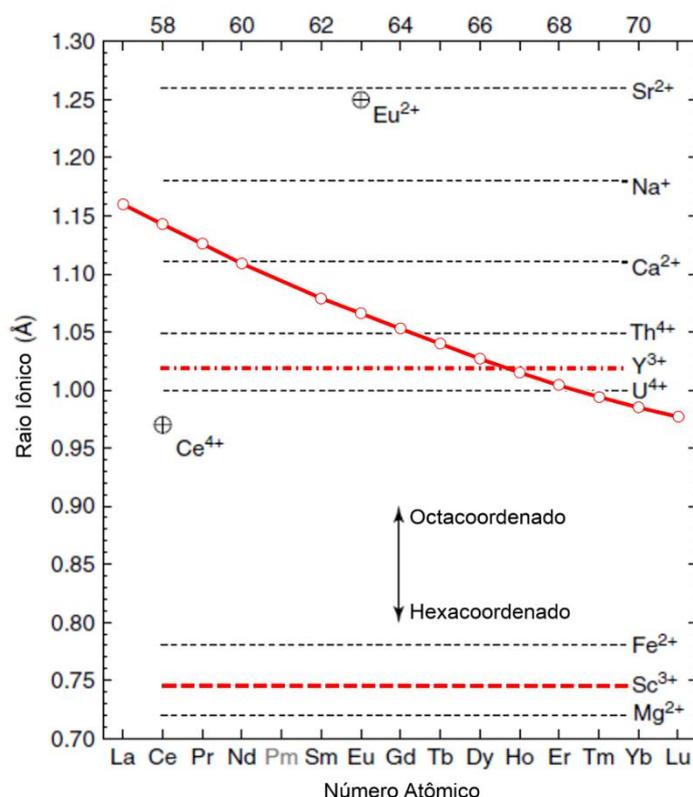
Figura 3-20 - Quatro primeiras energias de ionização dos elementos terras raras.



Fonte: Adaptado de (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989)

Na série lantanídica (La – Lu), os íons diferem no número de elétrons na camada 4f. A blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f e o aumento da carga nuclear efetiva causa uma diminuição do raio em torno de 20% do La ao Lu e é usualmente chamada de contração lantanídica, representada na Figura 3.21. A contração é semelhante àquela observada para um período de metais do bloco d e é atribuído ao mesmo efeito: a blindagem imperfeita de um elétron por outro na mesma subcamada. No entanto, a blindagem de um 4f elétron por outro é menor do que por um elétron d por outro, e como a carga nuclear aumenta do La ao Lu, há uma diminuição bastante regular no tamanho da subcamada 4fⁿ (COTTON, 2006; ATWOOD, 2012).

Figura 3-21 - Raio iônico em função do número atômico para os elementos lantanídeos trivalentes (La - Lu). Também são apresentados os raios iônicos para os trivalentes Y e Sc, pra Eu^{2+} e Ce^{4+} , bem como para outros cátions selecionados. O decréscimo regular do raio iônico para lantanídeos trivalentes é consequência da contração lantanídica. Note que Sc^{3+} é muito menor que os outros elementos terras raras e apresenta maior similaridade em tamanho aos cátions Fe^{2+} e Mg^{2+} .

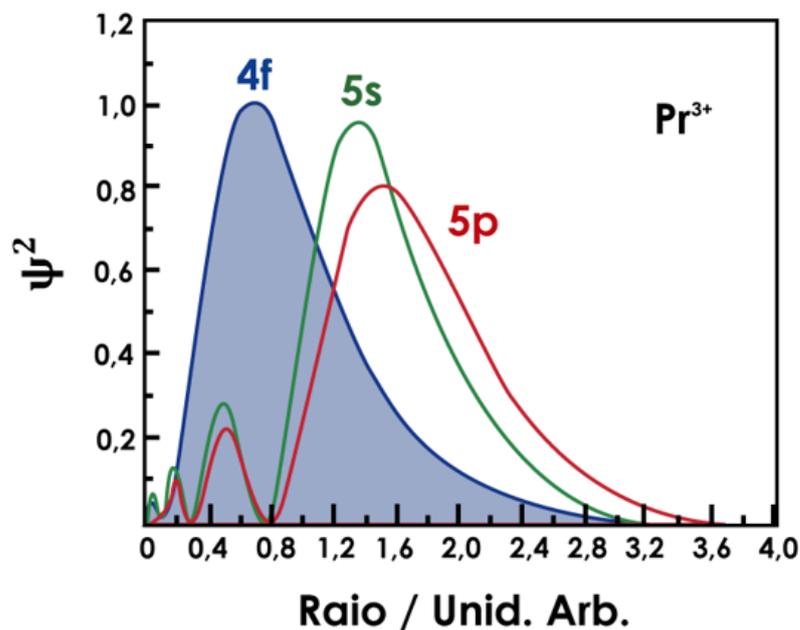


Fonte: Adaptado de (ATWOOD, 2012).

3.4.3 Fundamentos sobre Espectroscopia de Lantanídeos

Uma das características mais importantes dos lantanídeos é que a energia e a extensão radial dos orbitais decresce rapidamente com o aumento do número atômico, evidenciando o fato de que os elétrons de valência $4f^n$ ($1 \leq n \leq 14$), opticamente ativos, são extensivamente blindados pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, totalmente preenchidos. A Figura 3.22 apresenta a distribuição de densidade de carga radial para o íon Pr^{3+} . Pode-se observar que o máximo da autofunção $4f$ está localizado dentro das subcamadas $5s^2 5p^6$ da estrutura do xenônio (WYBOURNE, 1965; COTTON, 2006; ATWOOD, 2012; LIU, 2017).

Figura 3-22 - Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p do íon Pr^{3+} .



Adaptado de (WYBOURNE, 1965)

Cada um dos n elétrons da configuração $4f^n$ está associado com uma das sete funções de onda 4f e podem ter spin de $\pm 1/2$. Há um número de maneiras de associar os n elétrons com os orbitais 4f, levando-se em conta o spin. Esse número corresponde à multiplicidade (ou degenerescência) da configuração e é expressa pela seguinte equação combinatorial (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011):

$$\frac{(4\ell+2)!}{n!(4\ell+2-n)!} = \frac{14!}{n!(14-n)!} \quad \text{se } \ell = 3 \quad (11)$$

Por exemplo, o íon Eu^{3+} possui 60 elétrons: 54 na camada fechada da configuração do xenônio e 6 elétrons na camada 4f. Sua configuração eletrônica pode ser escrita como $[\text{Xe}] 4f^6$ ou $4f^6$ por abreviação. Os seis elétrons na camada 4f podem ser arranjados em 3003 diferentes maneiras dentre os sete orbitais 4f, de forma que a degenerescência total da configuração eletrônica do íon Eu^{3+} é 3003. Cada arranjo eletrônico diferente é chamado de microestado e, um conjunto de microestados corresponde às projeções de um valor do momento angular orbital total (L) e do momento angular de spin total (S), e é chamado de termo espectroscópico (BINNEMANS, 2015).

Um termo espectroscópico denota uma configuração eletrônica particular de um sistema multieletrônico e assume a forma $(2S+1) L_J$, onde L representa o momento angular orbital total e consiste na combinação dos momentos angulares orbitais particulares, ℓ , de todos os elétrons. O número quântico L é representado pelas letras maiúsculas S ($L=0$), P ($L=1$), D ($L=2$), F ($L=3$), G ($L=4$), etc. (BINNEMANS, 2015).

O número quântico de spin total (S) consiste na soma dos spins particulares (s) de todos os elétrons, com valores múltiplos de $\frac{1}{2}$. Na representação do termo espectroscópico, utiliza-se a multiplicidade do sistema, $(2S+1)$, que assume valores inteiros maiores que zero e simboliza o número de orientações possíveis do spin total na presença de um campo magnético. A nomenclatura para multiplicidade de spin é singleto, dubleto, tripleto, quarteto, quinteto, sexteto, septeto e octeto para $2S+1 = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ e 8 respectivamente. Por exemplo, o termo com a maior multiplicidade de spin para a configuração eletrônica $4f^6$ (íon Eu^{3+}) é um septeto, o qual corresponde à seis elétrons desemparelhados: $S = [1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2 + 1/2] = 3$ ou $2S+1 = 7$. O valor do momento angular orbital total (L) do septeto é 3 (termo espectroscópico F) que corresponde à soma dos valores m_l : $L = [(+3) + (+2) + (+1) + 0 + (-1) + (-2)] = 3$ (BINNEMANS, 2015).

O número quântico de momento angular total (J) consiste na combinação do momento angular total (L) com o momento angular de spin total (S). Tal combinação é comumente conhecida como acoplamento spin-órbita. Os valores possíveis para J são: $L + S, L + S - 1, L + S - 2, \dots, |L - S|$. Por exemplo, para o termo 7F , $L=3$ e $S=3$. Logo, os valores possíveis para J são: $6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$ (BINNEMANS, 2015).

As principais interações que governam as estruturas dos níveis de energia dos íons TR^{3+} , dentro da configuração $4f^n$, são intrínsecas ao íon livre e à perturbação do campo ligante. O efeito dessas interações pode ser descrito como um operador de energia combinada, o Hamiltoniano Total (H_{TOT}), que inclui um ou vários parâmetros para cada interação de acordo com o formalismo adotado por Wybourne:

$$H_{TOT} = H_{Conf} + H_{RE} + H_{SO} + H_{CORR} + H_{CL}$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{H_{IL}}$$
(12)

Onde H_{Conf} representa a energia cinética dos elétrons f e suas interações coulômbicas com o núcleo através da carga nuclear efetiva Z^* . Como H_{Conf} contém apenas termos esfericamente simétricos, independentes de spin, não há remoção de degenerescência dentro da configuração f . Deve-se ressaltar que a diferença de energia entre a configuração $4f^n$ e a configuração excitada de mais baixa energia $4f^{n-1}5d$ é da ordem de 10^5 cm^{-1} . Para sistemas de dois ou mais elétrons f , a repulsão eletrostática elétron-elétron (H_{RE}) desdobra a configuração f nos termos caracterizados por $^{(2S+1)}L$, de acordo com a multiplicidade de spin e o momento angular orbital total L . A interação spin-órbita H_{SO} (entre dois dipolos magnéticos) remove a degenerescência dos termos $^{(2S+1)}L$ em níveis $^{(2S+1)}L_J$, característico do íon livre. Neste caso, a interação spin-órbita para os íons TR provoca um desdobramento da ordem de 10^3 cm^{-1} . (WYBOURNE, 1965; KODAIRA, 2003).

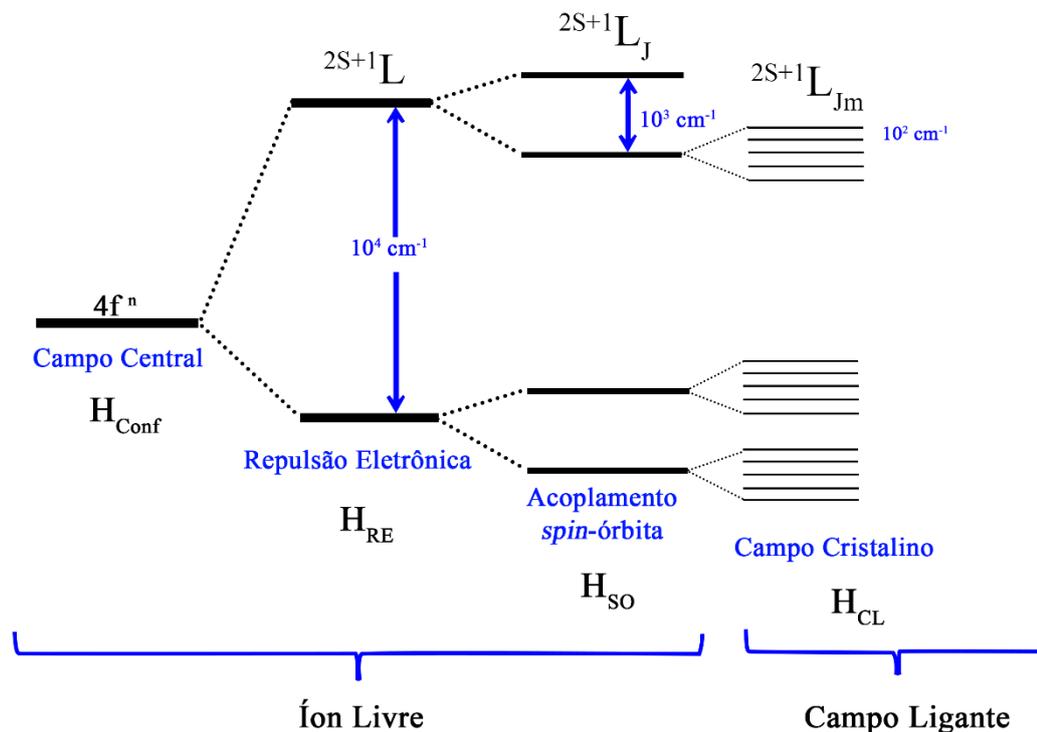
A soma das três interações ($H_{Conf} + H_{RE} + H_{SO}$) corresponde ao Hamiltoniano do íon livre (H_{IL}) e fornece a ordem de magnitude dos parâmetros. Entretanto, essas interações não são capazes de reproduzir precisamente todos os dados experimentais, de modo que permanecem algumas discrepâncias entre os valores teóricos e experimentais. Um melhor ajuste requer a introdução de novos termos no Hamiltoniano efetivo. Eles são reagrupados em H_{CORR} , que representa termos de correção de mais alta ordem. Por fim, o Hamiltoniano do íon livre, após ajustes, corresponde aos quatro primeiros termos da equação 12 (WYBOURNE, 1965; KODAIRA, 2003; ASSUNÇÃO, 2017).

Em um cristal, o íon metálico está sujeito à influência do campo cristalino. A perturbação do campo cristalino destrói a simetria esférica do íon livre, ou seja, há remoção da degenerescência, sendo que os termos $^{2S+1}L_J$ desdobram-se em subníveis (níveis Stark) $^{2S+1}L_{J(MJ)}$, no chamado efeito Stark. A magnitude do desdobramento de um nível J foi primeiro parametrizada assumindo-se a geração de um campo eletrostático pelos íons circunvizinhos. A

interação de campo cristalino provoca o desdobramento dos níveis de energia na ordem de 10^2 cm^{-1} . Em sistemas com simetria ortorrômbica ou simetria mais baixa, toda a degenerescência é desdobrada pelo campo cristalino. Já para sistemas com simetria mais alta, toda degenerescência pode ser desdobrada com o auxílio de um campo magnético externo, via efeito Zeeman. Entretanto, mesmo em campos magnéticos fortes, o desdobramento dos níveis de energia por efeito Zeeman é da ordem de poucos cm^{-1} (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011; BINNEMANS, 2015).

Os desdobramentos oriundos das diferentes interações ocorridas para um íon TR^{3+} são apresentados na Figura 3.23. A degenerescência da configuração $4f^n$ é parcialmente ou totalmente desdobrada por várias perturbações que agem no íon, como repulsão eletrônica, acoplamento spin-órbita, perturbação do campo cristalino e, eventualmente, efeito Zeeman. É possível observar um menor valor do desdobramento ($\sim 300 \text{ cm}^{-1}$) gerado pelo campo ligante (H_{CL}) em comparação à magnitude dos efeitos das interações de configuração eletrônica ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$), de repulsão intereletrônica ($\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e de interação spin-órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) constituinte do próprio íon TR^{3+} livre (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; QIN; *et. al.*, 2017).

Figura 3-23 - Diagrama parcial de desdobramento dos níveis de energia para um íon TR^{3+} .



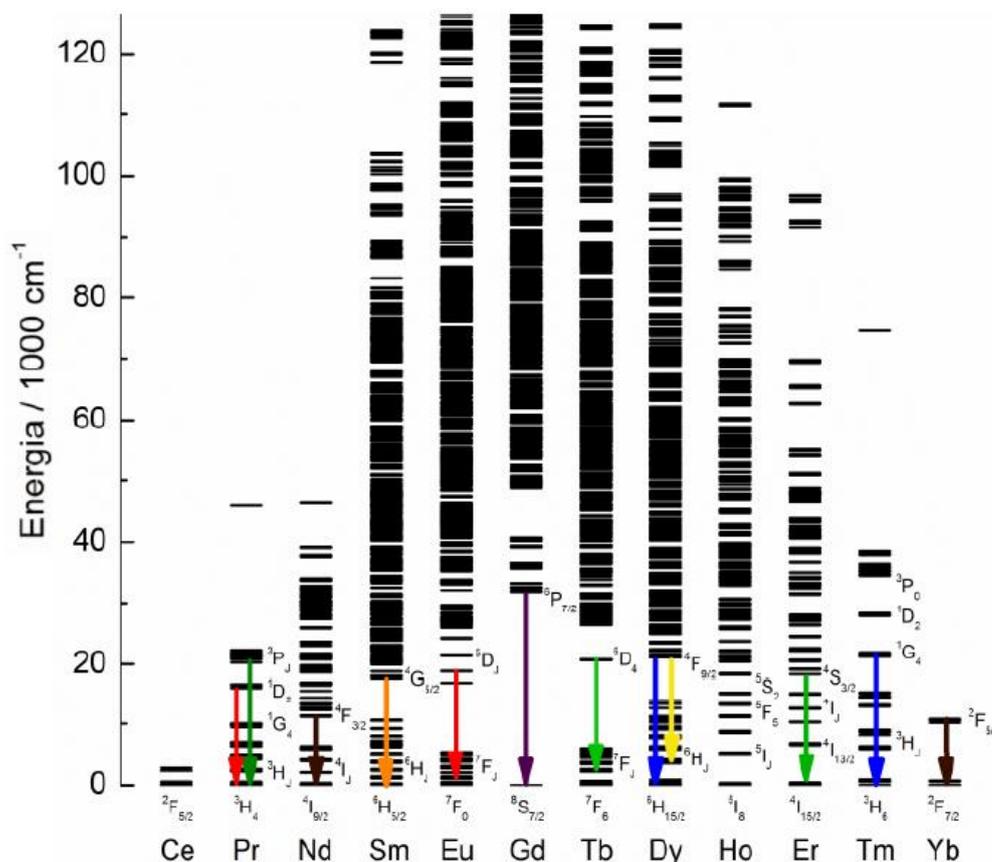
Fonte: Adaptado de (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; BRITO, 2009)

Vale ressaltar o pequeno valor do desdobramento entre os subníveis $4f$ (10^2 cm^{-1}), consequência da baixa interação metal-ligante. Pelo fato dos elétrons $4f^n$ serem blindados do ambiente externo pelos orbitais $5s, 5p$, há pouca influência da matriz hospedeira ou dos ligantes, nas transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$. Como consequência, os espectros de excitação e emissão dos íons TR^{3+} são compostos por linhas finas, atribuídas à essas transições. Em particular, os espectros no estado sólido, líquido ou gasoso dos íons TR^{3+} (configuração $4f^n$) retêm, em aproximação, o caráter atômico, que é bastante significativo na interpretação de sua estrutura eletrônica. A pequena perturbação na estrutura dos níveis de energia, promovida pela blindagem efetiva dos elétrons $4f^n$ pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, é utilizada para investigar o ambiente químico em torno do íon TR , o qual pode atuar como sonda local. Dessa forma, a interpretação geral dos dados espectrais de absorção, excitação e emissão são facilitadas e os íons TR^{3+} acabam apresentando cores de emissão características (KODAIRA, 2003; ASSUNÇÃO, 2017).

Com base nos dados espectrais dos íons TR^{3+} , torna-se possível calcular as energias dos níveis fundamentais e excitados desses íons e construir diagramas como o da Figura 3.24, obtido através de medidas sistemáticas em uma matriz de TROCl e TROBr. A análise sistemática desse diagrama permite a síntese de complexos com alta intensidade luminescente, bem como o desenvolvimento de novos materiais luminescentes inorgânicos. No caso do *design* de complexos luminescentes, as energias dos estados tripleto dos ligantes devem estar ligeiramente acima dos níveis emissores dos íons TR^{3+} . Já para o caso de materiais luminescentes inorgânicos, é de fundamental importância o conhecimento da localização dos níveis de energia dos íons TR em relação ao *band gap* da matriz. Este estudo propicia o entendimento dos mecanismos de armadilhamento e transporte de cargas em cintiladores, materiais com luminescência persistente, fósforos de armazenamento, memórias ópticas, dentre outros (DIEKE, 1968; HÖLSÄ; LAMMINMÄKI, 1996; PEDROSO, 2017; ASSUNÇÃO, 2017).

Como observado no diagrama, J assume valores semi-inteiros em elementos com número atômico ímpar (íons de Kramer). Para qualquer simetria abaixo da cúbica, na ausência de um campo magnético externo, esses íons formam espécies duplamente degeneradas, fornecendo um número máximo de componentes $J+1/2$ (ASSUNÇÃO, 2017).

Figura 3-24 - Diagrama parcial dos níveis de energia $^{2S+1}L_J$ de íons TR^{3+} baseado nos sistemas TROBr e TROCl.



Fonte: Adaptado de (DIEKE, 1968; HÖLSÄ; LAMMINMÄKI, 1996; RODRIGUES, 2012)

3.4.3.1 Regras de Seleção

A luminescência de um material é determinada pela probabilidade relativa de que aconteçam as transições permitidas pelas regras de seleção espectroscópicas, que são as regras de Laporte e de *spin*. Ou ainda pela probabilidade de que ocorram transições através de mecanismos de segunda ordem ou ordens superiores, como dipolo magnético ou quadrupolo elétrico, os quais obedecem a regras de seleção diferentes (TEIXEIRA, 2014).

A descrição da interação entre fótons e matéria considera a luz com comportamento ondulatório, a qual é constituída por dois campos perpendiculares: os campos elétrico e magnético, que oscilam no tempo. Considera-se que, para mudar um sistema do estado inicial ψ_i para um estado final ψ_f , seja necessário um operador relacionado à natureza da luz. Este pode ser classificado em: operador dipolo elétrico (DE), de paridade ímpar; operador

dipolo magnético (DM), de paridade par e operador de quadrupolo elétrico (QE) (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011).

Uma transição dipolo elétrico é uma consequência da interação do íon lantanídeo com um vetor campo elétrico através de um dipolo elétrico. A criação de um dipolo elétrico supõe um movimento linear de carga. Tal transição tem paridade ímpar, de maneira que um operador dipolo elétrico tem propriedades de transformação ímpar sob inversão, com respeito a um centro de inversão. As transições dipolo elétrico intraconfiguracionais, como as transições ($4f \leftrightarrow 4f$), são proibidas, em princípio, pela regra de seleção de Laporte, já que esta é aplicada ao íon lantanídeo na fase gasosa, em ambiente centrossimétrico (BINNEMANS, 2015).

Entretanto, Judd e Ofelt desenvolveram simultaneamente, em 1962, uma teoria onde esta regra pode ser “relaxada”, através do efeito do campo cristalino, se a simetria ao redor do íon TR^{3+} não apresentar centro de inversão. Essas transições podem ser parcialmente permitidas por acoplamento vibrônico ou via mistura de configurações superiores nas funções de onda $4f$. Elas são muito mais fracas se comparadas às transições dipolo elétrico e comumente chamadas de dipolo elétrico “induzido” ou “forçado” (BINNEMANS, 2015).

Dois anos mais tarde, Jörgensen e Judd estudaram o efeito do mecanismo de acoplamento dinâmico sobre a intensidade das transições hipersensíveis, ou seja, transições de dipolo elétrico induzido que são afetadas de maneira significativa pela simetria local do íon e natureza do ligante. Essas transições obedecem as regras de seleção $|\Delta S| = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$, que são as mesmas regras para as transições de quadrupolo. Entretanto, os cálculos têm mostrado que as intensidades das transições hipersensíveis são várias ordens de magnitude maiores que os valores esperados para transições de quadrupolo, sendo chamadas, então, de transições de pseudo-quadrupolo. Em 1942, Weissman observou que o íon Eu^{3+} , em alguns complexos, apresenta emissão bem mais intensa quando o sistema é excitado na transição do ligante (BARBOSA, 2013; BINNEMANS, 2015).

Uma transição dipolo magnético (DM) é causada pela interação do íon lantanídeo com o componente de campo magnético da luz via criação de um dipolo magnético, com deslocamento rotacional de carga. As transições (DM) são permitidas pela regra de Laporte, ou seja, um operador dipolo magnético possui

propriedades de transformação par, sob inversão, e permite transições intraconfiguracionais. Entretanto, suas intensidades são fracas e comparadas às transições dipolo elétrico induzido. Vale ressaltar que intensidade de uma transição DM é largamente independente do ambiente e pode ser considerada, em uma primeira aproximação, como sendo constante, já que para o cálculo das intensidades são necessárias apenas as funções de onda do íon livre. Em adição à regra de seleção de paridade, ou regra de Laporte, outras regras são operacionais, como por exemplo a regra de *spin*. Esta regra diz que uma transição do estado $^{2S+1}L_J$ para o estado $^{2S'+1}L'_J$ é permitida somente com a conservação do spin total, $\Delta S = 0$. As regras de seleção para transições de dipolo elétrico e dipolo magnético estão resumidas abaixo (FILHO, 2013; BINNEMANS, 2015).

- **Transições Dipolo Elétrico (DE)**

$\Delta \ell = \pm 1$: Significa que as perturbações da configuração f-f diferem somente por uma unidade (exemplo, interação de configuração f-d ou f-g)

$\Delta S = 0$: geralmente relaxada devido a interação spin-órbita

$\Delta L \leq 6$: válida desde que J seja um bom número quântico.

$\Delta J \leq 6$: no caso de $J = 0 \rightarrow J' = 0$ a transição é proibida. Para transições onde $\Delta J = 2, 4, 6$ se um nível $J = 0$ são permitidas, por exemplo, o íon Eu(III) apresentam as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$.

- **Transições Dipolo magnético (DM)**

As transições de dipolo magnético são permitidas entre estados de mesma paridade:

$\Delta \ell = 0$

$\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$: válida desde que J seja um bom número quântico.

$\Delta J = 0, \pm 1$: Quando $J = 0 \rightarrow J' = 0$ a transição também é proibida.

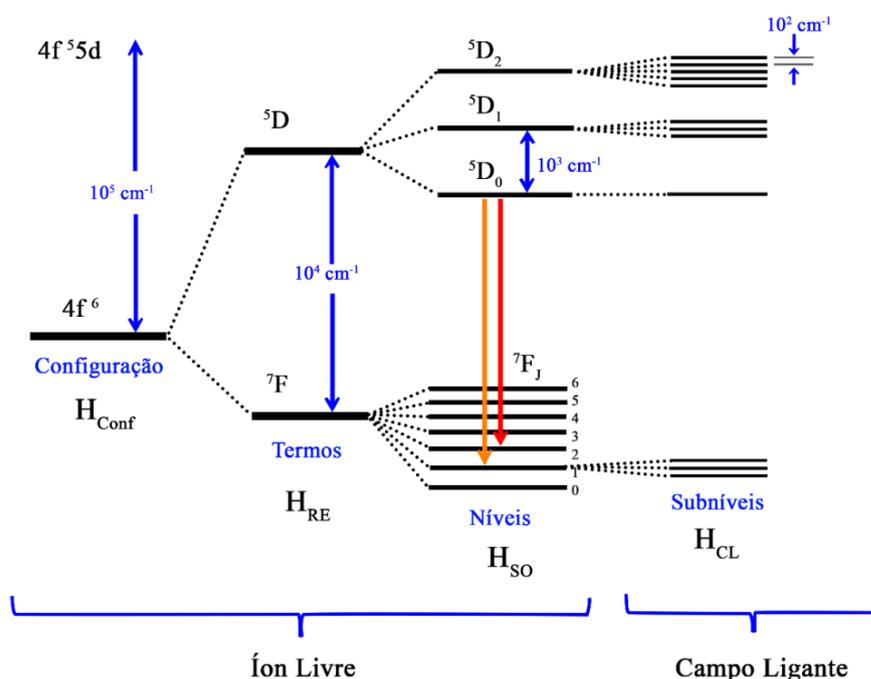
3.4.3.2 Os íons európio, térbio e neodímio

As configurações eletrônicas dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são, respectivamente, $[\text{Xe}] 4f^6$ e $[\text{Xe}] 4f^8$. Esses íons possuem 295 níveis $^{2S+1}L_J$ e sob a

influência de um campo cristalino apresentam uma degenerescência total de 3003 componentes Starks $^{2S+1}L_J(MJ)$. No estado gasoso, as configurações do primeiro estado excitado $4f^5d^1$ e $4f^7d^1$ são aproximadamente 70000 cm^{-1} acima do nível fundamental. Já para os compostos em que os íons Ln^{3+} estão quimicamente ligados, os estados de transferência de carga $(CT)^{-1}4f^7$ e $(CT)^{-1}4f^9$ podem estar situados a 40000 cm^{-1} acima do estado fundamental. A separação de energia entre as configurações do estado fundamental $4f^n$ e as primeiras configurações do estado excitado é grande o suficiente para permitir a omissão das configurações excitadas na descrição das propriedades espectroscópicas, ao menos como uma primeira aproximação (BÜNZLI; CHOPPIN,1989).

De acordo com o diagrama parcial de níveis de energia para o íon Eu^{3+} , representado na Figura 3.25, o primeiro subnível do nível 7F_1 em compostos com Eu^{3+} encontra-se cerca de $200 - 300\text{ cm}^{-1}$ acima do estado fundamental 7F_0 . À temperatura ambiente, essa diferença de energia é comparável à kT , de forma que os subníveis 7F_1 também são populados. Sob decréscimo da temperatura, a população dos subníveis 7F_1 diminuem, mas ainda são apreciáveis à temperatura do nitrogênio líquido (77K) (BÜNZLI; CHOPPIN,1989).

Figura 3-25 - Diagrama parcial de energia para o íon Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino



Fonte: (BÜNZLI; CHOPPIN,1989)

Compostos contendo o íon Eu^{3+} têm sido extensivamente estudados por apresentarem luminescência monocromática de cor vermelha. Os espectros de emissão exibidos pelos compostos de Eu^{3+} apresentam, principalmente, bandas oriundas de transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde $J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6). As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ apresentam intensidade muito baixa e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos (BINNEMANS, 2015).

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,3,5}$ são proibidas pelas regras de seleção de dipolo elétrico forçado e dipolo magnético. No entanto, a primeira regra pode ser relaxada pelo campo ligante, conduzindo aos efeitos de misturas dos J 's. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ tem sido caracterizada como sendo principalmente devido à mistura do estado ${}^7\text{F}_2$ dentro do estado ${}^7\text{F}_0$. Já a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é permitida somente por dipolo magnético e sua intensidade é praticamente insensível ao ambiente químico nas vizinhanças do íon Eu^{3+} . Por este motivo, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ tem sido tomada como referência interna (BINNEMANS, 2015).

As transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ são permitidas por dipolo elétrico forçado, sendo que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ($\lambda \sim 614$ nm), hipersensível ao ambiente químico do íon central, é geralmente dominante em compostos não centrossimétricos. Estas transições fornecem informações se o grupo pontual em torno do íon Eu^{3+} apresenta centro de inversão e podem ser facilmente interpretada por Teoria de Grupos. Vale lembrar que para compostos centrossimétricos, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4}$ são estritamente proibidas por mecanismo de dipolo elétrico. As principais características de transições para o íon Eu^{3+} são apresentadas na Tabela 3.2 (BÜNZLI; CHOPPIN, 1989; BINNEMANS, 2015).

Tabela 3.2 - Luminescência característica das transições ${}^5D_{0,1} \rightarrow {}^7F_J$ para compostos de Eu^{3+} .

J	Di. ^a	Faixa (nm)	I ^b	Comentários
Transições de		${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$		
0	DE	577-581	(mf)	Transição não degenerada (proibida); ganha intensidade através da mistura de J's nas simetrias C_s, C_{nv}, C_{nv}
1	DM	585-600	(f)	Transição permitida; a intensidade é quase independente do meio
2	DE	610-625	(f-mf)	Transição hipersensível ($\Delta J = 2$); ausente se o íon se encontra em um centro de inversão
3	DE	640-655	(mf)	Transição proibida, normalmente muito fraca; a mistura de J's adiciona um caráter de DM
4	DE	680-710	(m, f)	Transição sensível ao ambiente do Eu ($\Delta J = 4$)
5	DE	740-770	(mf)	Transição proibida, raramente observada
6	DE	810-840	(mf)	Transição raramente registrada
Transições de		${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$		
0	DM	524-528	(mf)	
1	DE	530-540	(mf)	Sensível ao ambiente do Íon Eu
2	DE	550-565	(mf)	

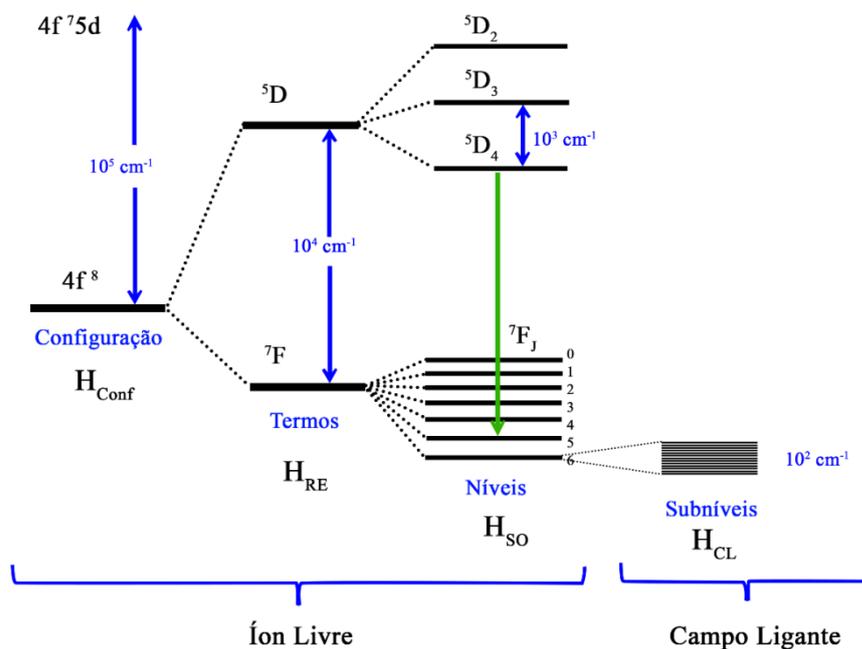
^aCaráter dipolar principal : DE = dipolo elétrico, DM = Dipolo Magnético

^bIntensidade: (mf) muito fraco; m = médio; f = forte; m-f = muito forte

Fonte: (BÜNZLI; CHOPPIN,1989)

O íon Tb^{3+} possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^8$ e contém os níveis Stark do íon $\text{Eu}^{3+}(4f^6)$, invertidos (Figura 3.26). Devido à grande degenerescência desses níveis, ambas as atribuições das transições ${}^5D_J \leftarrow {}^7F_6$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ a partir dos espectros de excitação e emissão do íon Tb^{3+} tendem a ser mais complicadas quando comparadas àquelas do íon Eu^{3+} . Portanto, o estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos do íon Tb^{3+} , do ponto de vista teórico, têm atraído menos atenção, se comparado ao íon Eu^{3+} . O intervalo de energia entre os níveis 7F_0 e o 5D_4 e 5D_3 (14000 e 20000 cm^{-1}), respectivamente, coloca quase todas as transições ${}^5D_{3,4} \rightarrow {}^7F_{0-6}$ na região visível do espectro, sendo que a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_6$ está situada na região do UV próximo (KODAIRA, 2003).

Figura 3-26 - Diagrama parcial de energia para o íon Tb^{3+} ($4f^8$) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.



Fonte: (BÜNZLI; CHOPPIN,1989)

As emissões de luminóforos dopados com Tb^{3+} essencialmente têm origem no nível 5D_4 . As sete transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0-6$) podem ser vistas, porém, a emissão mais intensa ocorre na região da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. A intensidade das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ são sempre fracas e as intensidades relativas das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ decrescem na seguinte ordem: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5 > {}^7F_6 > {}^7F_4 > {}^7F_3 > {}^7F_2 > {}^7F_1 > {}^7F_0$. As transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{3,5}$ apresentam forte caráter de dipolo magnético. Ao contrário do que é observado para o íon Eu^{3+} , os picos de absorção do íon Tb^{3+} são oriundos do nível 7F_6 , já que o nível 7F_5 não é populado termicamente ($\Delta E [{}^7F_6 - {}^7F_5] \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$). As principais características de transições para o íon Tb^{3+} são apresentadas na Tabela 3.3 (BÜNZLI; CHOPPIN,1989).

Tabela 3.3 - Luminescência característica das transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ para compostos de Tb^{3+} .

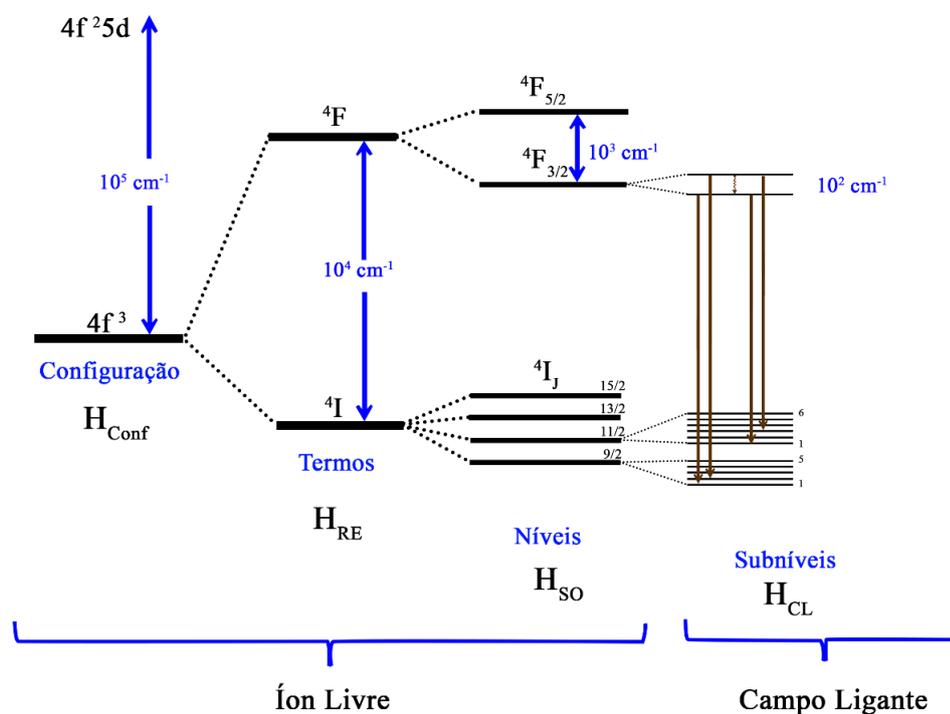
J	Faixa	I ^a	Comentários
6	480-505	(m;f)	Transição sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
5	535-555	(f; mf)	Transição hipersensível utilizada como sonda espectroscópica
4	580-600	(m;f)	Transição sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
3	615-625	(m)	Esta transição apresenta forte atividade óptica
2	640-655	(f)	Transição sensível ao ambiente químico do íon Tb^{3+}
1	660-670	(mf)	Transição sempre fraca
0	675-680	(mf)	Transição sempre fraca

Intensidade: (mf) = muito fraca; (f) = fraca; (m) = média; f = forte; mf = muito forte.

Fonte: (BÜNZLI; CHOPPIN,1989)

O íon Nd^{3+} possui configuração eletrônica $[Xe] 4f^3$ e a distribuição simplificada de níveis (quatro níveis atômicos) facilita em muito a inversão de população, sendo que esta é uma das principais razões deste íon ser amplamente empregado como meio ativo em lasers. O íon Nd^{3+} possui banda de absorção na região do infravermelho, em 800 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$). As emissões de maior interesse são em torno de 890 nm, 1060 nm e 1330 nm, provenientes das transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. A primeira emissão citada têm sido aplicada para o bioimageamento por fluorescência; a emissão em 1060nm é a emissão laser principal deste íon; já a emissão em ~1330 nm tem sido muito utilizada em *deep tissue imaging*. O diagrama parcial de níveis de energia para o íon Nd^{3+} está representado na Figura 3.27 (SILVA, 2016).

Figura 3-27 - Esquema simplificado do desdobramento dos níveis de energia do íon Nd^{3+} , quando é submetido a um campo cristalino.



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2016)

Pelo fato dos níveis finais encontrarem-se energeticamente muito próximos uns dos outros, os íons podem retornar ao nível metaestável ${}^4F_{3/2}$ através de decaimento multifônon. Para matrizes com alta energia de fônons, o retorno ao nível fundamental é acompanhado pela geração de calor no material. Já para matrizes de baixa energia de fônons, observa-se a emissão radiativa do íon, na região do verde e amarelo, através do processo de *upconversion* (PAGANINI, 2012).

3.4.3.3 Transições de transferência de carga Ligante-Metal e transições f-d

Alguns compostos contendo íons TR podem apresentar o fenômeno de transferência de carga ligante – metal (LMCT: *Ligand to Metal Charge Transfer*). As bandas LMCT ocorrem devido à redistribuição eletrônica oriunda dos orbitais moleculares totalmente preenchidos com alto caráter do ligante para os orbitais moleculares parcialmente preenchidos com alto caráter do íon TR^{3+} em razão da absorção de fótons. Vale ressaltar que as transições de transferência de carga

(TC) são permitidas por Laporte e, desta forma tendem a formar bandas espectrais largas, sendo observadas geralmente em altas energias. Por exemplo, a energia para essas transições encontra-se na região do UV – Vis para íons TR tetravalentes (Ce^{IV} , Pr^{IV} e Tb^{IV}) e para íons trivalentes que possuem tendência a reduzir, como Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} (RODRIGUES, 2012; ASSUNÇÃO, 2017).

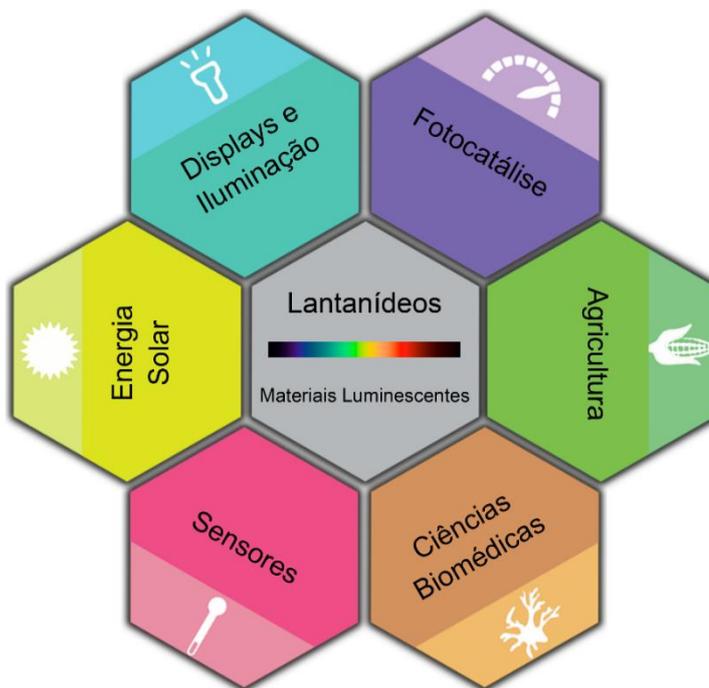
Assim como as transições LMCT, as transições interconfiguracionais $4f^{n-1}5d$ também são permitidas por Laporte e, portanto, possuem alta intensidade de absorção e emissão, além de tempos de vida muito curtos. Por exemplo, os íons TR divalentes (Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} e Yb^{2+}) e os íons que têm tendência a oxidar, como Ce^{3+} , Pr^{3+} e Tb^{3+} apresentam essas transições na região do UV – Vis. As transições f-d são normalmente menos intensas e não podem ser distinguidas de bandas de transferência de carga se estas estiverem sobrepostas. Além disso, as bandas f-d são menos largas do que as bandas de transferência de carga, com valores típicos de 1000 e 2000 cm^{-1} , respectivamente (RODRIGUES, 2012; ASSUNÇÃO, 2017).

3.4.4 Aplicações Fotoluminescentes

Os elementos terra rara são altamente reconhecidos por suas versáteis aplicações luminescentes, devido às suas características ópticas únicas. Particularmente, há um aumento constante nos estudos teóricos e experimentais de fósforos inorgânicos ativados por lantanídeos, principalmente devido a uma demanda cada vez maior por aplicações em fotoluminescência e aplicações correlatas (QIN *et. al.*, 2017; DING, X.; GENG, W., 2015; LI *et. al.*, 2016) .

De particular interesse, há um largo número de materiais *upconversion* e *downconversion*, especialmente em nanoescala, os quais têm sido extensivamente explorados para o desenvolvimento de novos materiais conversores de energia e dispositivos optoeletrônicos (NAKAMURA *et. Al.*, 1994). No campo médico, técnicas ópticas baseadas em transferência de energia são usadas com frequência para imageamento, diagnóstico, detecção de biomoléculas e tratamento. A Figura 3.28 ilustra as principais aplicações luminescentes de materiais ativados por lantanídeos (LIU; QIU, 2015; QIN; *et. al.*, 2017).

Figura 3-28 - Várias aplicações de fósforos inorgânicos ativados por lantanídeos.



Fonte: Adaptado de (QIN; *et. al.*, 2017)

3.4.4.1 Aplicações Biológicas de Nanopartículas dopadas com Terras Raras

O entendimento da estrutura e das propriedades de células, órgãos e organismos vivos representam o desafio chave para a biologia moderna e a medicina, tanto que inspiraram o desenvolvimento de técnicas analíticas e de bioimagem cada vez mais sofisticadas. Por exemplo, normalmente são utilizadas sondas ópticas como marcadores que se ligam a anticorpos ou outras biomoléculas relevantes. Essas sondas garantem mínima invasão com alta sensibilidade e podem ser racionalmente planejadas e desenhadas utilizando-se corantes orgânicos, pontos quânticos, pontos de carbono, nanotubos de carbono, materiais orgânicos e inorgânicos dopados com metais de transição ou com lantanídeos (BÜNZLI, 2016; HALL, 2011).

As biosondas luminescentes de lantanídeos (*lanthanide luminescent bioprobes* ou LLBs) apresentam muitas vantagens em relação aos outros luminóforos mencionados. Por exemplo, nanopartículas inorgânicas dopadas com lantanídeos possuem luminescência de longa duração (na ordem de dezenas de milissegundos), largos deslocamentos entre as bandas de excitação e emissão,

alta resistência à fotodegradação, e baixa toxicidade (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011; BÜNZLI, 2016; LAM; *et. al.* 2011).

O conhecimento das propriedades ópticas intrínsecas das LLBs e dos protocolos de bioconjugação, no final da década de 1970, permitiu o desenvolvimento de fluoroimunoensaios resolvidos no tempo (*time-resolved fluoroimmunoassays* ou TRFIAs). Os fluoroimunoensaios surgiram com a necessidade de se desenvolver imunoensaios automáticos e altamente sensíveis, os quais poderiam substituir o uso de isótopos radioativos, presentes nas radioanálises (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011 HALL, R.N. *et al.*).

O TRFIA baseia-se no uso de poliaminocarboxilatos, β -dicetonatos ou complexos macrocíclicos de lantanídeos, sendo que os íons geralmente usados são Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} ou Dy^{3+} . Nesses ensaios, os quelatos de lantanídeos são conjugados a anticorpos específicos e a luminescência do íon emissor é então detectada após a conclusão da reação bioquímica. Deve-se ressaltar que a fluorescência resolvida no tempo aplicada à imunoensaios tornou-se possível somente com a invenção do fluorímetro resolvido no tempo e com o desenvolvimento da tecnologia DELFIA (*dissociation-enhanced lanthanide fluoroimmunoassay*), característica de imunoensaios heterogêneos. Desenvolveram-se também protocolos para imunoensaios homogêneos, baseados no fenômeno de transferência de energia ressonante de Förster (FRET) (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011; RICHARDSON, 1982).

Recentemente, houve a aplicação dos LLBs na técnica de microscopia de luminescência resolvida no tempo (ou *time resolved luminescence microscopy* – TRLM). As sondas ópticas permitem tanto a visualização de células vivas quanto a realização de análises direcionadas aos principais metabólitos bioquímicos. Já estão disponíveis também análises de imunocitoquímica e detecção imuno-histoquímica de tecidos cancerígenos (HÄNNINEN; HÄRMÄ, 2011).

Como houve um avanço significativo no uso de LLBs para aplicação em imunoensaios, as tentativas de aplicá-las a propósitos de bioimagem começaram a ser exploradas com maior frequência. De fato, o desenvolvimento de técnicas de bioimageamento como tomografia por emissão de pósitrons (PET), tomografia computadorizada por raios-X (CT), imageamento por ressonância magnética (MRI), imageamento óptico, bem como seus respectivos agentes de

contraste, foram fundamentais para a origem de novas técnicas de aquisição cada vez mais ricas de informações moleculares (BOUZIGUES, 2011; BÜNZLI, 2016).

Deve-se ressaltar que a radiação eletromagnética, na faixa que compreende o ultravioleta – visível – infravermelho próximo, pode chegar facilmente a entidades químicas e biológicas que não são acessíveis a mensageiros moleculares. A luz transporta uma quantidade substancial de energia, podendo ser transmitida para as vizinhanças e induzindo efeitos específicos de sinalização. Além disso, os fótons interagem com elétrons a nível molecular, tornando-se viável, por exemplo, a investigação da hibridização do DNA. Deve-se ressaltar que, dependendo do comprimento de onda, a luz pode penetrar completamente no tecido biológico com alta sensibilidade de detecção (BÜNZLI, 2016).

A combinação entre luz, LLBs e fotossensibilizadores, pode ser aplicada em terapia fotodinâmica (PDT, do inglês *Photodynamic Therapy*), especialmente útil para o tratamento de tumores profundos. Os LLBs podem ser racionalmente planejados para desencadear a morte celular, através da geração de espécies reativas de oxigênio, ou até mesmo usados como agentes antioxidantes e antibactericidas. Nanomateriais baseados em lantanídeos também têm aplicações em terapia fototérmica (PTT ou *Photothermal Therapy*) e radioterapia (ZHANG; *et. al.*, 2014)

Materiais que particularmente emitem nas regiões do vermelho e infravermelho próximo (NIR) são candidatos promissores para aplicação em bioimagem. Eles poderão substituir os sensores clinicamente usados, baseados em moléculas orgânicas que necessitam de excitação com luz de alta energia, ultravioleta (UV) ou azul, para a emissão no visível. Dentre os inconvenientes da luz UV, destacam-se a biodegradação das moléculas orgânicas, a fototoxicidade e a autofluorescência do tecido biológico (HEMMER, 2016).

A necessidade de se desenvolver ferramentas de diagnóstico mais precisas, rápidas e não invasivas estimulou o uso da luz no NIR, na faixa da segunda e terceira janelas biológicas (NIR-II: 1000 -1350 nm e NIR-III: 1550 - 1870 nm). As vantagens são: penetração mais profunda nos tecidos, melhor contraste de imagem, fototoxicidade e fotodegradação reduzidas. Dentre os potenciais emissores no NIR, encontram-se as nanopartículas (NPs) dopadas com íons terra rara, uma vez que a escolha do dopante permite o ajuste dos

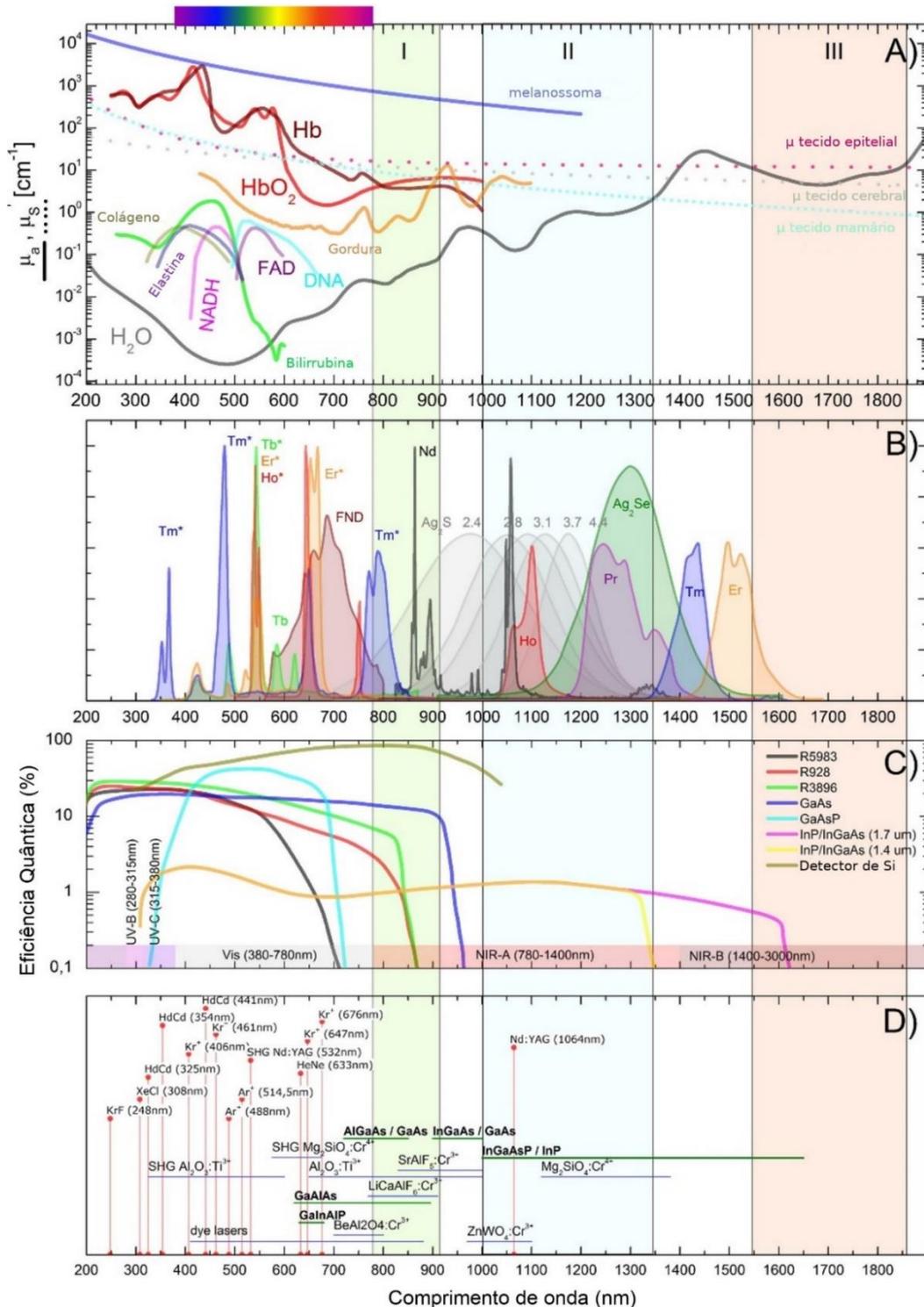
comprimentos de onda de excitação (NIR-I) e emissão (NIR-II e III). Elas são versáteis para aplicações biológicas e para atuarem como sondas teranósticas, gerando expectativas para as futuras aplicações *in vitro* e *in vivo*. As principais observações sobre as janelas de transparência biológicas estão ilustradas na Figura 3.30 (BOUZIGUES, 2011, LIU; *et. al.*, 2017).

Além disso, uma etapa crucial para aplicações biológicas é a funcionalização da superfície das partículas. O objetivo é primeiro garantir uma boa dispersão das partículas no meio biológico. Depois, elas podem receber grupos orgânicos ou bio-inorgânicos específicos, os quais permitiriam a sinalização de sítios receptores específicos. As estratégias de funcionalização consistem no recobrimento da superfície das partículas com grupos reativos (amino, carboxilatos, tióis, aldeídos, etc) para então garantir o posterior acoplamento com biomoléculas de interesse, como anticorpos ou proteínas. No caso de nanopartículas de óxido, é vantajoso o recobrimento com sílica e organosilanos. Para aplicações *in vivo*, as nanopartículas são tipicamente recobertas com polietilenoglicol (PEG) ou Dextran (BOUZIGUES, 2011).

Apesar do avanço significativo da pesquisa de nanomateriais baseados em lantanídeos na área de nanomedicina, a avaliação da biotoxicidade ainda não é amplamente estudada e bem compreendida. A toxicidade depende de muitos fatores que incluem a composição do nanomaterial, dosagem, funcionalização da superfície, carga superficial, tamanho da partícula, tempo de incubação em células, tipo de linhagem celular, etc. (ZHANG; *et. al.*, 2014).

A avaliação quantitativa da viabilidade celular pode ser realizada através dos ensaios colorimétricos com sais tetrazólio, como o MTT, 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il) 2,5-difenil brometo de tetrazólio ou o MTS, 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfofenil)-2H-tetrazólio. Nesses ensaios, utilizam-se agentes redutores NADH e NADPH como marcadores da atividade metabólica. A Tabela 3.4 mostra que a maioria das NPs contendo lantanídeos apresenta baixa toxicidade em uma certa faixa de concentração e período de incubação limitado (ZHANG; *et. al.*, 2014).

Figura 3-29 – (a) Coeficientes de absorção (μ_a) e de espalhamento reduzido (μ_s') dos maiores componentes do tecido; espectros de fluorescência dos cromóforos presentes no tecido [NADH, DNA, elastina, colágeno, dinucleotídeo de flavina adenina (FAD)] e espectros de fluorescência de QDs comerciais e fluoróforos orgânicos; coeficientes de espalhamento reduzido de tecidos da pele, cérebro e coração, (b) Espectros de luminescência Stokes e anti-Stokes de nanopartículas dopadas com lantanídeos, (c) Sensibilidade de fotodetectores disponíveis, (d) Estado da arte de lasers discretos e sintonizáveis



Fonte: Adaptado de (LIU; *et. al.*, 2017)

Tabela 3.4 - Citotoxicidade de nanomateriais de lantanídeos como agentes para imageamento óptico/ ressonância magnética e multimodal.

	Tamanho / nm	Recobrimento	Citotoxicidade			
			Método	Viabilidade (%)	Concentração Máxima	Tempo / h
YVO ₄ :Eu	20	PAA	MTT	>90	200 mg/mL	48
NaGdF ₄ :Nd / NaGdF ₄	15	-	MTS	100	300 mg/mL	48
(α -NaYbF ₄ :Tm) / CaF ₂	91	PEI	MTT	95	~100 μ g/mL	4
NaYF ₄ :Yb,Er	40	PEG	MTT	>90	3 nM	48
Gd-DTPA - Fe ₃ O ₄	80	PAA	MTT	>90	1,12 mg/ μ L	24
Gd ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	14	HDA-G2	MTT	~100	80 μ g/mL	48
Y ₂ O ₃ :Eu,Gd	20	FA	MTT	~100	500 nM	48
NaYF ₄ :Yb,Er@Fe ₂ O ₃ @Au	220	PEG	MTT	>90	1,2 mg/mL	24
NaLuF ₄ :Yb,Tm	17	Ácido Cítrico	MTT	>90	1000 μ g/mL	48
¹⁸ F - NaYF ₄ :Yb,Er	18	α - Ciclodextrina	MTT	>80	800 μ g/mL	24
¹⁵³ Sm - NaLuF ₄ :Yb,Tm	45	β - Ácido Amino-hexanoico	MTT	~94	1000 μ g/mL	48
Gd-DTPA-NaLuF ₄ :Yb,Tm	30	Sílica	MTT	>95	500 μ g/mL	24
NaLuF ₄ :Gd,Yb,Er,Tm	80 - 100	Glutamato de Sódio e DTPA	MTT	90	800 μ g/mL	24
¹²⁴ I - NaGdF ₄ :Yb,Er	32	PEG	MTT	~100	<50 μ g/mL	72
¹⁸ F - NaYF ₄ :Gd,Yb,Er	22 - 30	FA-AA	MTT	>95	800 μ g/mL	10

Fonte: (ZHANG; *et. al.*, 2014).

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram preparados os semicondutores luminescentes de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ *via* método de coprecipitação e os semicondutores de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ *via* método de síntese hidrotérmica. A seguir, serão descritos os reagentes utilizados nas sínteses, os procedimentos para a preparação dos materiais luminescentes e as técnicas experimentais de caracterização. Em vista da potencial aplicação biológica dos materiais, serão apresentados os estudos de viabilidade celular, através do teste colorimétrico com o corante tetrazólio MTS, bem como os materiais e reagentes utilizados nos testes.

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados foram empregados sem tratamento prévio. Na Tabela 4.1 encontra-se a relação das substâncias usadas nas sínteses, bem como suas procedências:

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos semicondutores luminescentes.

Substância	Composição	Procedência
Óxido de európio 99, 99%	Eu_2O_3	Sigma (PA)
Óxido de térbio 99, 99%	Tb_4O_7	Sigma (PA)
Óxido de neodímio 99,99%	Nd_2O_3	Sigma (PA)
Ácido clorídrico 37%	HCl	Caal (PA)
Hidróxido de amônio 27%	NH_4OH	Caal (PA)
Etanol absoluto	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck (PA)
Cloreto de Estanho (II)	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth (PA)
Cloreto de estanho (IV)	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma (PA)
Cloreto de titânio (III)	TiCl_3	Vetec (PA)
Nitrato de prata	AgNO_3	Synth (PA)

Fonte: A autora

4.2 Métodos de Síntese

Os esforços para preparar nanopartículas (NPs) dopadas com lantanídeos surgiram no final dos anos 1990, através das novas possibilidades de nanoengenharia, onde química, física, biologia e ciência de materiais atuam de maneira sinérgica para a produção de novos materiais. Entretanto, os produtos resultantes das primeiras tentativas geralmente exibiam baixa dispersibilidade e tinham dimensões na faixa sub-micrométrica, decorrentes das altas temperaturas de síntese. As pesquisas foram direcionadas, então, principalmente para a síntese química por via úmida, em temperaturas relativamente baixas (TJONG, 2014).

Os avanços nos métodos de síntese para obtenção de nanomateriais permitem um *design* racional de NPs e atualmente é possível sintetizá-las com várias composições, bem como estruturas mais complexas do tipo "*core-shell*". Vale ressaltar que a qualidade das NPs sintetizadas é afetada tanto pelo método sintético específico quanto pela composição química e estrutura cristalina do material de interesse. Além disso, se o objetivo é a obtenção de NPs com estreita distribuição de tamanho e alta dispersibilidade, deve-se utilizar uma combinação de vários métodos de síntese. Nesta seção, resalta-se o estado da arte de duas abordagens químicas por via úmida: a coprecipitação e a síntese hidrotérmica, que foram as rotas sintéticas abordadas no trabalho (TJONG, 2014).

O método de coprecipitação consiste na precipitação de produtos parcialmente solúveis em água, sob condições de supersaturação, seguida de decomposição térmica para a obtenção de óxidos. As reações de precipitação podem ser induzidas de inúmeras formas, como: redução, fotoredução, oxidação, hidrólise, temperatura e concentração (CUSHING, KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

Dentre as formas de se produzir óxidos, destacam-se as reações de precipitação entre sais metálicos e uma base. O mecanismo para esse tipo de reação de precipitação não é direto, mas acredita-se que ocorram reações complexas onde os cátions inicialmente precipitam na forma de hidróxidos poliméricos. Após um período de digestão da amostra, necessário para induzir a recristalização, os hidróxidos sofrem desidratação e formam estruturas cristalinas

de óxidos. A técnica é eficiente não só para o preparo de óxidos, como também para outros materiais inorgânicos, já que ela garante uma boa homogeneização dos materiais de partida e fornece, por consequência, produtos altamente uniformes. Deve-se ressaltar que, do ponto de vista ambiental, a síntese por coprecipitação é classificada como ambientalmente correta, pois baseia-se nos princípios da “química verde”. Além disso, a síntese é pouco dispendiosa do ponto de vista econômico e, por esses motivos, a técnica foi escolhida para obtenção dos materiais aqui estudados (CAMILO, 2006).

O desenvolvimento da síntese hidrotérmica também está intimamente ligado ao desenvolvimento de nanomateriais. O primeiro registro de processo hidrotérmico data da metade do século XIX, quando este foi utilizado para preparar partículas de quartzo de tamanho submicrométrico e nanométrico. Entretanto, a pesquisa e aplicação do processo hidrotérmico em síntese de materiais permaneceu estacionária de 1840 ao início dos anos 1990, pelo fato de ainda não estarem disponíveis técnicas para caracterizar produtos em nanoescala. Com o excelente progresso alcançado no entendimento de propriedades físicas e químicas de sistemas hidrotérmicos, houve o desenvolvimento do processo solvotérmico. A única diferença é que esse método utiliza solventes orgânicos para a fabricação bem controlada de nanomateriais (ALIOFKHAZRAEI, 2016).

A síntese hidrotérmica refere-se à preparação via reação química, em solução aquosa, usualmente realizada dentro de vasos de reação especializados, denominados autoclaves, os quais são usados para fornecer um ambiente selado e com alta pressão. De maneira geral, além da autoclave, os processos hidrotérmicos necessitam da sinergia entre três classes de reagentes (ALIOFKHAZRAEI, 2016):

- **Precusores:** Reagentes em forma de soluções, gel e/ou suspensões;
- **Mineralizadores:** aditivos orgânicos ou inorgânicos com altas concentrações usados para controlar o pH das soluções;
- **Aditivos:** orgânicos ou inorgânicos em concentrações relativamente baixas, adicionados para promover a dispersão da partícula ou para controlar a morfologia do cristal.

O método hidrotérmico é capaz de melhor controlar desde o precursor molecular, até os parâmetros de reação como temperatura, pH, concentrações de reagentes precursores e aditivos, de forma que os produtos finais possam ser fabricados com os tamanhos de partículas e morfologias desejáveis. A síntese hidrotérmica fornece produtos altamente cristalinos e homogêneos, com baixo consumo de energia, em relação às sínteses de estado sólido, e baixo impacto ambiental, já que não utiliza solventes orgânicos tóxicos (ALIOFKHAZRAEI, 2016).

Em um típico procedimento de síntese hidrotérmica, para a fabricação de NPs, geralmente são adicionados, aos precursores reacionais, alguns aditivos orgânicos e/ou surfactantes com grupos funcionais específicos a fim de alcançar o controle simultâneo de fases cristalinas, tamanhos e morfologias. Em alguns casos, um tratamento a altas temperaturas após a síntese hidrotérmica, pode ser necessário para a formação das NPs nas condições de interesse (ALIOFKHAZRAEI, 2016).

Os mecanismos fundamentais relacionados à coprecipitação ou ao método hidro(solvo)térmico ainda não estão completamente entendidos. Entretanto, o modelo clássico para o crescimento de coloides monodispersos de LaMer, descreve a formação de partículas em uma solução homogênea como um processo de auto-nucleação. Isso acontece através das sucessivas adições de átomos para formar núcleos, bem como através da dissolução de fases instáveis e concomitante reprecipitação de fases estáveis (CAETANO; *et. al*, 2014).

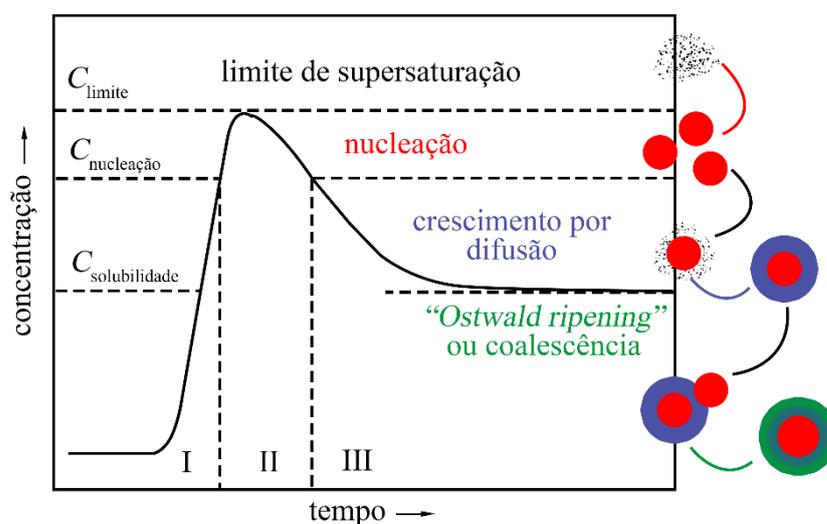
A Figura 4.1 explica o modelo de LaMer onde após o início da reação, há um acúmulo de precursores, os quais criam um grau de supersaturação (estágio I). Quando o nível de supersaturação atinge um limiar crítico, ocorre a nucleação (estágio II), de modo que as taxas relativas entre os processos de nucleação e crescimento determinam o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas. Obtém-se uma menor dispersão de tamanho quanto a taxa de nucleação é predominante à taxa de crescimento das partículas. Quando a taxa de nucleação ultrapassa a taxa de formação do precursor, há um crescimento das NPs (estágio III), sendo que este pode prosseguir através das seguintes maneiras (DUNNE; *et. al*, 2015):

- Via adição de monômeros, nas quais unidades precursoras adicionais

depositam-se nos núcleos pré-formados na solução;

- Através do “Ostwald Ripening” ou amadurecimento das partículas, onde núcleos pequenos, energeticamente desfavorecidos, sofrem redissolução, depositando-se em núcleos maiores e termodinamicamente favoráveis.
- Via coalescência, na qual múltiplas partículas se agregam.

Figura 4-1 - Modelo de LaMer para nucleação e crescimento de partículas



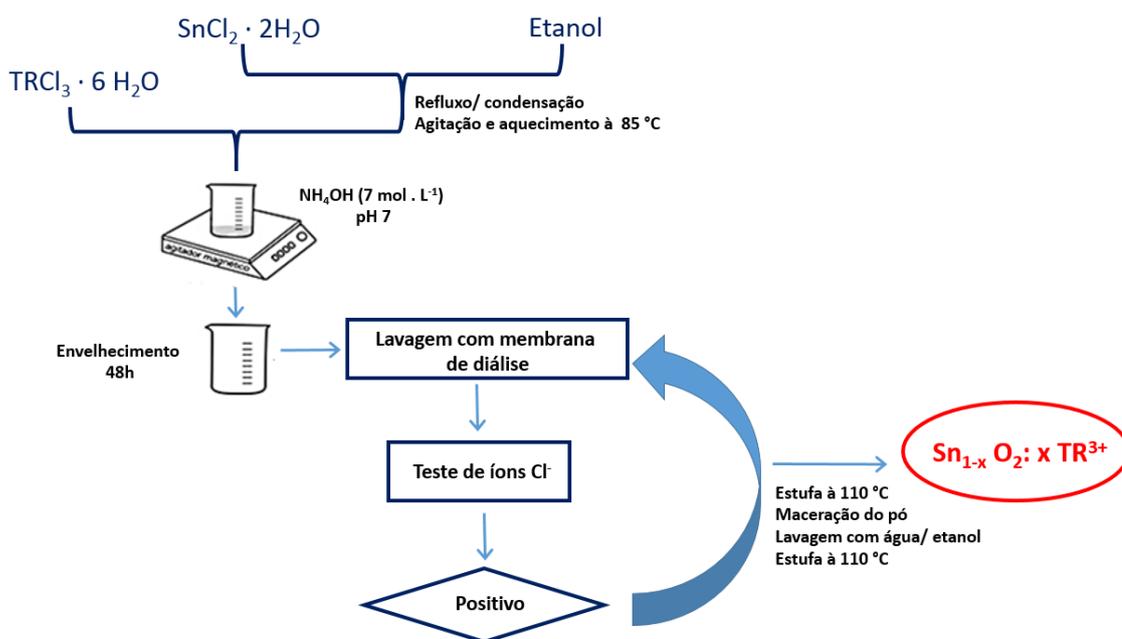
Fonte: Adaptado de (DUNNE; *et. al*, 2015).

Vale ressaltar que processos secundários, como “Ostwald Ripening” e agregação afetam de maneira significativa as propriedades como tamanho, morfologia, cristalinidade e distribuição de tamanho de partícula dos produtos. Além disso, fatores como temperatura, concentração e taxa de agitação também podem influenciar nos processos de precipitação (CUSHING; KOLESNICHENKO; O' CONNOR, 2004).

Neste trabalho, os nanofósforos de SnO_2 dopados com európio e térbio foram preparados através do método de coprecipitação (Figura 4-2). As soluções aquosas dos cloretos de terras raras ($\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foram adicionadas à solução de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, previamente solubilizada em etanol. Sobre a mistura resultante, adicionou-se uma solução aquosa de NH_4OH (7 mol.L^{-1}), até atingir pH 7, levando a formação de um precipitado branco gelatinoso. O precipitado foi envelhecido por dois dias na água-mãe. Para a eliminação eficiente dos íons Cl^- colocou-se o produto resultante em membrana de diálise (Spectra/Por® com tamanho de poro de 22 mm), submersa em água

destilada sob agitação constante. A eliminação dos íons Cl^- foi acompanhada através do teste qualitativo turbidimétrico com AgNO_3 e essa eliminação ocorreu por osmose através da lavagem constante com água destilada.

Figura 4-2 - Esquema de coprecipitação para síntese dos nanofósforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$.

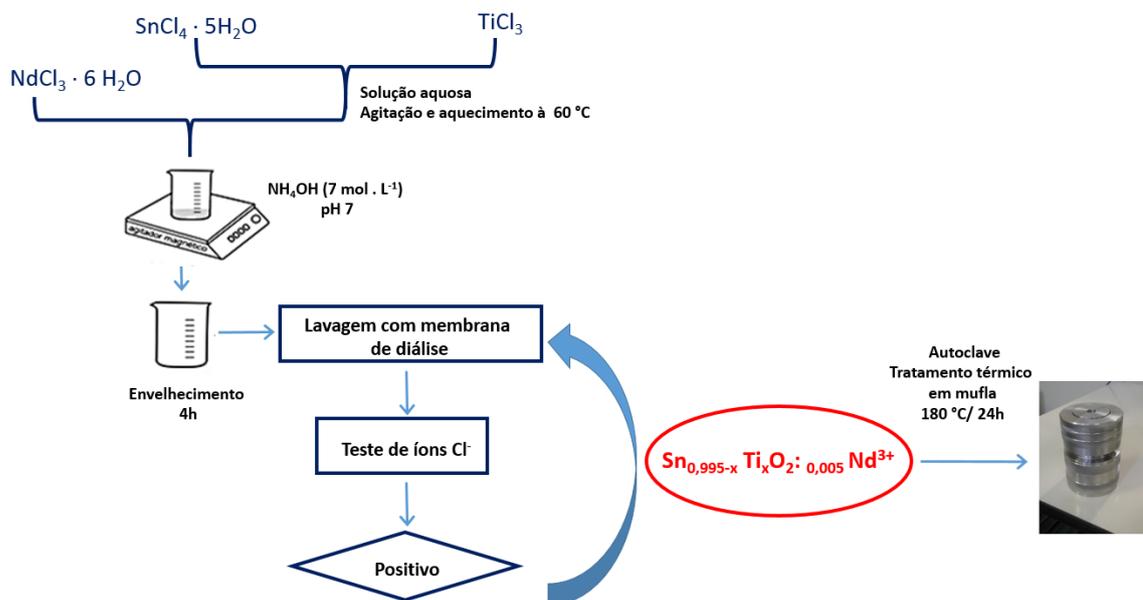


Fonte: A autora.

As porcentagens molares de dopantes TR^{3+} foram de 0,5 e 2,0 mol% (em relação ao Sn) e as temperaturas de tratamento térmico foram de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Realizou-se também um estudo sistemático, com variação da temperatura de tratamento térmico, para o material de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5mol%). As temperaturas analisadas foram: $100\text{ }^\circ\text{C}$, $400\text{ }^\circ\text{C}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Já os óxidos mistos de $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ dopados com Nd^{3+} foram preparados através da combinação entre os métodos de coprecipitação e síntese hidrotérmica (Figura 4-3). Partiu-se de uma solução aquosa contendo $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, TiCl_3 e $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em proporções estequiométricas, seguida da neutralização com NH_4OH ($7\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), até pH 7, levando a formação de um precipitado branco gelatinoso. O precipitado foi envelhecido por 4h na água mãe e posteriormente houve a eliminação dos íons Cl^- com membrana de diálise. Após o teste turbidimétrico com AgNO_3 apresentar resultado negativo para Cl^- , transferiu-se o gel resultante para um reator hidrotérmico, que foi colocado em forno mufla, para tratamento térmico a $180\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24h.

Figura 4-3 - Esquema de métodos combinados de coprecipitação e síntese hidrotérmica para os materiais $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$



Fonte: A autora.

O reator hidrotérmico, modelo convencional, foi construído nas dependências do IPEN e consiste de uma autoclave de aço inox com uma cápsula interna de politetrafluoroetileno (PTFE). A proporção entre estanho e titânio na matriz teve variação de x : 15, 50 e 85% na solução sólida $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:0,5\text{Nd}^{3+}$ (mol%). O objetivo da variação das concentrações de Ti e Sn era de acompanhar as taxas relativas às fases anatase e rutilo, bem como a influência da estrutura cristalina nas propriedades espectroscópicas. A concentração de Nd^{3+} permaneceu fixa e igual 0,5 mol% em relação ao estanho.

4.3 Caracterizações

Com o objetivo de obter informações acerca da pureza de fase, cristalinidade, incorporação e homogeneidade dos dopantes na matriz hospedeira, estabilidade térmica, morfologia e tamanho das partículas, os materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ foram caracterizados por diversas medidas instrumentais. As técnicas de caracterização utilizadas no trabalho foram: 1) espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); 2) análise termogravimétrica (TG/DTG); 3) difratometria de raios X pelo método do pó (DRX); 4) microscopia eletrônica de

varredura (MEV); 5) espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e 6) microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O estudo da fotoluminescência foi realizado através da espectroscopia de reflectância difusa na região do UV – Vis – NIR, espectroscopia eletrônica de excitação e emissão, bem como dos tempos de vida de emissão do estado excitado.

4.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A radiação na região do infravermelho refere-se à uma ampla faixa do espectro eletromagnético compreendida entre o fim da região do visível (~700 nm) e o início da região das micro-ondas (~0,2 mm). Entretanto, quando se trata de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, geralmente utiliza-se o número de onda ($\bar{\nu}$), cuja unidade é o centímetro recíproco (cm^{-1}). Dessa forma, a radiação no infravermelho pode ser subdividida em três regiões: i) infravermelho próximo (12500 – 4000 cm^{-1}); ii) infravermelho médio (4000 – 650 cm^{-1}); iii) infravermelho distante (650 – 100 cm^{-1}) (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

As moléculas, bem como as ligações entre seus átomos, estão em constante movimento e possuem modos vibracionais. Logo, elas absorvem frequências de radiação equivalentes às suas frequências vibracionais e, como consequência, há uma amplificação da vibração. A intensidade do sinal em um espectro de absorção na região do infravermelho depende das regras de seleção para a transição vibracional em questão e pode ser tratada em termos de absorbância, transmitância ou reflectância (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

As vibrações associadas às ligações entre átomos podem ser classificadas, entre outros, em estiramentos (ν) e deformações (δ). A primeira trata-se de um movimento rítmico ao longo do eixo de vibração de tal modo que as distâncias interatômicas sofram extensões e contrações. Já as vibrações de deformação, como flexão e torção, devem consistir em mudanças nos ângulos de ligação, com referência a um conjunto de coordenadas arbitrariamente estabelecidas na molécula (SILVERSTEIN; WEBSTER, 1998).

Deve-se ressaltar que a frequência ou o comprimento de absorção depende das massas relativa dos átomos, bem como das constantes de forças das ligações. Por exemplo, ligações entre átomos leves tendem a aparecer em

frequências mais altas, como no caso do estiramento das ligações O-H ($3600 - 3000 \text{ cm}^{-1}$). Já os estiramentos envolvendo espécies mais pesadas (como os íons TR^{3+}) tendem a aparecer em frequências mais baixas ($\sim 650 - 450 \text{ cm}^{-1}$). Além disso, para que uma ligação absorva energia na faixa do infravermelho, é necessário que a molécula possua um momento dipolo que mude em função do tempo (ASSUNÇÃO, 2017).

Os espectros FTIR foram registrados num espectrofotômetro de infravermelho da Bruker (modelo Alpha) que possui o módulo de amostra por reflectância total atenuada (ATR, cristal de diamante) pertencentes ao Laboratório de Espectroscopia Molecular do Instituto de Química da USP. No método de ATR empregou-se uma massa de 2 mg de material sobre o cristal de diamante e as análises foram realizadas em uma janela espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com 100 scans de acumulação.

4.3.2 Análise termogravimétrica

A análise térmica pode ser definida como um grupo de técnicas nas quais se acompanham as variações em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação, enquanto a mesma é submetida a uma programação de temperatura. Para que uma técnica seja considerada termoanalítica, devem ser satisfeitos três critérios: (IONASHIRO; GIOLITO, 2004).

- Uma propriedade analítica deve ser medida;
- A medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura;
- A medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura.

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas estão a análise termogravimétrica / termogravimetria derivada (TGA / DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). A análise termogravimétrica pode ser definida como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. A DTG é um arranjo matemático na qual a variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da

temperatura ou do tempo. Em outras palavras, a DTG é a derivada primeira da TG (IONASHIRO; GIOLITO, 2004).

Deve ser compreendido que uma curva DTG não contém mais informações que uma curva TG. Entretanto, a curva DTG fornece uma pronta visualização da temperatura na qual a taxa de variação de massa é máxima, T_{pico} , além de informações adicionais sobre T_{onset} e T_{endset} . Observa-se ainda que a área do pico sob a curva DTG é diretamente proporcional à variação de massa e que a altura do pico a qualquer temperatura fornece a razão de variação de massa naquela temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 2004).

Neste trabalho, as curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em uma termobalança SDTA 822 (Mettler Toledo) usando amostras de aproximadamente 10 mg em cadinho de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As curvas DTG foram obtidas a partir da derivatização do sinal eletrônico da curva TG.

4.3.3 Difração de raios X – método do pó (DRX)

A determinação da estrutura de sólidos é feita através da difração de raios X. De uma maneira similar àquela em que a luz é difratada, raios X também podem ser difratados. Átomos ou íons localizados em uma matriz regular de um sólido cristalino podem difratar um feixe de raios X e o padrão resultante é detectado. Os feixes difratados através de átomos em planos sucessivos podem ser cancelados se estes estiverem em fase, sendo que para estarem em fase, eles precisam obedecer a Lei de Bragg, descrito na equação 13 (CALLISTER, 2007):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (13)$$

Onde:

λ : comprimento de onda dos raios X;

d : distância entre os planos;

θ : ângulo de incidência do feixe de raios X no plano.

Uma vez que os valores de θ podem ser medidos diretamente, os

valores de d podem ser calculados, dado o comprimento de onda do raio X usado. As medidas da intensidade do feixe difratado em cada direção fornece uma determinação completa da estrutura. Cada átomo na rede age como um centro espalhador e, então, a intensidade total em uma dada direção de feixes difratados depende das contribuições dos átomos individuais que estão em fase. Por tentativa e erro, o arranjo dos átomos que melhor contribui para as intensidades observadas de reflexões é selecionado (CALLISTER, 2007).

Quando há disponível somente um pó cristalino, e não um monocristal, tem-se que cada partícula de um pó comporta-se como um pequeno cristal, orientado randomicamente em relação ao feixe de raio X incidente. Parte dos cristais estarão corretamente orientados e então os planos (100) podem refletir o feixe. Outros estarão corretamente orientados para as reflexões (110) e assim por diante. Cada conjunto de planos na rede será capaz de sofrer reflexão e, então, a massa do pó é equivalente à de um monocristal rotacionado em relação a todos os eixos possíveis (CALLISTER, 2007).

A técnica de difração de raios X - método do pó (DRX) pode ser usada para estudar nanomateriais sem diferenças significantes do caso de materiais *bulk*. Entretanto, deve-se notar que há um considerável alargamento dos picos de Bragg, assumindo-se que um cristal ideal, perfeito e infinito não é satisfeito em nanocristais. Então, a técnica DRX aplicada à nanomateriais fornece informações importantes sobre a morfologia externa dos cristalitos da amostra, enquanto que para materiais *bulk*, somente é obtida informação cristalográfica interna. Em outras aplicações, por exemplo, em análises qualitativas e quantitativas das fases cristalinas ou no refinamento da estrutura atômica, os procedimentos são similares àqueles empregados no caso de pós microcristalinos (DA RÓZ; *et. al.*, 2017).

A identificação de fases e determinação da composição é uma das aplicações mais comuns da técnica DRX, e fornece informação tanto para materiais *bulk* quanto para nanomateriais. Através desta técnica é possível calcular o diâmetro do cristalito pela equação de Scherrer, representado na Equação 14 (CALLISTER, 2007):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (14)$$

Onde:

λ : comprimento de onda da radiação

D: tamanho do cristalito

K: fator de forma (0,94 para partículas esféricas)

β : integral da largura meia altura do pico a θ radianos

θ = ângulo de Bragg

O parâmetro β deve ser corrigido para a largura instrumental usando a Equação 15, onde β_{exp} é a largura experimental e β_{inst} é a largura instrumental extraída de uma amostra padrão de NaCl ou KCl nas mesmas condições de medida.

$$\beta = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2} \quad (15)$$

É importante lembrar que o tamanho do cristalito não é o tamanho do agregado policristalino. Geralmente um cristal ou cristalito refere-se a um domínio de difração que coerentemente dispersa raios X. Como dito anteriormente, pode-se obter informações cristalográficas de nanomateriais similarmente àquela empregada para materiais *bulk*. Entretanto, deve-se ressaltar que o alargamento dos picos de Bragg produzidos em sistemas nanocristalinos, com consequente redução da altura, pode atrapalhar a observação de picos muito próximos ou de baixa intensidade (DA RÓZ; *et. al.*, 2017).

Dessa forma, é importante tomar algumas precauções básicas ao tentar identificar as fases presentes nos nanomateriais. Alguns pesquisadores preferem crescer os cristais usando tratamentos térmicos à temperaturas relativamente altas, para reduzir a largura dos picos, permitindo a separação de picos próximos. Este procedimento não é recomendado, pois pressupõe que os cristais maiores têm as mesmas fases que os nanocristais originais, o que usualmente não é o caso. Nesses casos, é necessário coletar a quantidade de fótons com boa qualidade estatística e usar algumas ferramentas matemáticas em ordem a separar as contribuições correspondentes à cada pico, ou modelar o difratograma inteiro, como no método de Rietveld, por exemplo (DA RÓZ; *et. al.*, 2017).

Os dados de raios X – método do pó foram obtidos em um

equipamento Rigaku Miniflex II pertencente ao Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) - IPEN. Os difratogramas dos materiais foram registrados na faixa de 2θ de 10 – 80° com passo 0,04°, utilizando a radiação Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), utiliza-se um feixe de elétrons de alta energia, o qual é gerado termoionicamente ou por emissão de campo. Os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial (0,3 a 30 keV), percorrendo o equipamento, sendo que o sistema é mantido sob vácuo para não ocorrer interação do feixe com partículas do ar. Como consequência, são produzidos diversos tipos de sinais na superfície da amostra, que incluem os elétrons Auger, fótons devido à fluorescência de raios X e outros fótons de diversas energias (WATT, 1997).

Porém, os mais utilizados para a obtenção de imagens são os elétrons retroespalhados e os secundários. Os elétrons retroespalhados são resultantes de uma colisão elástica entre o feixe de elétrons e as camadas mais superficiais da amostra. No caso dos elétrons secundários, ocorre a interação com átomos de camadas mais internas do material e estes acabam perdendo energia, podendo ser absorvidos novamente pela superfície (WATT, 1997).

O microscópio eletrônico de varredura, além de produzir imagens, pode ser utilizado para determinar a composição do material pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (*energy dispersive spectroscopy*, EDS). Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons de camadas eletrônicas mais internas do átomo são ejetados. Elétrons de camadas mais externas ocupam a vacância daqueles ejetados e, nesse processo, ocorre a emissão de um fóton de energia na faixa dos raios X (REDÍGOLO, 2011; GOLDSTEIN *et. al.*; 2017).

Devido às transições eletrônicas distintas, diferentes elementos químicos emitem espectros com linhas de emissão características que permitem a realização de análises qualitativas e quantitativas. Quando ocorre transição eletrônica de camadas L e M para a camada K, obtém-se um espectro da série K

(radiações características $K\alpha$ e $K\beta$). O espectro da série L (radiações características ($L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ e outras) é obtido quando ocorre transição eletrônica das camadas M e N para a camada L. Já os espectros de emissão das séries M e L ocorrem de forma similar envolvendo transições eletrônicas de camadas mais externas (REDÍGOLO, 2011; GOLDSTEIN; *et. al.*, 2017).

Portanto, através da técnica EDS, é possível determinar quais elementos estão presentes nas amostras e identificar a composição do material. Todos os elementos do número atômico 4 (Be) ao 92 (U) podem ser detectados em princípio, apesar de que nem todos os instrumentos são equipados para elementos leves ($Z < 10$). O limite de detecção no EDS depende das condições da superfície da amostra, podendo detectar elementos em concentrações maiores (10% em massa) e menores (entre 1 e 10% em massa). A microanálise eletrônica convencional excitada por raios X é tipicamente realizada com um feixe de energia incidente selecionado entre 10 keV e 30 keV, já que nessa faixa, o feixe de energia é capaz de excitar uma ou mais camadas atômicas para todos os elementos da tabela periódica, exceto hidrogênio e hélio (WATT, 1997; GOLDSTEIN *et. al.*; 2017).

As micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas em um microscópio *Field Emission* da JEOL, modelo JSM 7601F, equipado com microsonda de energia dispersiva de raios X (EDS) da NORAN *Instruments Model System SIX*, pertencente ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN. Os materiais foram dispersos em isopropanol, tratados em ultrassom por cerca de 30 minutos sendo, por fim, depositados em fitas de carbono. A voltagem utilizada para realização das micrografias e medidas de EDS foi de 5 kV e 15 kV, respectivamente.

4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão permite revelar o tamanho e a morfologia do cristal, identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, dentre outros. O microscópio eletrônico de transmissão é constituído basicamente por um sistema de iluminação, uma coluna que contém o sistema de lentes, o porta amostra, bem como detectores externos (WILLIAMS; CARTER, 2009).

O sistema de iluminação é encarregado de gerar o feixe de elétrons e as principais fontes de emissão de elétrons são a termoiônica (filamento de tungstênio e LaB_6) e a de emissão de campo (FEG). Este último, pelas suas características de alto brilho e coerência, são desejados quando é necessária ultra-alta resolução de imagem. Devido a utilização de feixe de elétrons, há necessidade de cuidados com a espessura da amostra, do uso de vácuo em todo o percurso do mesmo e de filmes ou telas fluorescentes para aquisição das imagens (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Através da microscopia eletrônica de transmissão, a imagem é gerada como consequência dos tipos de interações físicas entre os elétrons e a amostra. Essas interações são referentes a tipos distintos de espalhamentos, sendo a intensidade do feixe dependente de forma direta dos processos, de modo que quanto menor for o número de elétrons transmitidos, mais escura será a região da imagem (WILLIAMS; CARTER, 2009).

As micrografias eletrônicas de transmissão foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão, modelo JEOL – JEM 2100, Inc. USA, pertencente ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do IPEN. Foi utilizado o filamento de LaB_6 como fonte de elétrons a 120 kV. Os materiais foram dispersos em isopropanol, tratados em ultrassom por cerca de 30 minutos e gotejados sobre uma grade de cobre de 200 mesh recoberta com filme de carbono.

4.3.5 Espectroscopia de fotoluminescencia

Os espectros de refletância difusa foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Shimadzu UV – 2600 equipado com esfera integradora, a qual permite a obtenção de espectros de amostras sólidas. O BaSO_4 foi utilizado como amostra padrão nas medidas. Os espectros de excitação e emissão de luminescência foram registrados à temperatura ambiente em intervalos específicos para cada amostra. O equipamento utilizado foi um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon – Fluorolog 3 com lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação, monocromadores de excitação simples e emissão duplo (iHR320) e detector Synapse Horiba Jobin Yvon E2V CCD30 com resolução de 1024x256 pixels. Todos os dados espectrais foram coletados em um

ângulo de 22,5° (*front face*). Os equipamentos pertencem ao Laboratório dos Elementos do Bloco f do Instituto de Química da USP (LEBf-IQ-USP).

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no Laboratório de Terras Raras (BSTR-Lumi) da Universidade Federal de Pernambuco, usando um espectrofluorímetro FLUOROLOG3 ISA/Jobin-Yvon, método de coleta em alto ângulo, equipado com uma fotomultiplicadora da Hamamatsu R928P, um fosforímetro SPEX 1934 D, lâmpada de xenônio de 450 W e lâmpada pulsada de Xe-Hg de 450W. Os diagramas de cromaticidade foram obtidos com base nos espectros de emissão à temperatura ambiente (Eu^{3+} e Tb^{3+}) com auxílio do *software LED Color Calculator da OSRAM*.

Os espectros dos materiais com emissão no infravermelho foram registrados à temperatura ambiente com um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon – Fluorolog FL3 – 22 equipado com monocromador duplo de excitação, monocromador duplo de emissão e fotomultiplicadora H10330-75. A fonte de excitação foi um laser de 808 nm da Changchun New Industries, com potência de 3W. Os equipamentos utilizados pertencem à Central de Análises Espectroscópicas do Departamento de Química da USP- Ribeirão Preto

4.4 Estudo de toxicidade a nível celular das nanopartículas

Neste estudo, foi utilizada a linhagem de fibroblastos murinos NIH/3T3 (ATCC[®] CRL-1658[™]). Resumidamente, as células foram cultivadas em meio DMEM (*Dubelcco's Modified Eagle's Medium*) alta glicose suplementado com 10% de Soro Fetal Bovino, 1% de solução de antibióticos (10.000 UI/mL de penicilina, 10 mg/mL de estreptomicina) (Gibco[™], Carlsbad, CA, EUA) e incubadas em estufa a 37°C com 5% de CO₂.

Para avaliar a citotoxicidade *in vitro*, as células NIH/3T3 (passagem número 18 e 19) foram semeadas em microplacas de 96 poços (2 x 10⁴ células por poço) e incubadas por 24 h. As soluções de nanopartículas foram preparadas em PBS, sonicadas por 30 minutos e diluídas em meio de cultura. Então as células foram tratadas com 12 diferentes concentrações (0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 3,9, 7,8, 15,6, 31,3, 62,5, 125, 250, 500 µg mL⁻¹).

Células não tratadas com nanopartículas e células tratadas com 0,5% de Triton™ X-100 (Sigma-Aldrich®, Saint Louis, MO, EUA) foram utilizadas como controles negativos e positivos, respectivamente. Ao final da exposição, adicionou-se a cada poço 20 µL da solução de MTS/PMS (Promega Corporation, Madison, WI, EUA), sendo que as células foram incubadas durante 2 h. Em seguida, registrou-se os valores das absorvâncias a 490 nm, utilizando um leitor de microplacas. A porcentagem de viabilidade celular foi calculada de acordo com a equação 16, onde DO é densidade óptica:

$$Viabilidade\ celular\ (\%) = \frac{DO_{Amostra} - DO_{Background}}{DO_{Grupo\ Controle} - DO_{Background}} \times 100 \quad (16)$$

O experimento foi realizado em triplicata e todos os resultados foram apresentados como porcentagens de viabilidade celular (expressos como média ± desvio padrão) em comparação às células do controle negativo, que foram consideradas 100% viáveis.

Capítulo 5

SÍNTESES E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

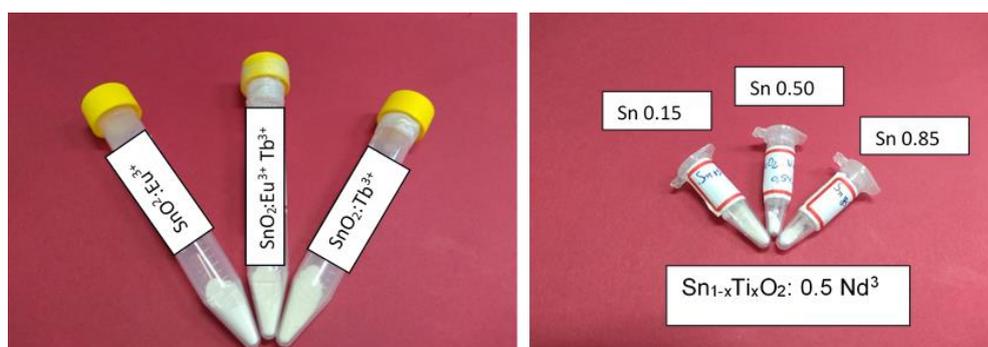
5 SÍNTESES E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste trabalho foram investigadas a pureza de fase, cristalinidade, estabilidade térmica, localização dos dopantes, morfologia e tamanho das partículas para os materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, preparados pelo método de coprecipitação e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, preparados *via* método de síntese hidrotérmica. As técnicas de caracterização utilizadas foram: espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios X – método do pó (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

5.1 Síntese dos nanomateriais semicondutores $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$.

A síntese dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, obtidos pelo método de coprecipitação, foi efetiva. Após a obtenção e secagem do gel à 100 °C, os luminóforos exibiam aparência vítrea. Já as amostras trituradas apresentaram-se em forma de pó branco opaco. Os luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, preparados *via* síntese hidrotérmica também apresentam aparência vítrea e cor esbranquiçada, porém com brilho. (Figura 5.1).

Figura 5-1 .- Fotografia dos compostos sintetizados



Fonte: A autora.

5.2 Caracterização estrutural

5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

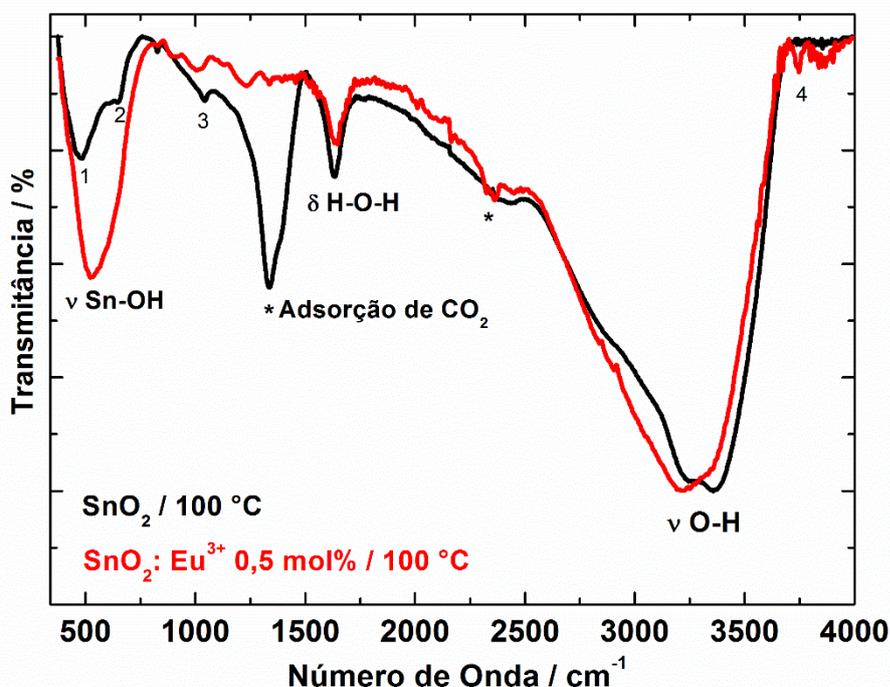
Neste trabalho, a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi utilizada como ferramenta para a caracterização dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$. Essa análise tem como objetivo investigar a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais metal – oxigênio (M–O) e bandas referentes às moléculas de água, bem como para comprovar a ausência de bandas atribuídas aos precursores ou impurezas advindas dos processos de síntese. Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram registrados com as amostras em estado sólido, utilizando-se o módulo de reflectância total atenuada (ATR), sob temperatura ambiente, no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

A Figura 5.2 mostra os espectros FTIR para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5mol %), como preparado (seco à $100 \text{ }^\circ\text{C}$), em comparação com a matriz de SnO_2 sem dopagem, preparada nas mesmas condições. Observa-se, para ambos materiais, uma banda larga na região de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao estiramento O-H da água ($\nu_{\text{O-H}}$) e das hidroxilas ligadas aos diferentes metais. A banda de intensidade média em aproximadamente 1635 cm^{-1} foi atribuída à deformação angular da H-O-H ($\delta_{\text{H-O-H}}$). Especificamente para a matriz de SnO_2 sem dopagem, aparecem bandas de absorção em (1) 476 cm^{-1} , (2) 662 cm^{-1} (ombro) e (3) 1030 cm^{-1} referentes, ao estiramento O-Sn-O ($\nu_{\text{O-Sn-O}}$), deformação Sn-O-Sn ($\delta_{\text{Sn-O-Sn}}$) e deformação de hidroxilas ligadas ao Sn terminal $\delta_{\text{OH (Sn-OH, Td)}}$ respectivamente. Há também uma banda de absorção forte em $\sim 1334 \text{ cm}^{-1}$, atribuída à adsorção de CO_2 (AMALRIC-POPESCU; BOZON-VERDURAZ, 2001; PAGANINI, 2012).

Especificamente para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, há uma banda de absorção em aproximadamente 521 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento Sn-OH ($\nu_{\text{Sn-OH}}$). Observa-se também que a banda atribuída ao $\nu_{\text{O-H}}$ desloca-se para regiões de menor energia, o que pode ser atribuído a mudança na energia de ligação, devido à incorporação dos íons Eu^{3+} , com raio iônico de 95 pm, nos sítios

substitucionais de Sn^{4+} , que possui raio iônico de 76 pm. Além disso, observa-se no FTIR do $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ uma banda em $\sim 2350 \text{ cm}^{-1}$ atribuída à adsorção de CO_2 , sendo que essas bandas também são observadas em alguns sistemas óxidos como, titânia, óxido de manganês, óxido de berílio, dentre outros. Há também uma banda de absorção em $\sim 3733 \text{ cm}^{-1}$ (4), a qual foi atribuída ao estiramento de hidroxilas ligadas ao Sn terminal $\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH}, \text{T})$. (AMALRIC-POPESCU; BOZON-VERDURAZ, 2001; PAGANINI, 2012; SAWAHATA, 2018).

Figura 5-2 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% e da matriz de SnO_2 sem dopagem, preparados pelo método de coprecipitação e secos em estufa à $100 \text{ }^\circ\text{C}$



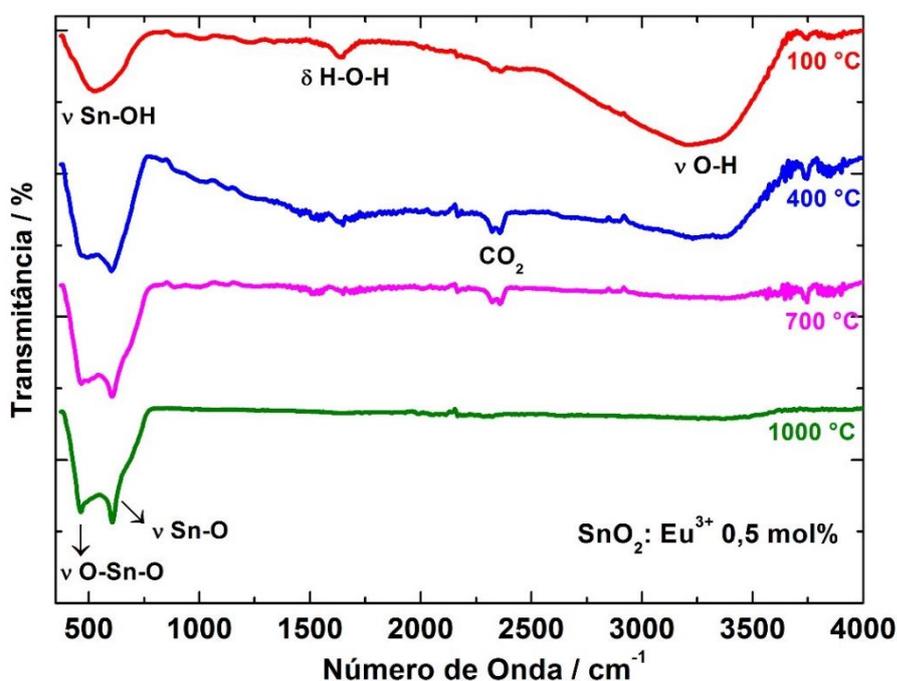
Fonte: A autora.

A Figura 5.3 mostra a mudança nos modos de vibração do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, com o aumento da temperatura de calcinação. Como já discutido anteriormente, o luminóforo como preparado e seco em estufa à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta bandas de absorção fortes referentes ao estiramento e deformação O-H da água, bem como uma banda de estiramento de hidroxila ligada ao Sn em $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$. Observa-se que, para as amostras termicamente tratadas, com o aumento da temperatura de calcinação, essas bandas desaparecem, indicando tanto a perda de água adsorvida, quanto um aumento dos modos vibracionais

metal – oxigênio (SAWAHATA, 2018).

A partir das amostras calcinadas a 400 °C são observados dois picos finos por volta de 457 cm^{-1} e 603 cm^{-1} , que foram atribuídos aos modos de estiramento O-Sn-O e Sn-O, respectivamente. Esses resultados indicam um aumento no número de ligações O-Sn-O e Sn-O, decorrentes da perda de água adsorvida e desidroxilação da matriz, com o aumento da temperatura de calcinação. Isso sugere, inclusive, um decréscimo no número de vacâncias de oxigênio na vizinhança dos íons Sn^{4+} e Eu^{3+} (SAWAHATA, 2018).

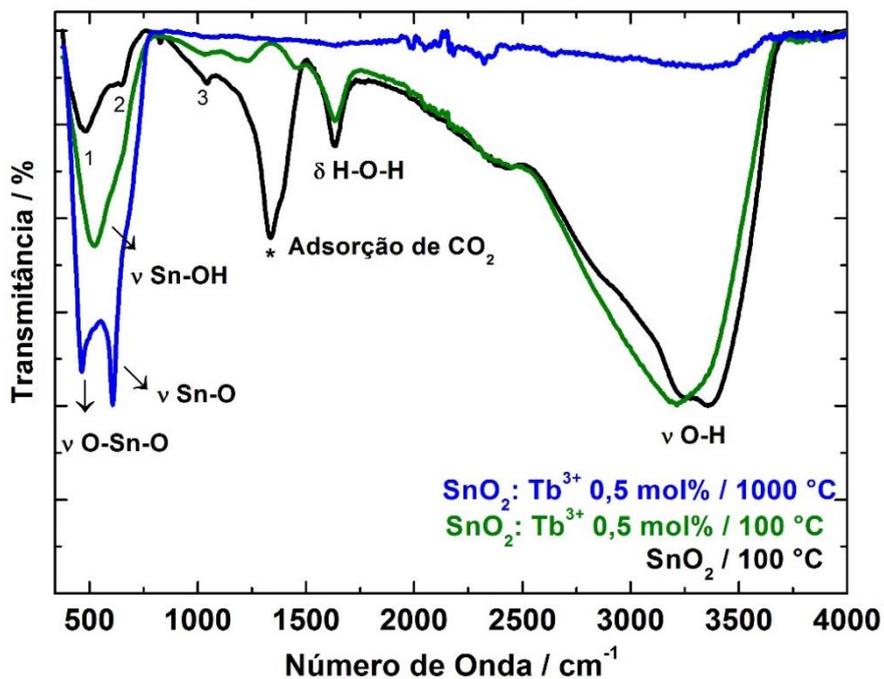
Figura 5-3 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% em diferentes temperaturas de calcinação



Fonte: A autora.

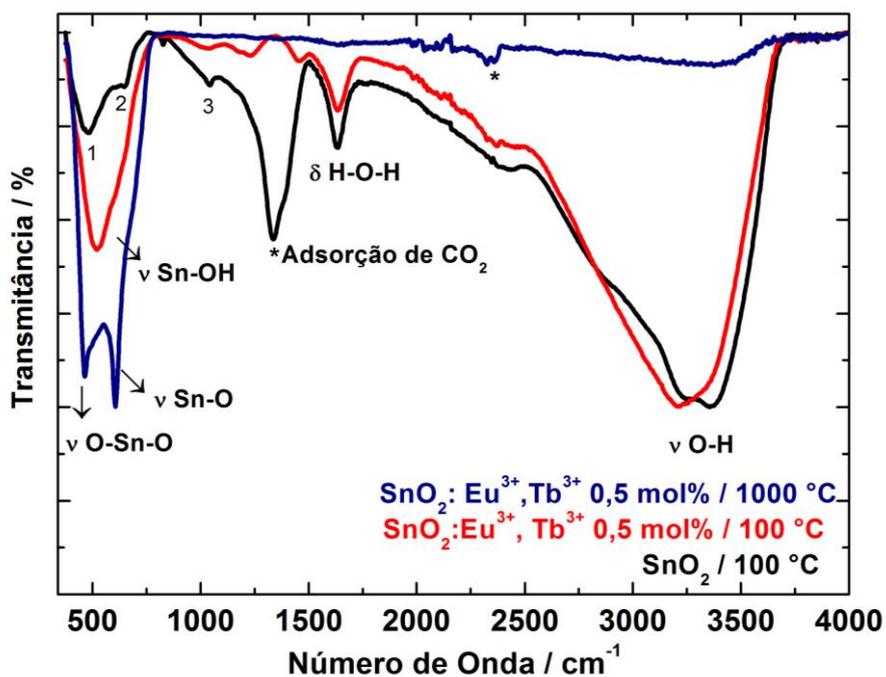
Nas Figuras 5.4 e 5.5 apresentam-se os espectros FTIR para os luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol% e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol% secos à 100 °C e calcinados à 1000 °C. Também são observadas, uma banda larga na região de 3000 – 3500 cm^{-1} , para ambos os materiais secos à 100 °C, atribuída ao estiramento O-H ($\nu_{\text{O-H}}$). As bandas em $\sim 1635 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 521 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas, à deformação H-O-H ($\delta_{\text{H-O-H}}$) e ao estiramento Sn-OH ($\nu_{\text{Sn-OH}}$) respectivamente. Para os materiais calcinados à 1000 °C também foram observados dois picos finos em $\sim 457 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 603 \text{ cm}^{-1}$, atribuídos aos modos de estiramento O-Sn-O e Sn-O, respectivamente (AMALRIC-POPESCU; BOZON-VERDURAZ, 2001).

Figura 5-4 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol% termicamente tratados nas temperaturas de 100 °C e 1000 °C.



Fonte: A autora.

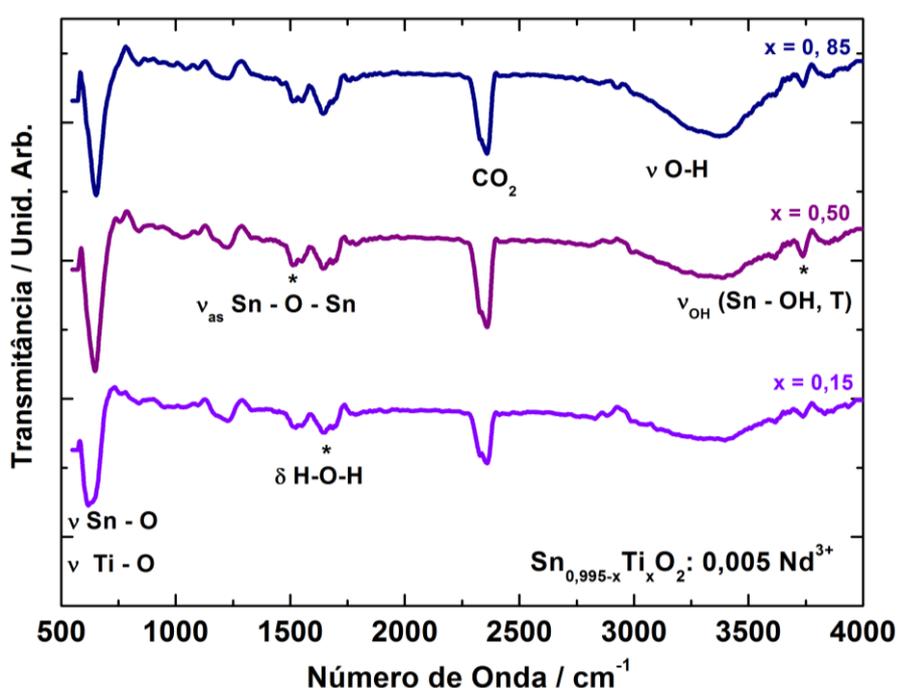
Figura 5-5 - Espectros de absorção na região do infravermelho do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5mol% termicamente tratados nas temperaturas de 100 °C e 1000 °C.



Fonte: A autora.

Nos espectros FTIR para os luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: \text{Nd}^{3+}$, preparados via método combinado de coprecipitação e síntese hidrotérmica, Figura 5.6, é observada, uma banda de intensidade fraca em $\sim 3733 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento de hidroxilas ligadas ao Sn terminal $\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH}, T)$ para todas as proporções Sn:Ti estudadas. Também foram observadas bandas largas na região de $3000 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, atribuída ao estiramento O - H ($\nu_{\text{O-H}}$). As bandas em $\sim 1659 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1532 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas, à deformação H-O-H ($\delta_{\text{H-O-H}}$) e ao estiramento assimétrico Sn - O - Sn ($\nu_{\text{Sn-O-Sn}}$) respectivamente. Na região entre 780 cm^{-1} e 550 cm^{-1} aparecem picos largos sobrepostos, relacionados aos modos de estiramento O - Sn - O e Sn - O, bem como aos estiramentos Ti - O e O - Ti - O. Nessa região, observa-se um deslocamento de 26 cm^{-1} (624 cm^{-1} para 650 cm^{-1}) com o aumento da concentração de titânio na solução sólida (AMALRIC-POPESCU; BOZON-VERDURAZ, 2001; PAGANINI, 2012).

Figura 5-6 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: \text{Nd}^{3+}$ preparados via método combinado de coprecipitação e síntese hidrotérmica.

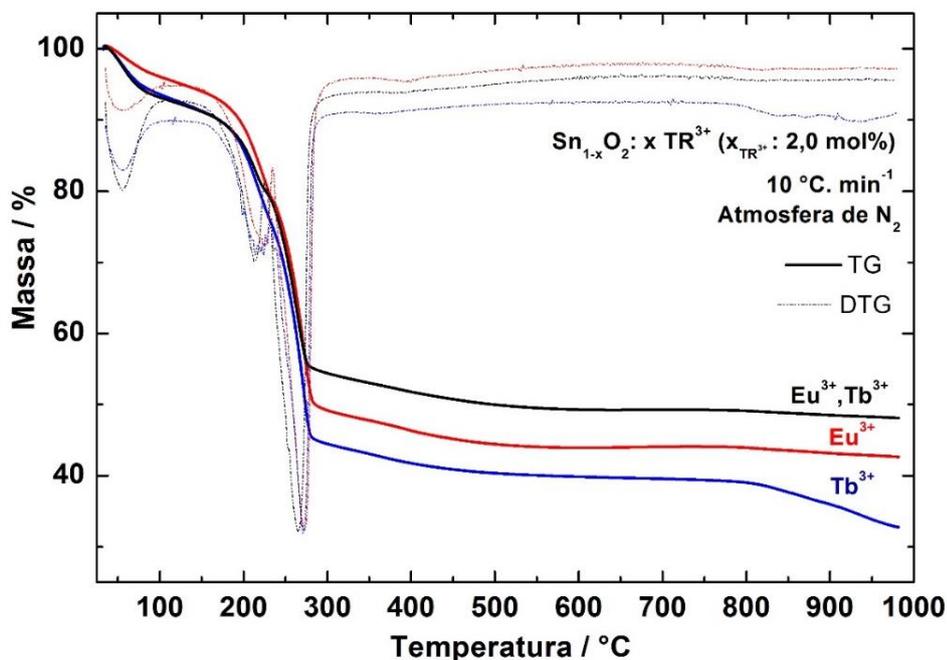


Fonte: A autora.

5.2.2 Análise Termogravimétrica

Na Figura 5.7 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG), bem como suas derivadas (DTG), para os luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, com dopagem de TR^{3+} de 2,0 mol% em relação ao Sn. Observa-se, para todos os materiais, quatro eventos principais de perda de massa, atribuídos, respectivamente à desidratação, perda de água de cristalização, condensação de grupos hidroxila e prováveis transformações de hidróxidos e/ou oxihidróxidos em óxidos (CAMILO, 2006; PAGANINI, 2012).

Figura 5-7 - Curvas termogravimétricas dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ sob atmosfera dinâmica de N_2 .



Fonte: A autora.

Na Tabela 5.1 são apresentados os eventos de perda de massa dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ bem como o intervalo de temperatura para cada evento. Observa-se que no primeiro evento, referente à desidratação, a porcentagem de perda de massa para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ é menor se comparada as perdas de massa dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ no mesmo intervalo de temperatura. O segundo evento, que ocorre no intervalo entre aproximadamente 160 °C e 230 °C está relacionada à perda de água de cristalização e ocorre de maneira praticamente constante para os

luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$, sendo que o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ apresenta a maior perda de massa, provavelmente devido ao fato de ter perdido a menor parte de água na desidratação. No terceiro evento, referente à desidroxilação da matriz, observa-se, como esperado, uma maior perda de massa para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ já que há 2,0 mol % (em relação ao Sn) para cada TR^{3+} .

Tabela 5.1 - Eventos de perda de massa e intervalos de temperatura dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ sintetizados pelo método de coprecipitação.

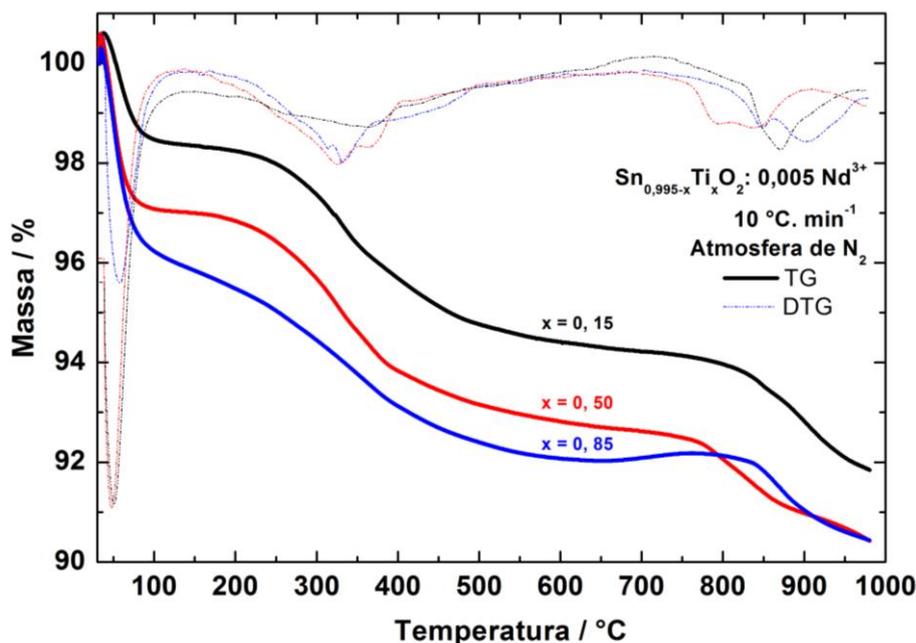
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$		$\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$		$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	
$\Delta T/\text{Perda de massa}$		$\Delta T/\text{Perda de massa}$		$\Delta T/\text{Perda de massa}$	
(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
36 – 100	3,92	36 – 100	6,39	36-100	6,39
168 – 235	17,41	158 – 233	12,12	161-224	12,59
235 – 288	28,89	233 – 288	33,8	224-288	35,94
288 – 981	7,16	288 – 981	12,19	288 – 981	6,73

Fonte: A autora.

Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) e como suas derivadas (DTG) para os luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$, onde x corresponde à concentração (em mol %) de Ti na solução sólida, sendo que neste trabalho, variou-se a concentração em x: 0,15; x: 0,50 e x: 0,85. Por convenção, a nomenclatura para as amostras serão, respectivamente, $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$.

Para todos os materiais, são observados três eventos principais de perda de massa, atribuídos, respectivamente à desidratação, perda de água de cristalização e condensação de grupos hidroxila, bem como prováveis transformações de hidróxidos e/ou oxihidróxidos em óxidos (CAMILO, 2006; PAGANINI, 2012).

Figura 5-8 - Curvas termogravimétricas dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:0,005\text{Nd}^{3+}$ sob atmosfera dinâmica de N_2 .



Fonte: A autora.

Na Tabela 5.2 são apresentados os eventos de perda de massa dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:0,005\text{Nd}^{3+}$, bem como o intervalo de temperatura para cada evento. O primeiro evento de perda de massa, que ocorre no intervalo entre 35 e 120 °C foi atribuído à desidratação, sendo que a porcentagem de perda de massa é mais acentuada para o luminóforo com maior concentração de titânio na solução sólida ($\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$).

O segundo evento, que ocorre no intervalo entre aproximadamente 220 e 420 °C, está relacionado à desidroxilação da matriz e ocorre de maneira praticamente constante para os luminóforos com concentração de titânio igual a $x:0,50$ e $0,85$ ($\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$). Entretanto, observa-se que o luminóforo com $x:0,15$ ($\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$) provavelmente apresenta menor perda de massa em relação aos outros materiais devido à maior estabilidade na estrutura cristalina rutilo dessa composição, como reportado por Trotochaud e Boettcher (TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011).

O terceiro evento, referente à formação dos óxidos, ocorre entre 800 °C e 970 °C para o luminóforo $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; entre 747 °C e 900 °C para o luminóforo $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; e entre 812 °C e 962 °C para o luminóforo $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$. Nesses intervalos de temperatura provavelmente ocorre a

transformação da fase anatase para rutilo na solução sólida, como reportado na literatura por Hanaor e Sorrell (HANAOR; SORRELL, 2011).

Tabela 5.2 - Eventos de perda de massa e intervalos de temperatura dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ sintetizados pelos métodos combinados de coprecipitação e síntese hidrotérmica

$\text{Sn}_{15}\text{Ti}_{85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$		$\text{Sn}_{50}\text{Ti}_{50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$		$\text{Sn}_{85}\text{Ti}_{15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$	
$\Delta T/$ Perda de massa		$\Delta T/$ Perda de massa		$\Delta T/$ Perda de massa	
(°C)	(%)	(°C)	(%)	(°C)	(%)
35 – 120	1, 61	35 – 120	2,96	40 – 120	3,95
218 – 420	2,95	218 – 414	3, 33	218 – 382	2,72
812 – 962	3,46	747 – 900	2,74	800 – 970	2,84

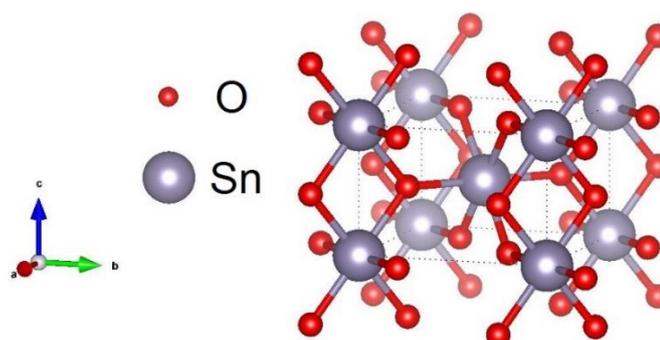
Fonte: A autora.

5.2.3 Difração de raios X – método do pó

5.2.3.1. Luminóforos $\text{SnO}_2: \text{TR}^{3+}$

Como um mineral, o SnO_2 também é chamado de cassiterita. Ele possui a mesma estrutura rutilo que muitos outros óxidos metálicos, como TiO_2 , RuO_2 , GeO_2 , MnO_2 , VO_2 , CrO_2 . A estrutura rutilo tem uma célula unitária tetragonal com uma simetria de grupo espacial de $P4_2/mnm$. As constantes de rede são $a = b = 4,7374 \text{ \AA}$ e $c = 3,1864 \text{ \AA}$. Em um sistema *bulk*, todos os átomos de Sn são hexacoordenados a três átomos de oxigênio, como ilustrado na Figura 5.9 (BATZILL; DIEBOLD, 2005).

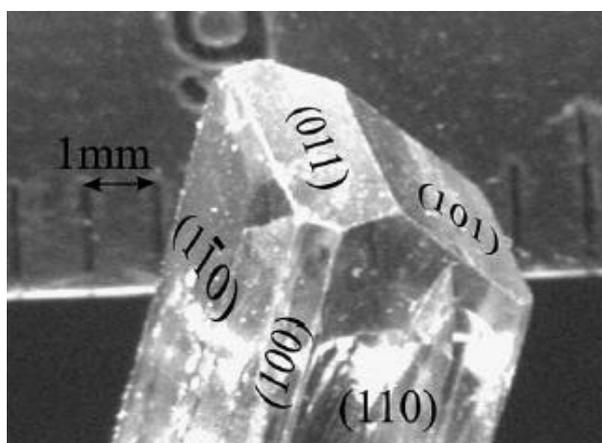
Figura 5-9 - Célula unitária rutilo do SnO_2 .



Fonte: Software VESTA.

Para superfícies com átomos de estanho no estado de oxidação Sn^{4+} , a superfície (110) exibe menor energia, seguidos respectivamente pelas superfícies (110), (101) e (001). O fato de a superfície (110) ter menor energia pode ser confirmada pela investigação cristalográfica de monocristais. A Figura 5.10 ilustra a fotografia de um monocristal de SnO_2 crescido através da técnica de transporte de fase de vapor. Observa-se que a superfície (110) apresenta área superficial majoritária, seguidos dos planos (101) e pequenos planos (100). Os planos (001) não são observados (BATZILL; DIEBOLD, 2005).

Figura 5-10 - Monocristal de SnO_2 crescido através da técnica de transporte de fase de vapor.

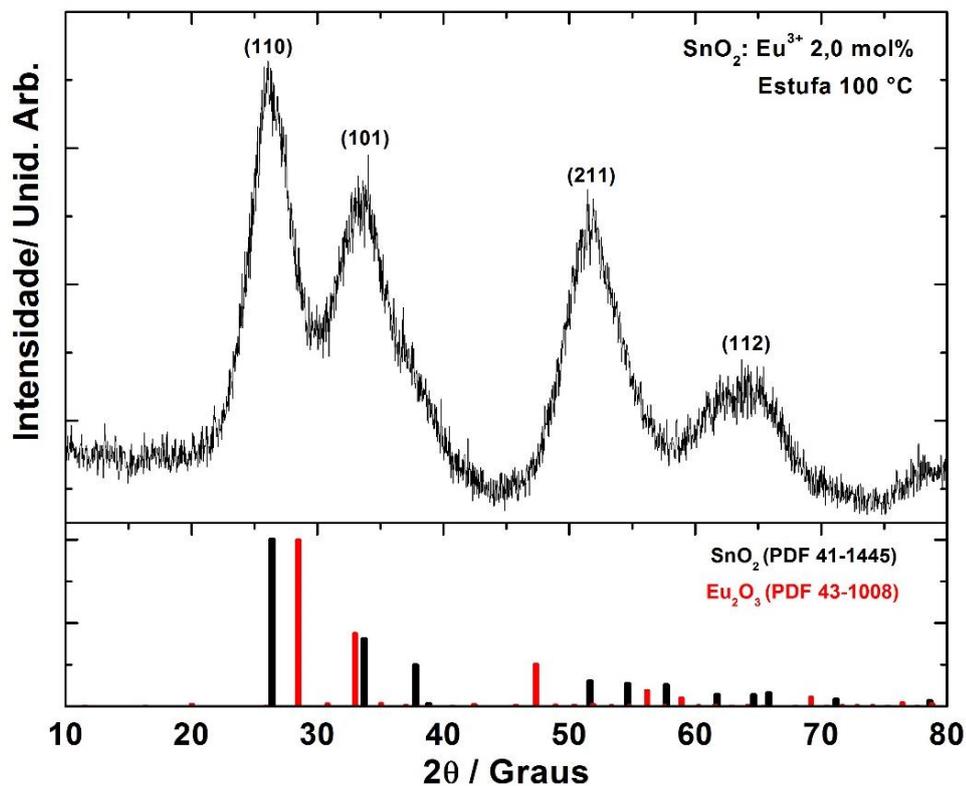


Fonte: (BATZILL; DIEBOLD, 2005).

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{SnO}_2:\text{TR}^{3+}$ (onde TR^{3+} : Eu^{3+} ; Tb^{3+} ou $\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$), preparados pelo método de coprecipitação. O objetivo principal foi investigar a formação de fases e a presença de impurezas nos materiais luminescentes, através da comparação dos picos de reflexão registrados com aqueles dos padrões da literatura (*Powder Diffraction File*, PDF). Ademais, a fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho médio do cristalito dos materiais. Os difratogramas de raios X foram registrados utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,546 Å) com 2θ entre 10 e 80°, à temperatura ambiente (298 K).

Na Figura 5.11 é apresentado o difratograma do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (2,0 mol %) , bem como os padrões característicos para essa amostra. São observados picos alargados, de baixa intensidade, característicos de nanomateriais, os quais foram atribuídos à fase cassiterita do SnO_2 (PDF 41-1445).

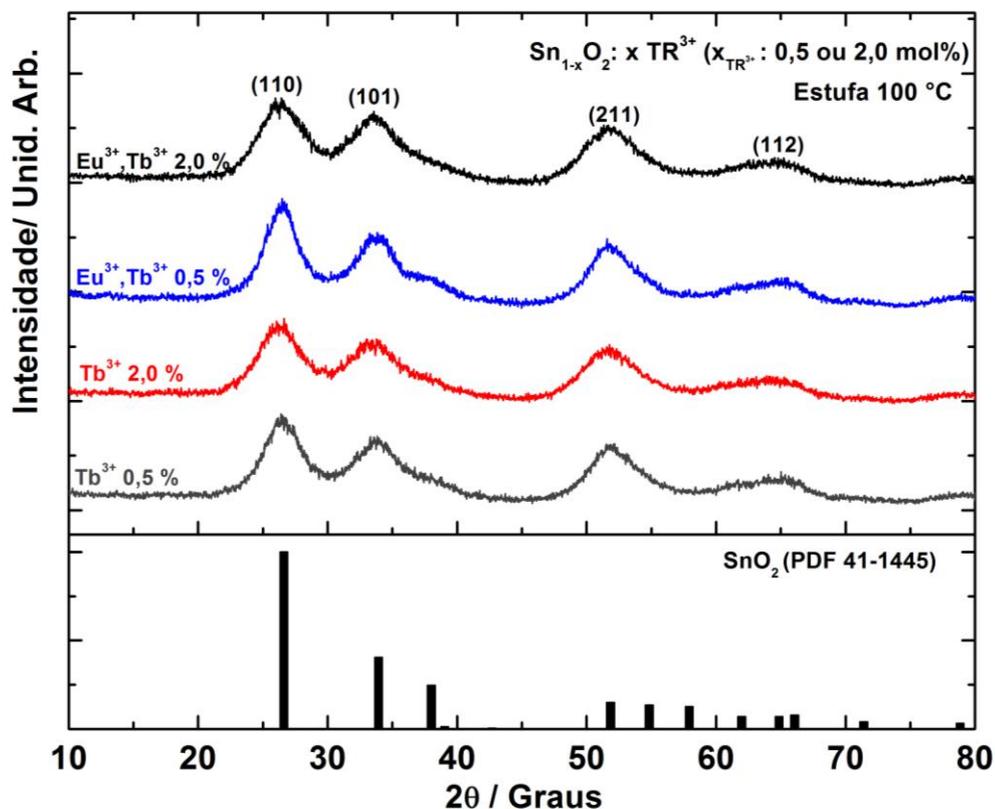
Figura 5-11 - Difratoograma de raios X do luminóforo $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ (x : 2,0 mol %) sem tratamento térmico prévio.



Fonte: A autora.

Na Figura 5.12 são apresentados os difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$. Para todas as amostras, observam-se nos difratogramas, picos largos, atribuídos à fase cassiterita do SnO_2 , de acordo com os dados de padrões (PDF 41-1445). No limite da resolução instrumental, não foram detectadas impurezas de fases, como TR_2O_3 ou $\text{TR}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Também pode-se observar que, apesar da variação da terra rara e da porcentagem de dopagem das mesmas, não há mudanças significativas nos difratogramas, ou seja, a estrutura do luminóforo não se altera. Os ângulos de difração em 2θ da cassiterita, obtidas nesse trabalho são: $2\theta = 27^\circ$ (110); 34° (101); 38° (200); 52° (211); 65° (112).

Figura 5-12 - Difratomogramas de raios X dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Tb^{3+} ou Eu^{3+} , Tb^{3+}) com concentração (x : 0,5 ou 2,0 mol %) sem tratamento térmico prévio.

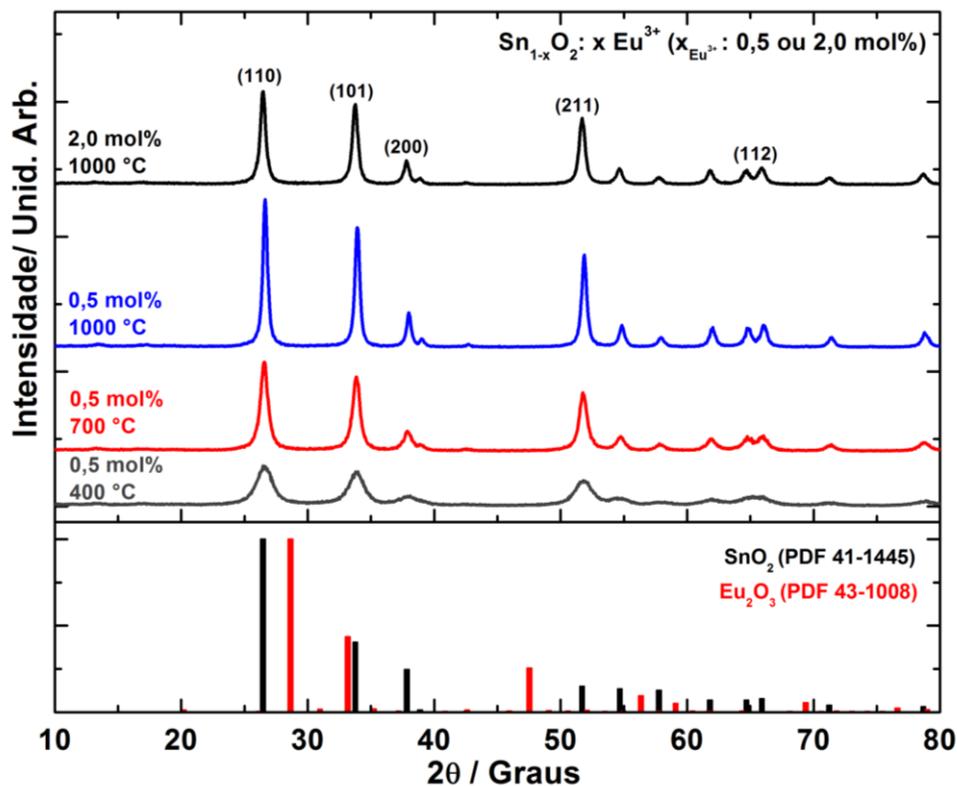


Fonte: A autora.

Com o intuito de melhorar as propriedades luminescentes dos luminóforos através do aumento da cristalinidade do material, fez-se um estudo sobre a influência do tratamento térmico nas propriedades luminescentes dos mesmos. Para este estudo, escolheu-se o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol %, o qual foi submetido ao processo de tratamento térmico em três temperaturas distintas: 400°C, 700°C e 1000°C.

Na Figura 5.13 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de $\text{SnO}_2: \text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% em função do aumento da temperatura de calcinação, bem como a comparação com a amostra de SnO_2 com concentração mais alta de íons Eu^{3+} . Para todas as amostras, os picos foram atribuídos à fase cassiterita do SnO_2 , de acordo com os dados de padrões (PDF 41-1445). Entretanto, observam-se picos mais finos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 5-13 - Difratoograma de raios X dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ (x : 0,5 ou 2,0 mol %) em função do aumento da temperatura de calcinação.



Fonte: A autora.

Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados usando-se o plano de difração (110), pico em $2\theta = 27^\circ$ e a equação de Scherrer. Os dados foram corrigidos utilizando-se um padrão de NaCl e os resultados estão apresentados na Tabela 5.3. De maneira geral, a partir da análise dos dados cristalográficos, observou-se que há uma diminuição no tamanho do cristalito com o aumento da concentração de terra rara. Esse efeito da diminuição do tamanho de cristalito tem sido estudado por alguns autores, sendo que a presença de dopantes acima de determinadas concentrações inibe o crescimento da partícula (GONÇALVES, 2001).

Tabela 5.3 - Concentração da terra rara, temperatura de tratamento térmico e tamanho do cristalito no plano (110) dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$

Amostra	Concentração de TR^{3+} (mol %)	Temperatura de tratamento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Tamanho de cristalito (nm)
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$	2,0	100	1,8
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$	0,5	400	5,3
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$	0,5	700	11,9
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$	0,5	1000	19,6
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$	2,0	1000	16,7
$\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$	0,5	100	1,8
$\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$	2,0	100	2,0
$\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$	0,5	1000	25,3
$\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$	2,0	1000	15,6
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	0,5	100	2,4
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	2,0	100	1,8
$\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	0,5	1000	19,5

Fonte: A autora.

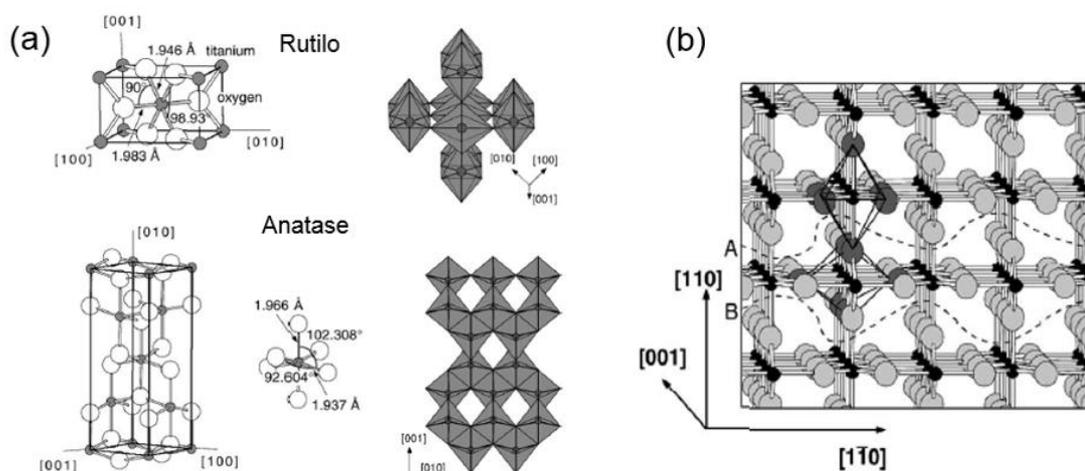
5.1.3.2. Luminóforos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$

O TiO_2 cristaliza-se em três diferentes estruturas: rutilo (tetragonal, D_{4h}^{14} - $P4_2/mnm$, $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$), anatase (tetragonal, D_{4h}^{19} - $I4_1/amd$, $a = b = 3,782 \text{ \AA}$, $c = 9,502 \text{ \AA}$) e brookita (romboédrica, D_{2h}^{15} $Pbca$, $a = 5,436 \text{ \AA}$, $b = 9,166 \text{ \AA}$, $c = 5,13 \text{ \AA}$). Enquanto o rutilo apresenta uma fase estável, as formas anatase e brookita são metaestáveis, sendo que o último é difícil de sintetizar e, portanto, raramente estudado (DIEBOLD, 2003; TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011; HANAOR; SORRELL, 2011).

As células unitárias das fases rutilo e anatase são apresentadas na Figura 5.14. Em ambas estruturas, a constituição básica consiste de um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em um octaedro distorcido. Um considerável desvio de 90° no ângulo de ligação é observado na anatase. No rutilo, um octaedro vizinho compartilha uma aresta ao longo das direções tipo $\langle 110 \rangle$, as quais são ligadas uma com as outras alternando por 90° . Na anatase, o compartilhamento das arestas do octaedro forma planos (001). Eles estão

conectados com suas bordas com o plano do octaedro abaixo. Em todas as três estruturas de TiO_2 , a conexão dos octaedros resulta em átomos de oxigênio triplamente coordenados (DIEBOLD, 2003).

Figura 5-14 - Estruturas cristalinas das fases rutilo e anatase. A célula tetragonal do rutilo têm dimensões $a = b = 4,584\text{Å}$; $c = 2,953\text{Å}$. A célula tetragonal da anatase têm dimensões $a = b = 3,782\text{Å}$, $c = 9,502\text{Å}$. (b) Estrutura rutilo do TiO_2 .



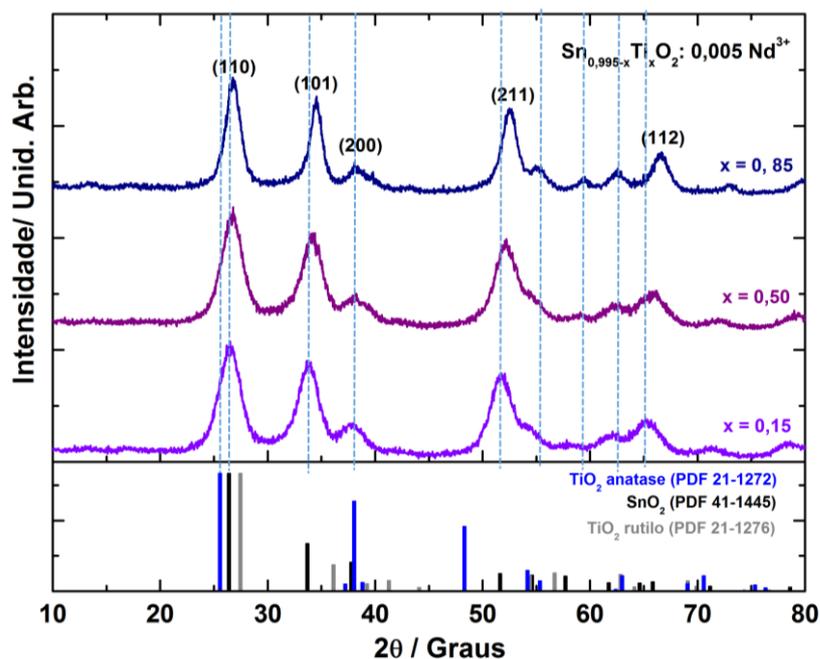
Fonte: Adaptado de (DIEBOLD, 2003)

O TiO_2 *bulk* cristaliza-se predominantemente nas fases anatase ou rutilo, enquanto que os métodos de síntese coloidal para a produção de TiO_2 nanoparticulado geralmente fornece produtos com a estrutura cristalina anatase, sendo que há poucos estudos na literatura que reportam a síntese de NPs de TiO_2 contendo somente a fase rutilo (TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011).

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada como ferramenta na caracterização dos materiais $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005\text{Nd}^{3+}$, preparados pelo método combinado de coprecipitação e síntese hidrotérmica, onde x corresponde à concentração em mol de Ti na solução sólida ($x: 0,15; x: 0,50$ e $x: 0,85$). O objetivo principal foi investigar a formação de fases rutilo e anatase, bem como a presença de impurezas nos materiais luminescentes, através da comparação dos picos de reflexão registrados com aqueles dos padrões da literatura (*Powder Diffraction File*, PDF). Ademais, a fórmula de Scherrer foi utilizada para estimar o tamanho médio do cristalito dos materiais. Os difratogramas de raios X foram registrados utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ ($1,546\text{Å}$) com 2θ entre 10 e 80° , à temperatura ambiente (298K).

Na Figura 5.15 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras de $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ em função do aumento da concentração de titânio na solução sólida. Observa-se, com o aumento da concentração de titânio, um desvio para 2θ maiores em todas as reflexões características da estrutura cassiterita do SnO_2 (PDF 41-1445). Além disso, para a amostra contendo de 0,85 mol de Ti, aparece um pico em 2θ igual a $55,2^\circ$, o qual foi atribuído a uma reflexão do TiO_2 na fase anatase (PDF 21 - 1272). Entretanto não foi observado em nenhuma das amostras a reflexão (101) em 2θ igual a $25,3^\circ$ correspondente a reflexão anatase do TiO_2 puro.

Figura 5-15 - Difratogramas de raios X dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ em função da concentração de titânio na solução sólida.



Fonte: A autora.

A literatura reporta que a transição da fase anatase para rutilo ocorre com o aumento da concentração de Sn na solução sólida. Entretanto, a taxa de Sn necessária para que ocorra a completa transformação é dependente do método de síntese usado no preparo dos materiais. De acordo com Hanaor e Sorrell, íons terra rara geralmente agem como inibidores de transformação de fase. Entretanto, como a concentração de Nd^{3+} foi mantida constante em todos os materiais preparados, não é necessário comparar entre os materiais esse tipo de contribuição (TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011; HANAOR; SORRELL, 2011).

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado usando-se a média entre os planos de reflexão (110), (101) e (211) e a equação de Scherrer. Os dados foram corrigidos utilizando-se um padrão de NaCl e os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Tamanho do cristalito das matrizes dopadas com Neodímio calculados usando a média dos tamanhos para os planos de reflexão (110), (101) e (211).

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
$\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$	5,8
$\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$	3,6
$\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$	3,4

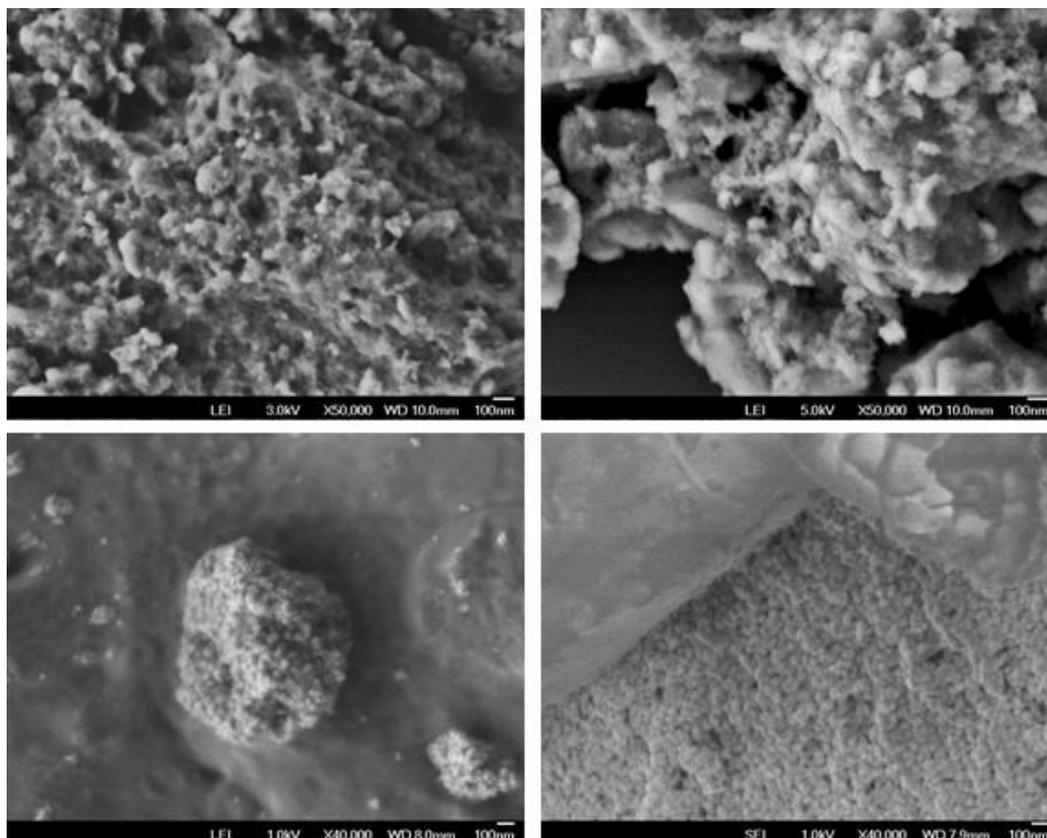
Fonte: A autora.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada como ferramenta na caracterização morfológica dos materiais $\text{SnO}_2:\text{TR}^{3+}$ preparados pelo método de coprecipitação e dos materiais $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ preparados por síntese hidrotérmica. A espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) também foi utilizada durante a realização das micrografias, com o intuito de obter informações a respeito da distribuição dos elementos que compõem os materiais.

Através da análise de microscopia eletrônica de varredura, pode-se avaliar de forma qualitativa a morfologia dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol% em relação ao estanho. As amostras foram analisadas como preparadas, somente secas em estufa à 100 °C, e calcinadas à 1000 °C. As micrografias dos luminóforos são apresentadas na Figura 5.16 nos aumentos de 40000 e 50000 vezes. Os luminóforos apresentam-se em forma de aglomerados de nanopartículas que aumentam de tamanho em função do aumento da temperatura de calcinação. Embora sejam observadas partículas maiores em temperaturas mais elevadas, ainda é possível verificar a presença de nanopartículas agregadas à superfície.

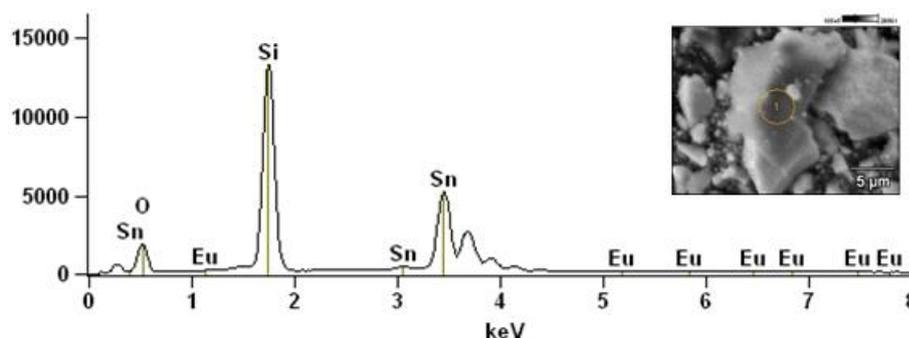
Figura 5-16 - Micrografias eletrônicas de varredura dos luminóforos (a) $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ à 100 °C e (c) 1000 °C e (b) $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ à 100 °C e (d) 1000 °C.



Fonte: A autora.

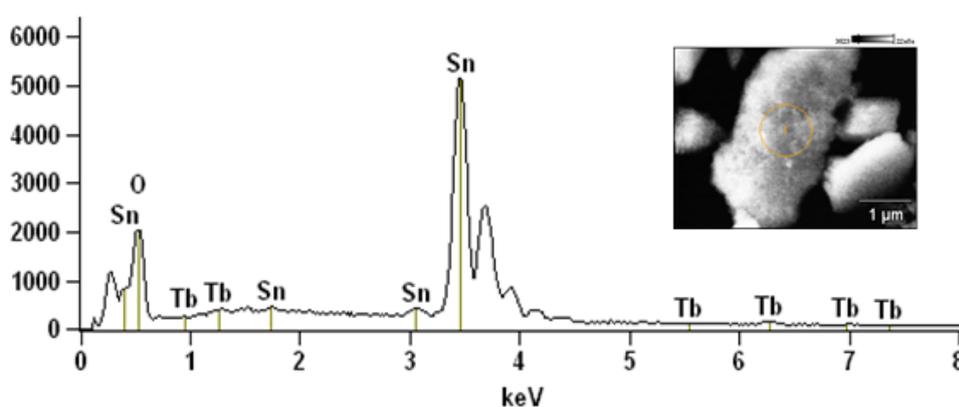
As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam os espectros EDS dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (2,0 mol% em relação ao estanho), calcinados à 1000 °C. Nos espectros, é possível identificar as linhas de emissão características do Sn ($L_{\alpha 1}$: 3,44 keV; $L_{\alpha 2}$: 3,43 keV; $L_{\beta 1}$: 3,66 keV; $L_{\beta 2}$: 3,90 keV), do Eu ($L_{\alpha 1}$: 5,48 keV; $L_{\beta 1}$: 6,45 keV) e do Tb ($L_{\alpha 1}$: 6,27 keV; $L_{\alpha 2}$: 6,23 keV; $L_{\beta 1}$: 6,97 keV), os quais estão de acordo com os dados reportados na literatura por Cojocarú e colaboradores, bem como por Bearden. O pico de silício que aparece no espectro para a amostra de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ pode estar relacionado à alguma contaminação durante o preparo da amostra (BEARDEN, 1967; COJOCARU; *et. al.*, 2017).

Figura 5-17 - Espectro EDS do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (2,0 mol% em relação ao estanho), calcinado à 1000 °C.



Fonte: A autora.

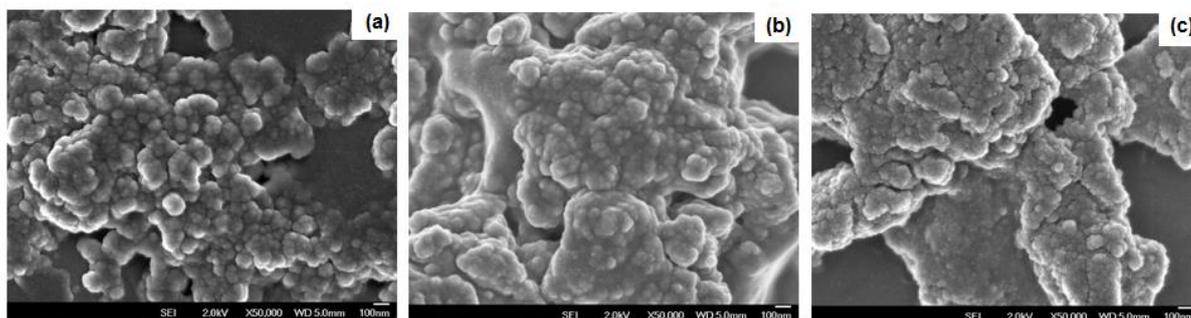
Figura 5-18 - Espectro EDS do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (2,0 mol% em relação ao estanho), calcinado à 1000 °C.



Fonte: A autora.

As amostras dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ foram analisadas como preparadas, somente secas em estufa à 100 °C. As micrografias são apresentadas na figura 5.19 com o aumento de 50000 vezes e os materiais apresentam-se em forma de aglomerados de nanopartículas para todas as proporções de estanho e titânio na solução sólida investigadas nesse trabalho.

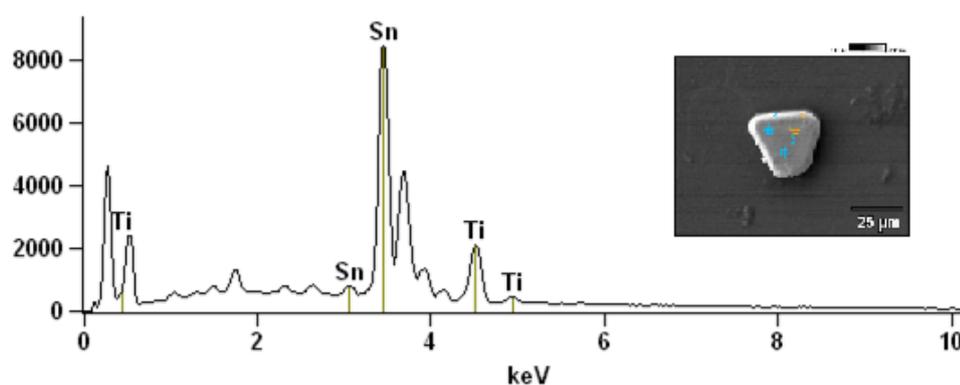
Figura 5-19 - Micrografias eletrônicas de varredura dos luminóforos (a) $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; (b) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$.



Fonte: A autora.

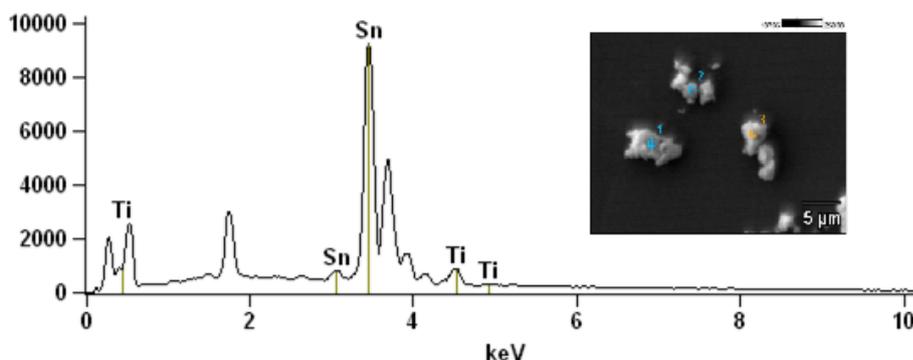
As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 apresentam, respectivamente, os espectros EDS dos luminóforos $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$. De maneira geral, os materiais apresentam o mesmo perfil espectral, sendo que nos espectros obtidos foi possível identificar as linhas de emissão características do Sn ($L_{\alpha 1}$: 3,44 keV; $L_{\alpha 2}$: 3,43 keV; $L_{\beta 1}$: 3,66 keV; $L_{\beta 2}$: 3,90 keV) e do Ti ($L_{\alpha 1,2}$: 0,45 keV, $K_{\alpha 1}$: 4,50 keV e $K_{\beta 5}$: 4,96 keV) (BEARDEN, 1967).

Figura 5-20 - Espectro EDS do luminóforo $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ seco em estufa à 100 °C.



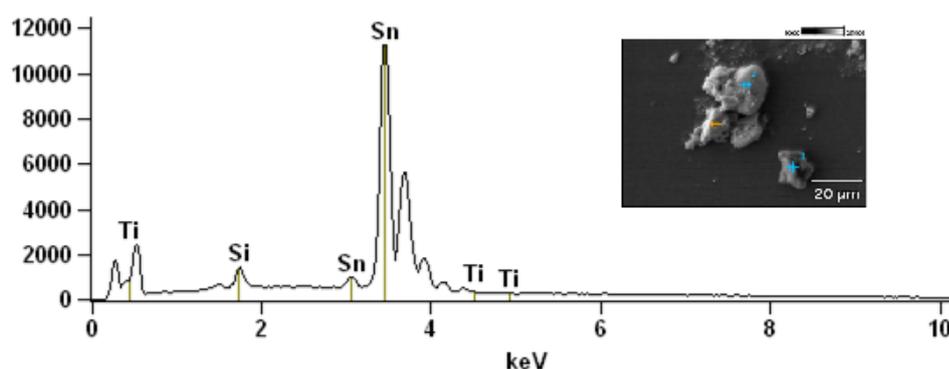
Fonte: A autora.

Figura 5-21 - Espectro EDS do luminóforo $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ seco em estufa à 100 °C.



Fonte: A autora.

Figura 5-22 - Espectro EDS do luminóforo $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ seco em estufa à 100 °C.

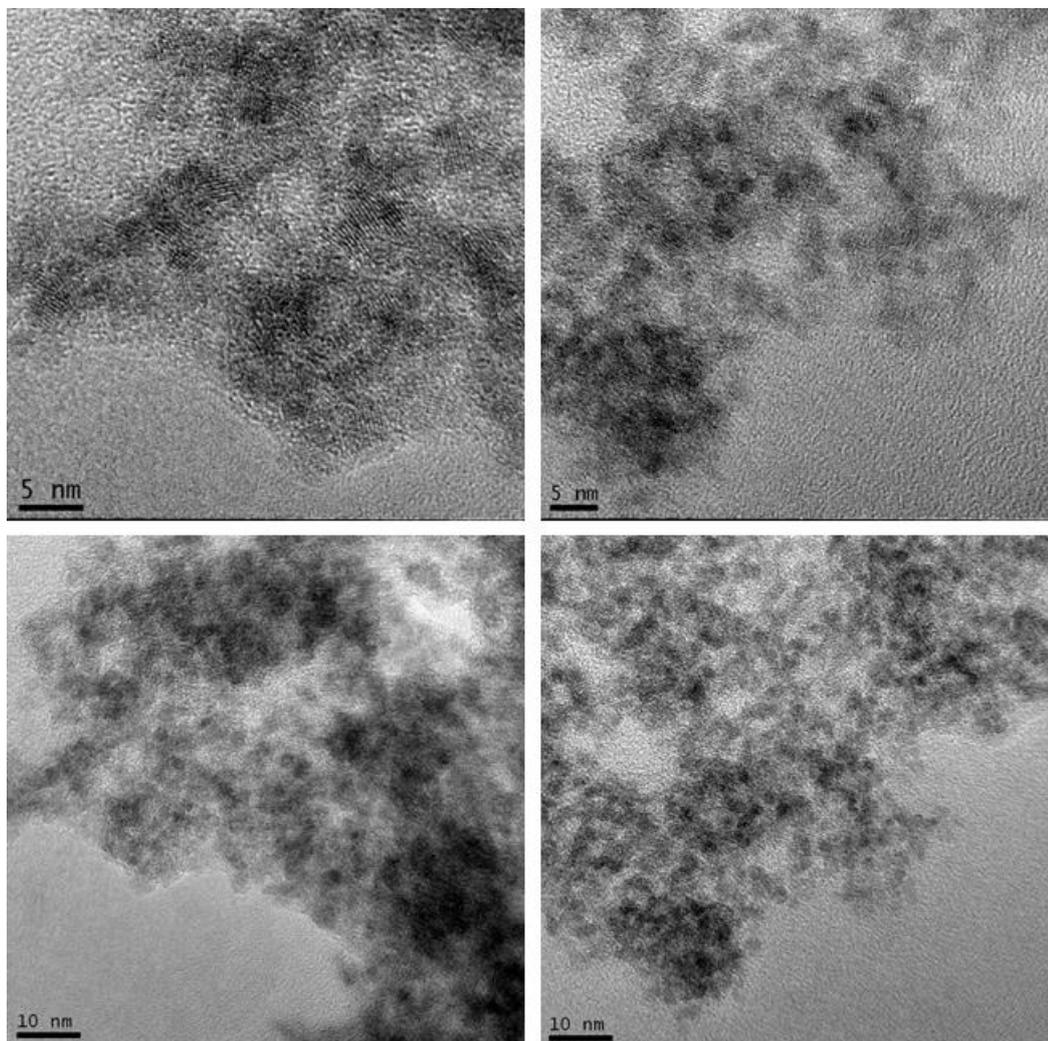


Fonte: A autora.

5.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para a análise de distribuição de tamanho de partícula dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, preparados pelo método de coprecipitação, e os luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, preparados *via* síntese hidrotérmica. A concentração de TR^{3+} adotada para a aquisição das imagens foi de 0,5 mol % em relação ao Sn, sendo que os materiais analisados foram aqueles sem tratamento térmico. Na Figura 5.23 pode-se observar a presença de nanocristalitos da ordem de 2 a 3 nm, bem como os espaçamentos interplanares presentes nos nanocristais, indicando a alta cristalinidade dos materiais. Os dados obtidos por TEM corroboram com os difratogramas de raios X, onde os cristalitos são da ordem de 2 nm.

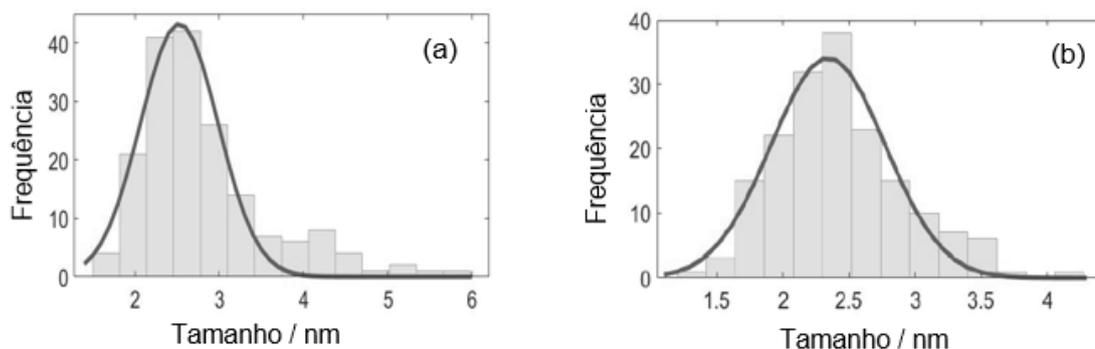
Figura 5-23 - Micrografias eletrônicas de transmissão acentuando os espaçamentos interplanares para os luminóforos (a) $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol % e (b) $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol % secos em estufa à 100 °C.



Fonte: A autora.

A Figura 5.24 mostra a distribuição do tamanho de partícula, obtido através das análises de microscopia eletrônica de transmissão para os luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$. Em ambos os casos, observa-se uma distribuição de tamanhos relativamente estreita variando de 1,5 nm e 6 nm para o $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ e entre 1,3 nm e 4 nm para o $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$.

Figura 5-24 - Histogramas com distribuição de tamanho de partícula para os luminóforos (a) $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 mol %) e (b) $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol %), sem tratamento térmico prévio e secos em estufa à 100 °C.

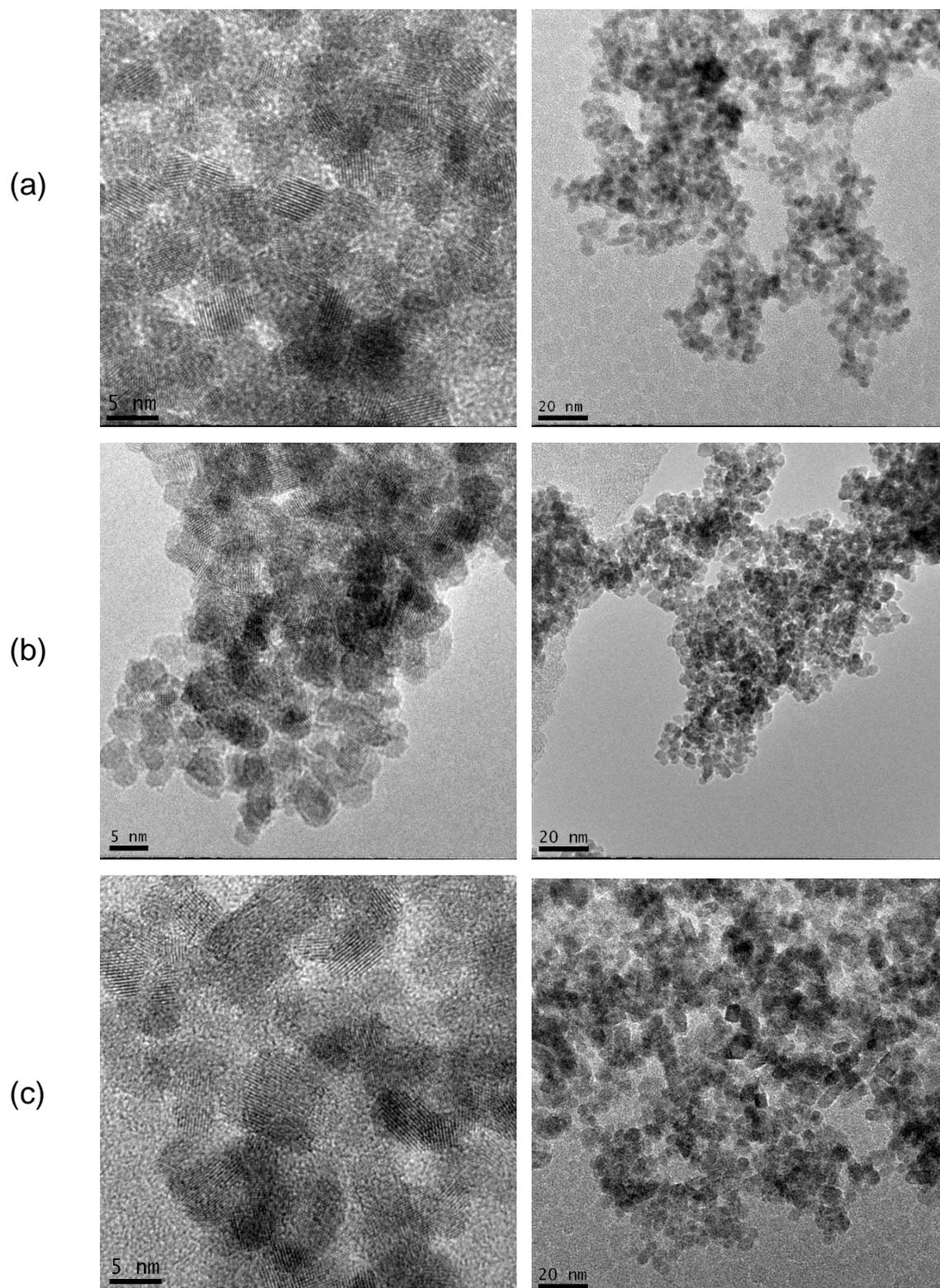


Fonte: A autora.

Esses resultados estão de acordo com aqueles calculados para tamanhos de cristalitos, através da equação de Scherrer. Embora os termos "tamanho de cristalito" e "tamanho de partícula" sejam conceitos diferentes, Greer e Zhou reportaram que provavelmente as partículas sejam constituídas de *single crystals* se o tamanho for menor que 10 nm de diâmetro, de modo que os tamanhos médios de partículas obtidos por TEM e aqueles calculados pelos padrões de DRX entrem em concordância. Além disso, os dados de distribuição de tamanho de partículas, bem como o tamanho médio de tamanho de partícula estão de acordo com aqueles reportados na literatura para nanopartículas de SnO_2 dopadas com íons TR^{3+} , preparados por outros métodos coloidais, como sol-gel e síntese hidrotérmica (GONÇALVES, 2001; ZHOU; GREER, 2016; COJOCARU; *et. al.*; 2017).

Na Figura 5.25 também pode-se observar a presença de nanocristalitos menores que 10 nm para todas as proporções de Sn e Ti estudadas na solução sólida $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, sendo que para a amostra com maior concentração de Sn houve o aparecimento de nanobastões juntamente com nanopartículas esféricas observadas para as amostras nas outras proporções, indicando, assim uma possível alternativa para modular forma e tamanho da partícula, de acordo com a aplicação de interesse. Os resultados são concordantes com os dados reportados por Trotochaud e Boettcher, entretanto o método de síntese adotado no trabalho possui uma rota simplificada e é ambientalmente amigável, quando comparado ao método de síntese adotado pelos autores (TROTOCHAUD; BOETTCHER, 2011).

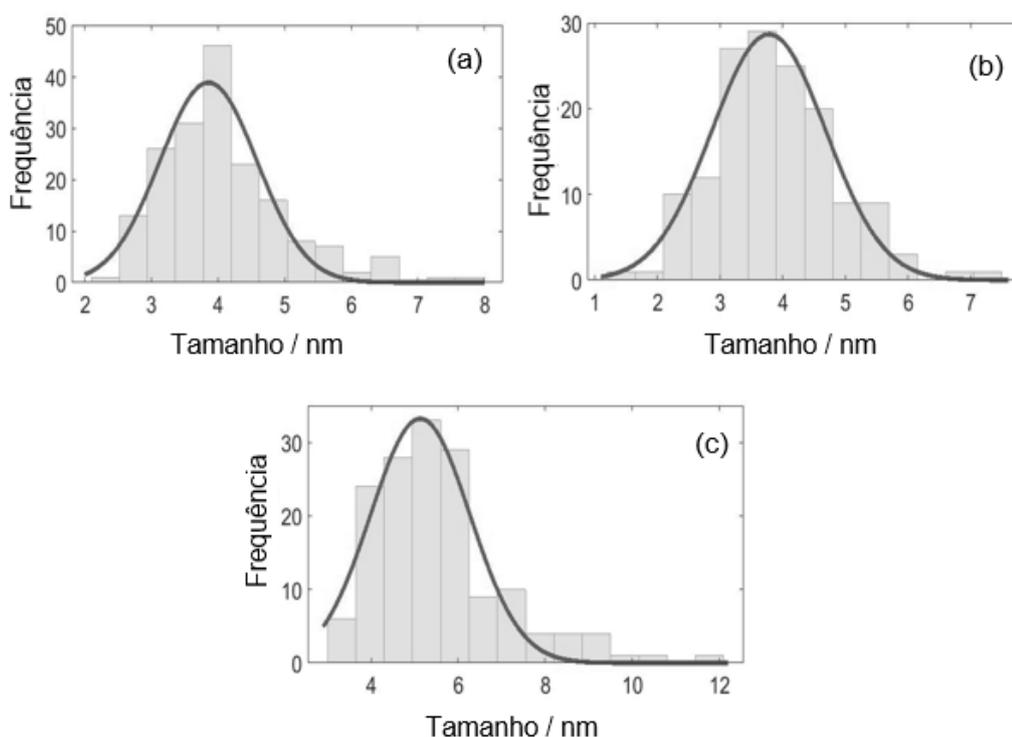
Figura 5-25 - Micrografias eletrônicas de transmissão acentuando os espaçamentos interplanares para os luminóforos (a) $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; (b) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$.



Fonte: A autora.

A Figura 5.26 mostra a distribuição do tamanho de partículas para os luminóforos $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$. De maneira geral, observa-se uma distribuição de tamanhos relativamente estreita, variando entre 1 e 12 nm. Ademais, não foi observada uma alteração significativa nos histogramas, mesmo variando-se a proporção de Sn e Ti na solução sólida.

Figura 5-26 - Histogramas com distribuição de tamanho de partícula para os luminóforos (a) $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,85}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$; (b) $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e (c) $\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ preparados pelo método de síntese hidrotérmica.



Fonte: A autora.

Vale ressaltar que as nanopartículas obtidas tanto pelo método de coprecipitação quanto por síntese hidrotérmica possuem uma faixa de distribuição de tamanho menor que 10 nm. Nessa faixa, elas são classificadas como *ultrasmall nanoparticles* (USNPs), as quais são de particular interesse para a nanomedicina, já que apresentam propriedades físico-químicas e farmacocinéticas únicas (ZARSCHLER; *et. al.*, 2016; ZHANG; *et. al.*, 2014).

Capítulo 6

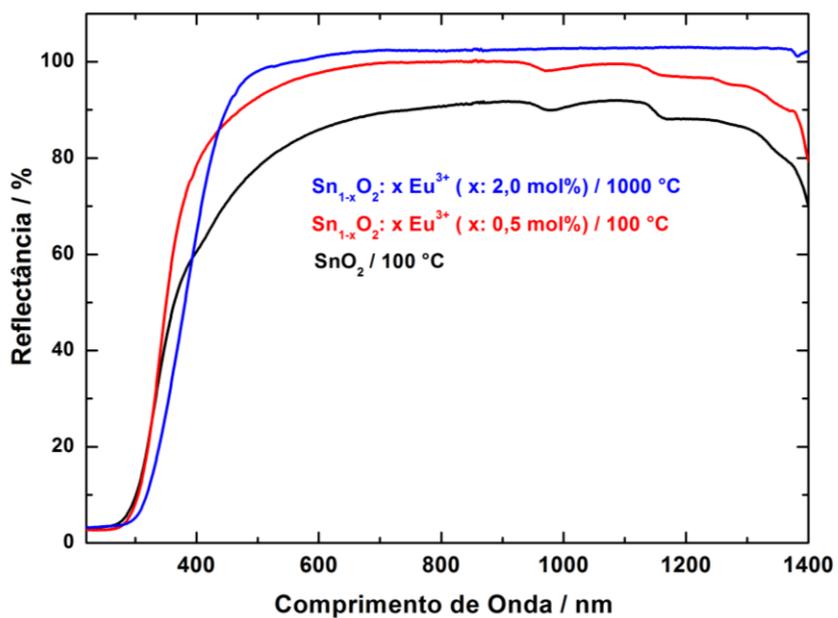
PROPIEDADES LUMINESCENTES

6 PROPRIEDADES LUMINESCENTES

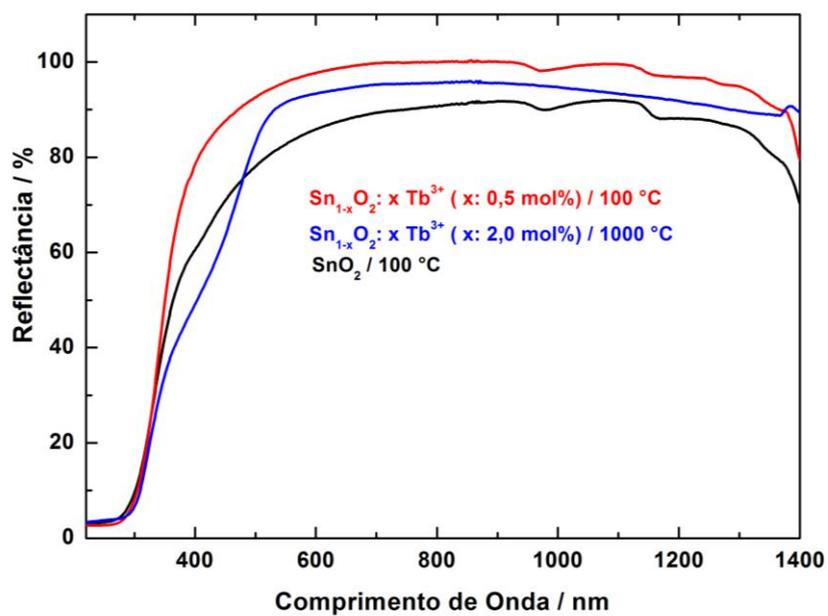
O fenômeno da luminescência é o processo de conversão de algum tipo de energia absorvida em radiação eletromagnética usualmente na região do UV – Vis – NIR. A energia absorvida pode ser: fótons (fotoluminescência), radiação ionizante (radioluminescência), feixe de elétrons (catodoluminescência), dentre outros, como visto no capítulo 3. A forma de irradiação utilizada pode ser luz ambiente, solar, radiação UV, feixe de elétrons, feixe de plasma, raios X, raios γ , *etc.* Materiais que apresentam o fenômeno da luminescência podem ter diversas aplicações, como: detectores de radiação, sensores de temperatura ou pressão, marcadores para ensaios biológicos. Neste capítulo é reportado o estudo da fotoluminescência dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, preparados pelo método de coprecipitação e os $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ obtidos pelo método hidrotérmico. Os mecanismos qualitativos da luminescência foram propostos para estes materiais com base nos dados espectroscópicos.

6.1 Espectros de reflectância difusa dos nanomateriais $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$

Os espectros de reflectância difusa dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ foram registrados na regiões do UV - Vis - NIR, à temperatura ambiente, no intervalo de 220 a 1400 nm. Para essas amostras, variou-se a concentração de TR^{3+} e a temperatura de tratamento térmico. Também se registrou os espectros de reflectância difusa para os óxidos mistos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, na mesma faixa de comprimento de onda, à temperatura ambiente. As Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 mostram, respectivamente, os espectros de reflectância para as amostras de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$. De maneira geral, observa-se um aumento na reflectância dos materiais dopados com TR^{3+} em comparação ao espectro obtido para a matriz pura, confirmando que a dopagem de nanomateriais de SnO_2 pode ser uma ferramenta interessante para sintonizar, por exemplo, as propriedades elétricas e ópticas do sistema (COJOCARU; *et. al.*, 2017).

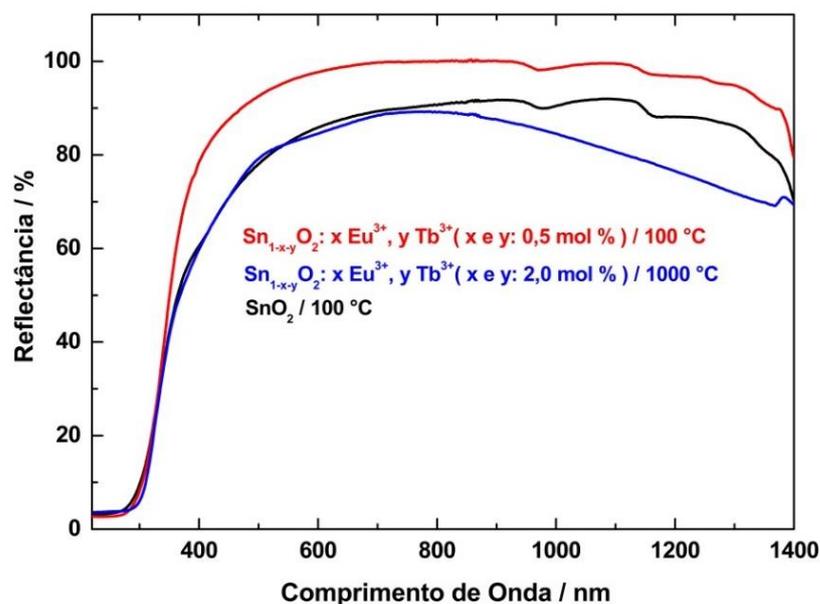
Figura 6-1 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de SnO₂ dopados com európio.

Fonte: A autora.

Figura 6-2 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de SnO₂ dopados com térbio.

Fonte: A autora.

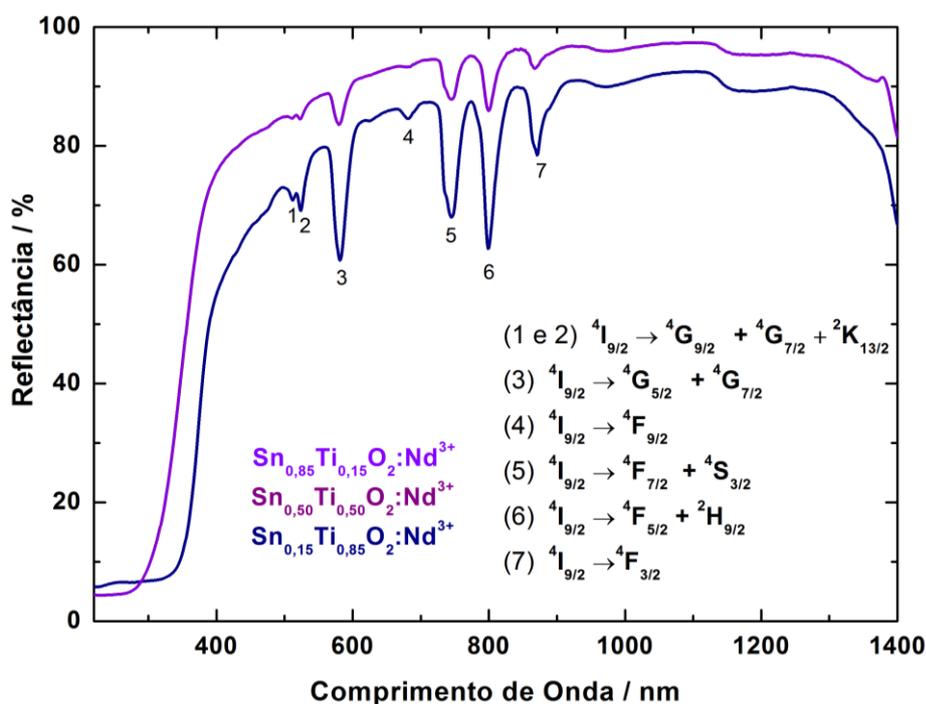
Figura 6-3 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de SnO₂ dopados com európio e térbio.



Fonte: A autora.

A Figura 6.4 apresenta os espectros de reflectância difusa para os luminóforos Sn_{1-x}Ti_xO₂:Nd³⁺. Observa-se um perfil semelhante para as amostras contendo concentrações maiores de estanho na solução sólida (Sn_{0,85}Ti_{0,15}O₂:Nd³⁺ e Sn_{0,50}Ti_{0,50}O₂:Nd³⁺). Já para a amostra contendo a maior proporção de titânio, há um deslocamento, na região do UV, de 290 nm para 351 nm, provavelmente devido à maior contribuição do *band gap* do TiO₂ para o *band gap* do material. Além disso, observam-se transições intrínsecas do íon Nd³⁺ em 513 e 521 nm (⁴I_{9/2} → ⁴G_{9/2} + ⁴G_{7/2} + ²K_{13/2})(1 e 2), 580 nm (⁴I_{9/2} → ⁴G_{5/2} + ⁴G_{7/2})(3), 677 nm (⁴I_{9/2} → ⁴F_{9/2})(4), 745 nm (⁴I_{9/2} → ⁴F_{7/2} + ⁴S_{3/2})(5), 800 nm (⁴I_{9/2} → ⁴F_{5/2} + ²H_{9/2})(6) e 870 nm (⁴I_{9/2} → ⁴F_{3/2})(7) (PAGANINI, 2012).

Figura 6-4 - Espectros de reflectância difusa para os luminóforos de $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ dopados com neodímio.



Fonte: A autora.

No presente trabalho, uma vez que as amostras são sólidas, as medidas de reflectância são consideradas equivalentes às medidas de absorção óptica e podem contribuir na determinação do valor do *band gap* do material, com informações sobre a natureza das transições eletrônicas dos elementos TR^{3+} dopantes da matriz (SILVA, 2012).

Dessa forma, a absorção fundamental, a qual corresponde a uma excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução, pode ser usada para determinar a natureza e o valor do *band gap* (E_g), sendo que a relação entre o coeficiente de absorção (α) e a energia do fóton incidente ($h\nu$) pode ser escrita como:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (17)$$

Na equação 17, A é uma constante dependente da probabilidade da transição e n é um índice que caracteriza o processo de absorção óptica. Os valores teóricos de n são iguais a 1/2, 2, 3/2 e 3 para as transições diretamente permitidas, indiretamente permitidas, diretamente proibidas e indiretamente

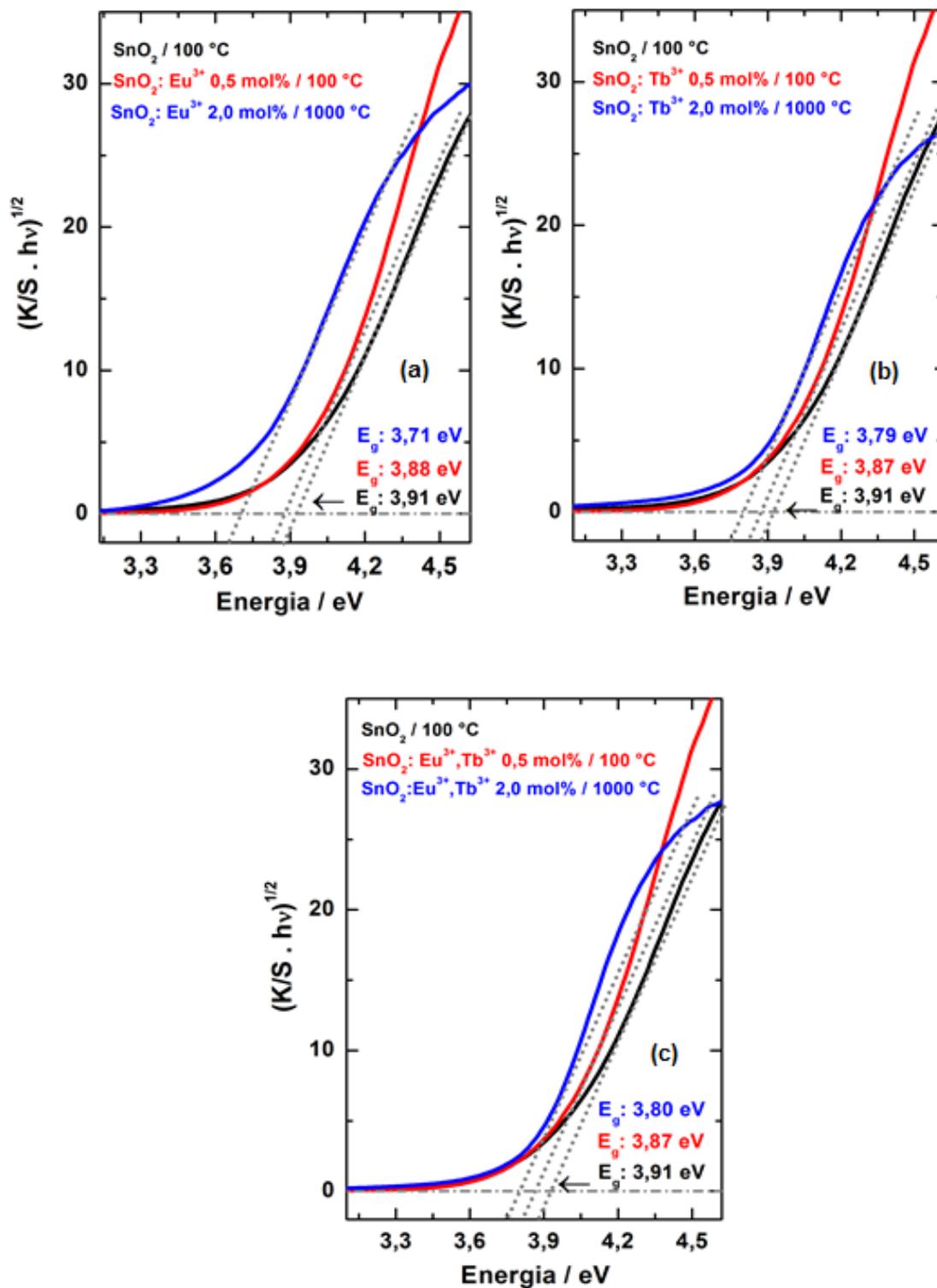
proibidas, respectivamente. Para amostras sólidas, o coeficiente de absorção α pode ser substituído pelo coeficiente de absorção difusa ($F(R)$), utilizando-se a equação de Kubelka- Munk em termos da reflectância (R):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (18)$$

Em que (R_{∞}) corresponde à reflectância difusa das amostras examinadas ($R_{\infty} = R_{amostra}/R_{padrão}$); K é o coeficiente de absorção e S é o coeficiente de espalhamento. Logo, o *band gap* pode ser obtido extrapolando-se a porção linear da curva para o valor da ordenada zero a partir de um gráfico de $(K/S.h\nu)^n \times h\nu$. A literatura reporta que o SnO_2 possui *band gap* direto, logo as transições são de natureza diretamente permitidas, com $n= 1/2$, de maneira que a equação pode ser reescrita como $(K/S.h\nu)^{1/2} \times h\nu$ (BOURAS, 2016).

A Figura 6.5 apresenta os cálculos do *band gap*, via aproximação Kubelka – Munk para a matriz de SnO_2 sem dopagem, $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, Tb^{3+} preparados pelo método de coprecipitação. O valor calculado para a matriz pura é de 3,91 eV, o qual é maior que o encontrado na literatura para o material *bulk*. Os cálculos de E_g para os materiais de SnO_2 dopados com TR^{3+} , sem tratamento térmico, apresentaram tendências similares, com valores próximos de 3,88 eV. Entretanto, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, e conseqüente aumento do tamanho de partícula, houve um decréscimo na energia do *band gap*, com valores que variam entre 3,71 eV e 3,80 eV.

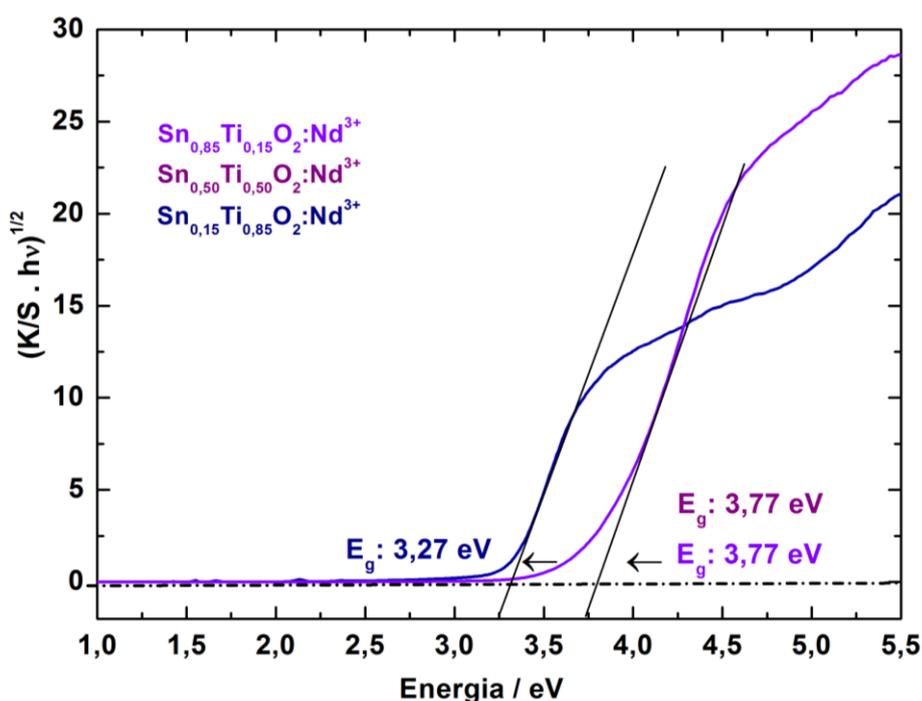
Figura 6-5 - Gráficos de $(K/S \cdot h\nu)^{1/2} \times h\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de refletância difusa para a matriz de SnO₂ sem dopagem e SnO₂:TR³⁺



Fonte: A autora.

Os resultados obtidos para os materiais dopados com neodímio são apresentados na Figura 6.6. Para os luminóforos contendo maior proporção de estanho na solução sólida ($\text{Sn}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ e $\text{Sn}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$), o valor de E_g calculado foi de 3,77 eV, concordante com o valor do *band gap* para o SnO_2 *bulk*. Já o luminóforo contendo a maior concentração de titânio apresentou o *band gap* de 3,27 eV, concordante com o valor reportado para o TiO_2 *bulk* na fase anatase (LUO; *et. al.*, 2009, COJOCARU; *et. al.*, 2017).

Figura 6-6 - Gráficos de $(K/S \cdot h\nu)^{1/2} \times h\nu$ obtidos a partir dos resultados das medidas de reflectância difusa para a matriz de estanho/titânio.



Fonte: A autora.

6.2 Luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$

O dióxido de estanho (SnO_2) dopado com íons európio trivalente (Eu^{3+}) fornece uma configuração energética apropriada, já que o estado fundamental (7F_0) e alguns níveis excitados do íon Eu^{3+} (5D_0 , 5D_1) encontram-se no *band gap* da matriz. Isso permite observar uma emissão típica vermelho-laranja dos estados excitados 5D_0 para os níveis 7F_J ($J = 0 - 6$) (MORAIS, *et. al.*, 2008).

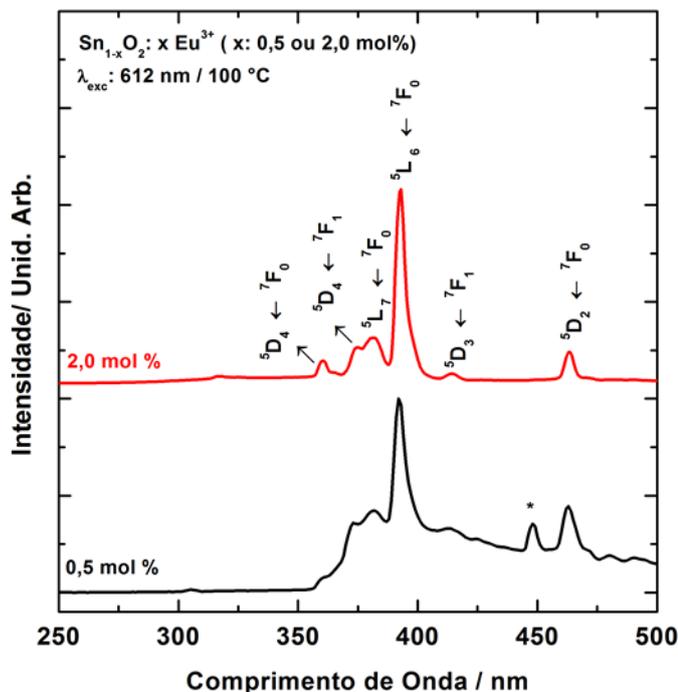
Entretanto, pelo fato das diferenças de raio iônico Sn^{4+} (0,69 Å) e Eu^{3+} (0,95 Å) e de valência, a substituição de íons Sn^{4+} por Eu^{3+} na matriz de SnO_2 é

muito limitada e produz defeitos. Assumindo que o limite de solubilidade do Eu^{3+} no SnO_2 é cerca de 0.05 – 0.06 at. %, o preparo de amostras homogêneas com uma maior concentração do dopante, requerida para a intensificação da luminescência total, é um desafio. Usualmente, em concentrações relativamente altas, os íons Eu^{3+} podem segregar na forma de estanato de európio ($\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$). A solução para esse problema poderia ser a fabricação de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ na forma de nanocristalitos. Nesse caso, os íons Sn^{4+} poderiam ser substituídos por íons Eu^{3+} de forma mais flexível na rede do SnO_2 , quando comparado ao material *bulk* (PSUJA; STREK, 2012).

Deve-se ressaltar que a literatura geralmente descreve uma emissão complexa relacionada ao európio na matriz de SnO_2 , a qual varia de maneira significativa com a concentração de Eu^{3+} , método de síntese, temperatura de tratamento térmico e condições de excitação usadas nas medidas de luminescência (MORAIS, *et. al.*, 2008; GONÇALVES *et. al.*, 2011; PSUJA; STREK, 2012).

Os espectros de excitação dos luminóforos dopados com európio foram registrados à temperatura ambiente, no intervalo de 250 a 500 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (614 nm) (Figura.6.7). Para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol % , observaram-se bandas fixas em 361; 373; 382; 392; 413, 463 e 480 nm correspondentes, respectivamente, às transições $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$; $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_1$; $^5\text{L}_7 \leftarrow ^5\text{F}_0$; $^5\text{L}_6 \leftarrow ^5\text{F}_0$; $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_1$; $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} . Já para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2,0 mol % observaram-se bandas fixas em 360,5; 374; 381,5; 392,5; 414, 463,5 e 480 nm correspondentes, respectivamente, às transições $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$; $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_1$; $^5\text{L}_7 \leftarrow ^5\text{F}_0$; $^5\text{L}_6 \leftarrow ^5\text{F}_0$; $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} .

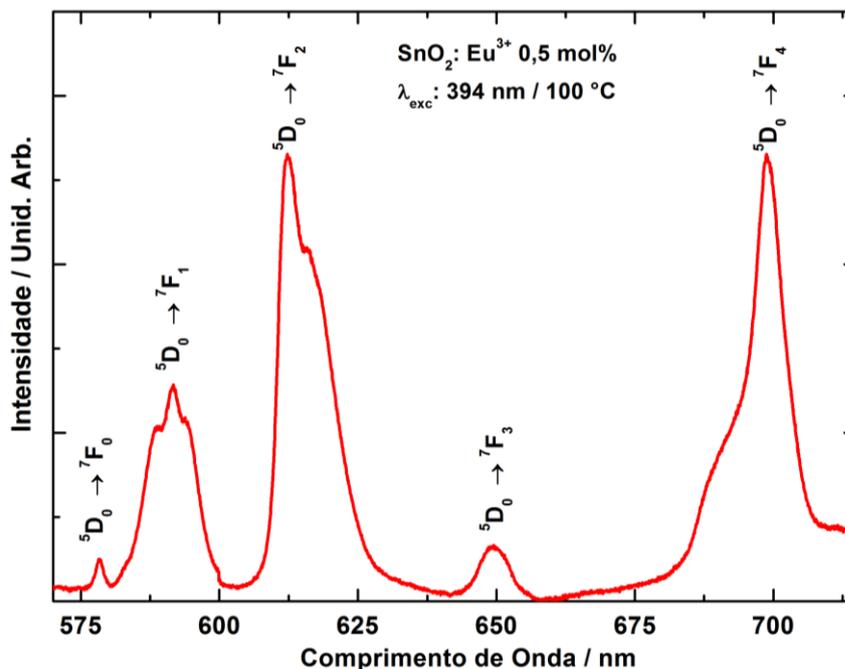
Figura 6-7 - Espectros de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2,0 mol%, secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 612 nm.



Fonte: A autora.

Na Figura 6.8 é apresentado o espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 mol %), registrado à temperatura ambiente, no intervalo entre 570 e 715 nm, com excitação monitorada na transição $^5\text{L}_6 \leftarrow ^5\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} (394 nm). Quando se monitora a excitação no íon, aparecem bandas em 578 nm, 591 nm, 612 nm, 649 nm e 699 nm, as quais são correspondentes às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). A alta intensidade do pico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ indica que uma proporção significativa de Eu^{3+} está localizada em sítios não centrossimétricos ou sítios altamente distorcidos, os quais têm sido sugeridos ocorrer em nanopartículas de SnO_2 com dimensões próximas ao raio éxciton de Bohr (aproximadamente 2 nm) em comparação à nanopartículas de tamanho maior (BINNEMANS, 2015; COJOCARU; *et. al.*, 2017).

Figura 6-8 - Espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% sem tratamento térmico, com excitação monitorada no íon (394 nm).



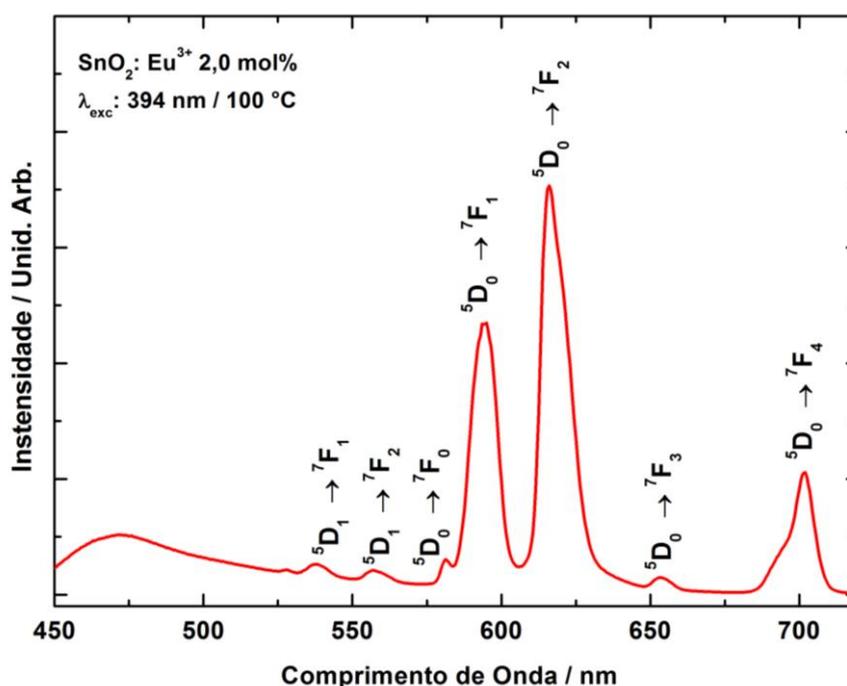
Fonte: A autora.

A partir do espectro de emissão, pode-se observar também que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ apresenta uma intensidade não comum em espectros de íons európio com baixa simetria. É bem conhecido que, em uma simetria local que apresenta centro de inversão, as contribuições do mecanismo estático de dipolo elétrico forçado (DEF) e do mecanismo de acoplamento dinâmico (AD), dependente da polarizabilidade do ligante, para as intensidades $4f - 4f$, e são ambas canceladas. Isto é devido à anulação dos componentes de contribuição ímpar na interação entre íon lantanídeo e a simetria local. Também em certos grupos pontuais com altas simetrias, mesmo na ausência de um centro de inversão, como na simetria D_{4d} , somente as componentes de *rank* ímpar estão presentes. Para o íon Eu^{3+} a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ é, na maioria dos casos, no máximo tão intensa quanto a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, na ausência de um centro de inversão. Estas duas intensidades de transição são regidas pelos mecanismos DEF e AD (SÁ FERREIRA; *et. al.*, 2006).

Na Figura 6.9 é apresentado o espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (2,0 mol %), registrado à temperatura ambiente, no intervalo entre 450 e 715 nm, com excitação monitorada na transição ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^5\text{F}_0$ do íon Eu^{3+} (394 nm) Quando se monitora no íon, observam-se, as bandas provenientes das transições

intraconfiguracionais ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$), centradas, respectivamente, em 581 nm, 594,5 nm, 616 nm, 653,5 nm e 702 nm, bem como bandas provenientes do segundo nível emissor ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ em 538,5 nm e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$ em 557,5 nm.

Figura 6-9 - Espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2,0 mol% sem tratamento térmico, com excitação monitorada no íon (394 nm).



Fonte: A autora.

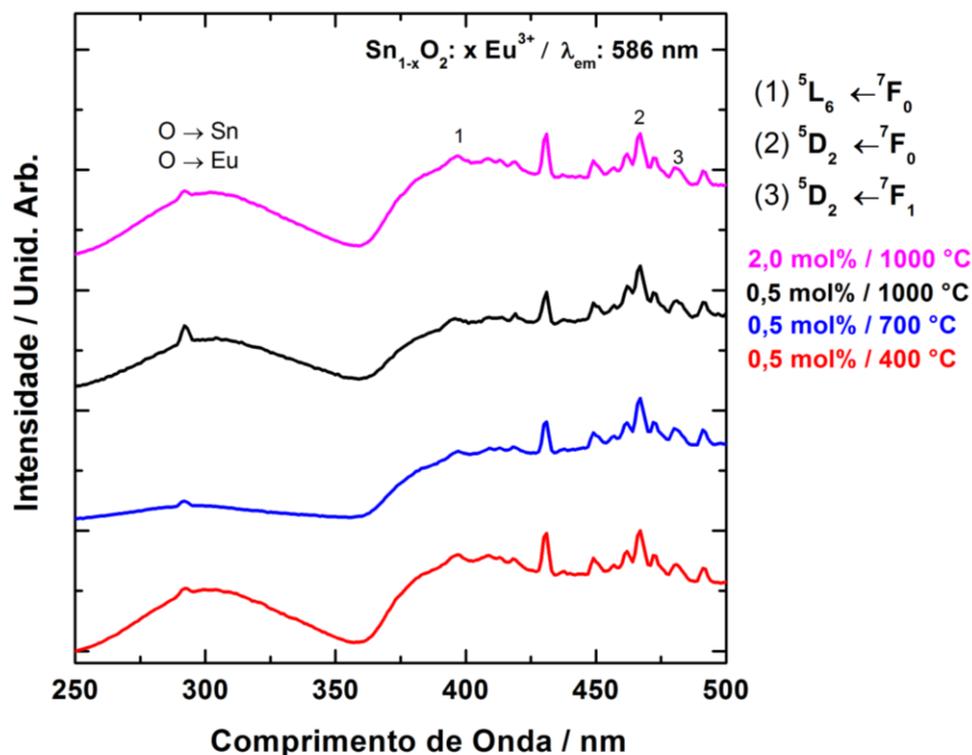
Além disso, observa-se a fosforescência da matriz entre 450 nm e 525 nm. De fato, a literatura reporta que a luminescência do SnO_2 puro, observada na região do UV e / ou visível (350 – 550 nm) é geralmente correlacionada à presença de defeitos cristalinos resultantes de vários processos de síntese, sendo que as vacâncias de oxigênio são os candidatos mais prováveis para os centros de recombinação nos processos de emissão do SnO_2 . Outras fontes importantes de centros luminescentes em materiais de SnO_2 podem ser a presença de átomos de Sn intersticiais, sejam eles resultantes nos processos de síntese, no caso de SnO_2 sem dopagem, ou dos processos de substituição que ocorrem no caso dos materiais dopados (BOURAS, 2016; COJOCARU; *et. al.*, 2017).

Com o objetivo de melhorar as propriedades luminescentes dos luminóforos através do aumento da cristalinidade do material, fez-se um estudo sobre a influência do tratamento térmico nas propriedades luminescentes dos mesmos. De fato, há um considerável interesse na síntese de nanocristais

semicondutores de banda larga dopados com lantanídeos e na otimização das propriedades luminescentes. Os estudos de sensibilização dos lantanídeos através da matriz hospedeira são inúmeros e, em muitos casos, são observados caminhos mais eficientes para a excitação dos lantanídeos. Bandas de transferência de carga podem ser úteis para a sensibilização da luminescência do Eu^{3+} , já que elas podem agir como uma antena para absorver luz e transferir a energia de excitação para o íon Eu^{3+} , de maneira similar à sensibilização da luminescência de lantanídeos por cromóforos orgânicos (CHEN; LIU; TU, 2014; BINNEMANS, 2015).

Para este estudo, escolheu-se o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 mol %), variando a temperatura de tratamento térmico em 400 °C, 700 °C e 1000 °C. Os espectros de excitação com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} (586 nm) foram registrados no intervalo de 250 a 500 nm, à temperatura ambiente. Observam-se em todos os espectros, bandas LMCT $\text{O} \rightarrow \text{Sn}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ entre 250 e 350 nm, as quais indicam uma eficiente transferência de energia da matriz hospedeira para o íon emissor. Também foram atribuídas as transições $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (398 nm); $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ (467 nm) e $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_1$ (480 nm) do íon Eu^{3+} (Figura 6.10).

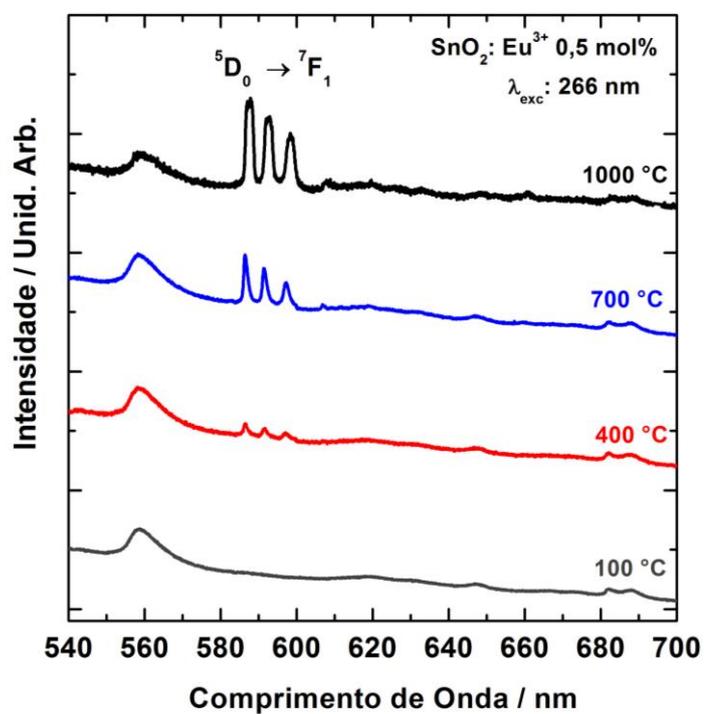
Figura 6-10 - Espectro de excitação do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ (0,5 ou 2,0 mol%), variando a temperatura do tratamento térmico, com emissão monitorada em 586 nm.



Fonte: A autora.

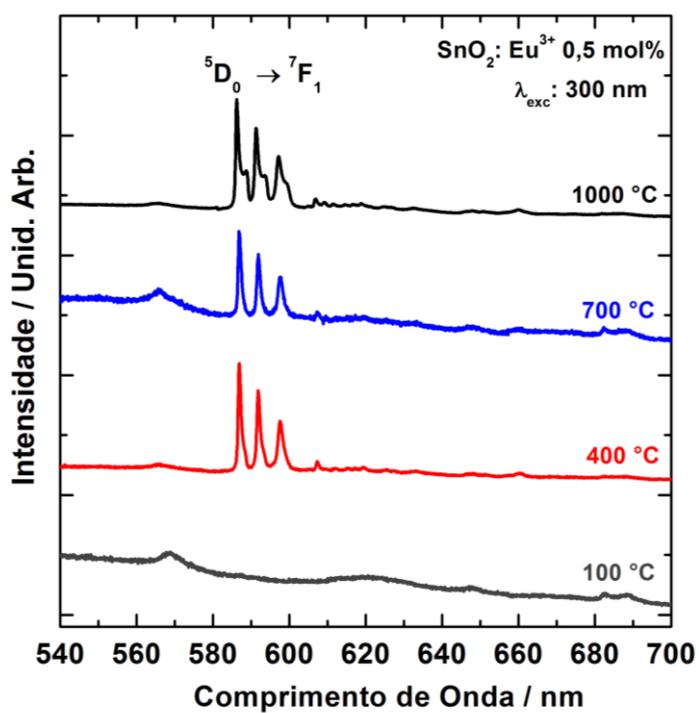
Nas Figuras 6.11 e 6.12 estão representados os espectros de emissão dos materiais, registrados no intervalo entre 540 nm e 700 nm, à temperatura ambiente. Os espectros de emissão foram registrados com λ_{exc} : 266 nm (4,65 eV) e λ_{exc} : 300 nm (4,13 eV), ambos um pouco acima do *band gap* do SnO_2 , resultando em uma excitação interbanda, seguida de transferência de energia para o estado excitado do íon Eu^{3+} . Para ambos os espectros de emissão monitorados acima do *band gap* da matriz, as bandas provenientes de defeitos do estanho estão centradas em 558 nm e aparecem mesmo variando a temperatura de tratamento térmico das amostras. De fato, é bem conhecido que a excitação em 266 nm pode fotoionizar ligações Eu-O na matriz de SnO_2 (MORAIS; *et. al.*, 2008, BOURAS, 2016).

Figura 6-11 - Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% variando temperatura, com excitação monitorada em 266 nm.



Fonte: A autora.

Figura 6-12 - Espectros de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol% variando temperatura, com excitação monitorada em 300 nm.



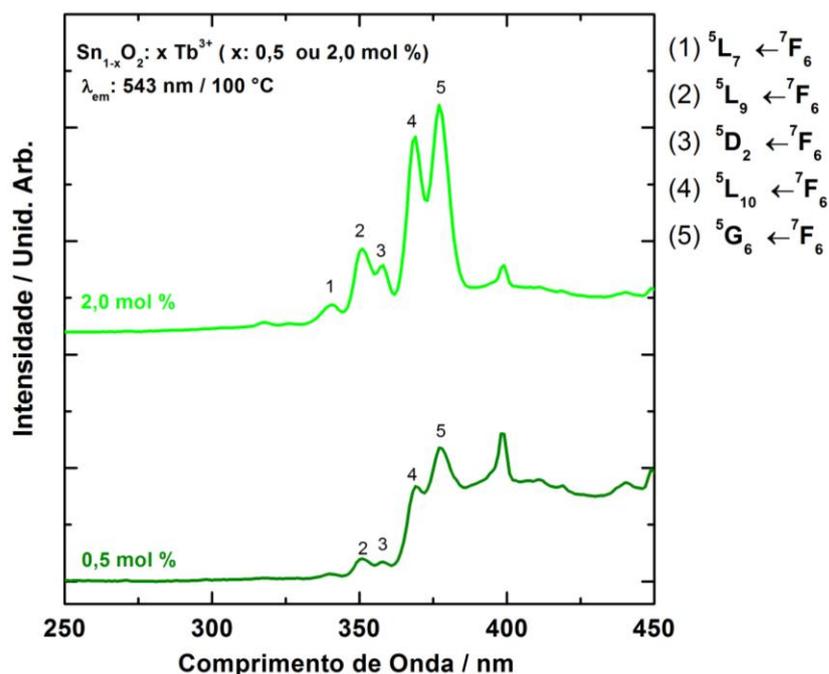
Fonte: A autora

De maneira geral, observa-se a migração de íons Eu^{3+} presentes na superfície da partícula, os quais começam a substituir o Sn^{4+} na rede com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A substituição é confirmada através das três bandas, referentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, em 586 nm, 591 nm e 597 nm, que apresentam as maiores intensidades nos espectros e de acordo com as regras de seleção para sítios de simetria com centro de inversão, como os sítios de Sn (C_{2h}) as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são proibidas para o íon Eu^{3+} substituinte. Observa-se também que estas bandas estão duplicadas mostrando que o íon Eu^{3+} está ocupando mais de um sítio de simetria quando a matriz é tratada a 1000°C nos dois comprimentos de onda de excitação acima do *band gap* e na matriz (266 nm e 300 nm respectivamente) (BINNEMANS, 2015; COJOCARU; *et. al.*, 2017).

6.3 Luminóforo SnO_2 : Tb^{3+}

Os estudos fotoluminescentes dos luminóforos dopados com térbio foram obtidos com base nos espectros de excitação e emissão registrados à temperatura ambiente (~ 298 K). Os espectros de excitação, registrados no intervalo entre 250 e 450 nm, com emissão monitorada na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (543 nm), são apresentados na Figura 6.13. As bandas fixas em 340 nm; 351 nm; 358 nm; 369 nm e 377 nm, correspondem às transições $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_J$, $^5\text{L}_J$ do íon Tb^{3+} . Os espectros de excitação apresentam o mesmo perfil nas duas concentrações de dopagem, embora na concentração mais baixa de Tb^{3+} as bandas $4f^8$ - $4f^8$ estejam convoluídas à banda larga de absorção da matriz.

Figura 6-13 - Espectros de excitação, registrados à temperatura ambiente, dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol % e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol %, secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 543 nm.



Fonte: A autora.

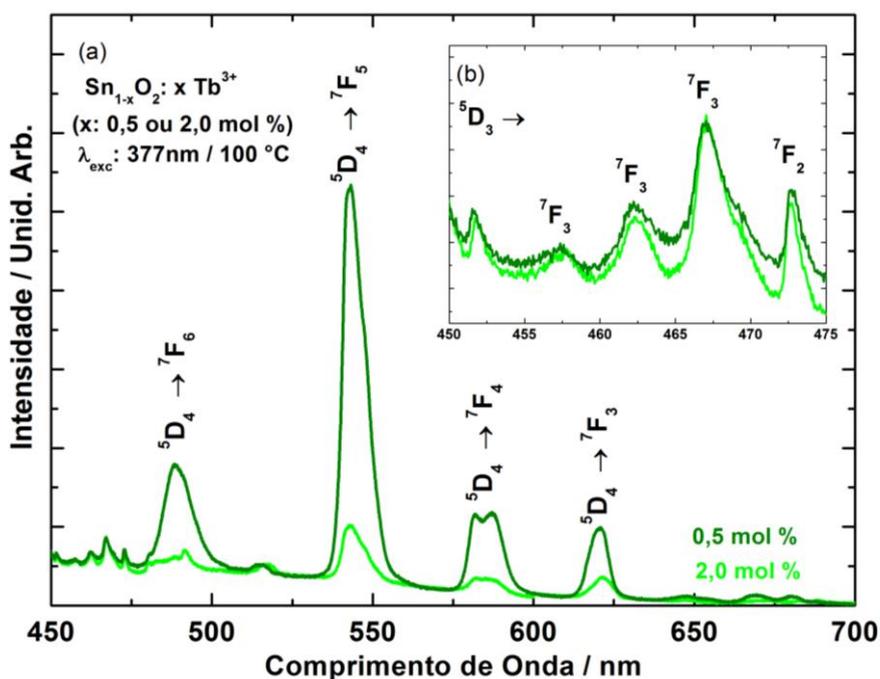
A Figura 6.14 apresenta os espectros de emissão dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol % e $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol %, registrados à temperatura ambiente, com excitação no íon Tb^{3+} (377 nm). Observam-se as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J'= 0-6$) entre 400 nm e 475 nm e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J'= 0 - 6$) entre 480 e 700 nm, sendo que a transição mais intensa é a $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ em 543 nm, transição hipersensível do íon Tb^{3+} .

A relaxação não-radiativa entre estados eletrônicos dos íons TR^{3+} em sólidos ocorre geralmente por emissão multi-fóton ou por processos de relaxação cruzada, os quais envolvem a interação entre um íon ativador no estado excitado e um (ou mais) íons vizinhos no estado fundamental vizinhos que tenham transições aproximadamente ressonantes com o nível pelo qual a relaxação poderia ocorrer. Em baixas concentrações de Tb^{3+} ($\leq 0,1 \%$) o decaimento do estado $^5\text{D}_3$ é primariamente radiativo, resultando em uma emissão com predominância no azul. À medida em que a concentração de Tb^{3+} aumenta, torna-se mais provável o decaimento não-radiativo do estado $^5\text{D}_3$ para o estado $^5\text{D}_4$ via processo de relaxação cruzada, fornecendo uma emissão com predominância no verde. O fenômeno de relaxação cruzada tem sido usado para explicar o “self-

quenching” da emissão ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ do íon Tb^{3+} , em sistemas concentrados com íons térbio. A ocorrência de relaxação cruzada é explicada pelo fato de existir um grande número de transições entre os componentes do campo cristalino do estado fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} e os estados 7F_1 e 7F_0 , que são quase ressonantes com a transição ${}^5D_3 \rightarrow {}^5D_4$ (PAGANINI 2012).

Nesses materiais, as transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=3,2$) são da ordem de 10 vezes menos intensa que as transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ como observado na Figura 6.14b. Observa-se também que em altas concentrações de íons térbio há uma supressão na intensidade de luminescência, como mostrado na Figura 6.14a. Além disso, os espectros apresentam bandas alargadas como em materiais vítreos, sendo que esse fenômeno é devido ao tamanho das partículas serem menores do que 10 nm.

Figura 6-14 - Espectros de emissão com excitação monitorada em 377nm e 298K do luminóforo dopado com térbio, sintetizados pelo método de coprecipitação (a) e ampliação dos espectros na região de 450 a 475 nm para observar as transições ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=3,2$) (b).



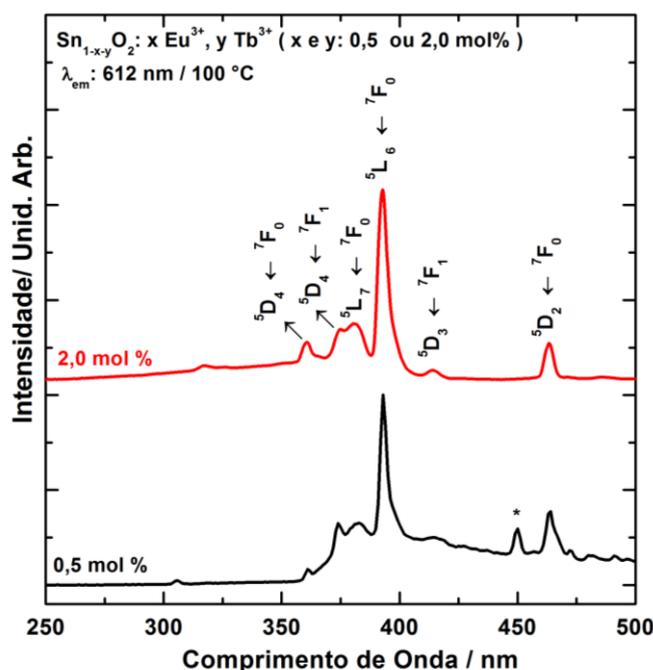
Fonte: A autora.

6.4 Luminóforo $SnO_2: Eu^{3+}, Tb^{3+}$

Os espectros de excitação dos luminóforos dopados com európio e térbio foram registrados no intervalo de 250 nm a 500 nm, com emissão

monitorada na transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} (λ_{em} : 612 nm), Figura 6.15, e na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ do íon Tb^{3+} (λ_{em} : 543 nm), Figura 6.16. Para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol % , com emissão monitorada no íon Eu^{3+} (λ_{em} : 612 nm) observaram-se bandas em 361 nm; 373 nm; 382 nm; 392 nm; 413 nm, 463 nm e 480 nm correspondentes, respectivamente, às transições $^5D_4 \leftarrow ^7F_0$; $^5L_7 \leftarrow ^7F_0$; $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$; $^5D_3 \leftarrow ^7F_0$ e $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} . Já para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol % , observaram-se bandas fixas em 360,5 nm; 374 nm; 381,5 nm; 392,5 nm; 414 nm, 463,5 nm e 480 nm correspondentes, respectivamente, às transições $^5D_4 \leftarrow ^7F_0$; $^5L_7 \leftarrow ^7F_0$; $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$; $^5D_3 \leftarrow ^7F_0$ e $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ do íon Eu^{3+} .

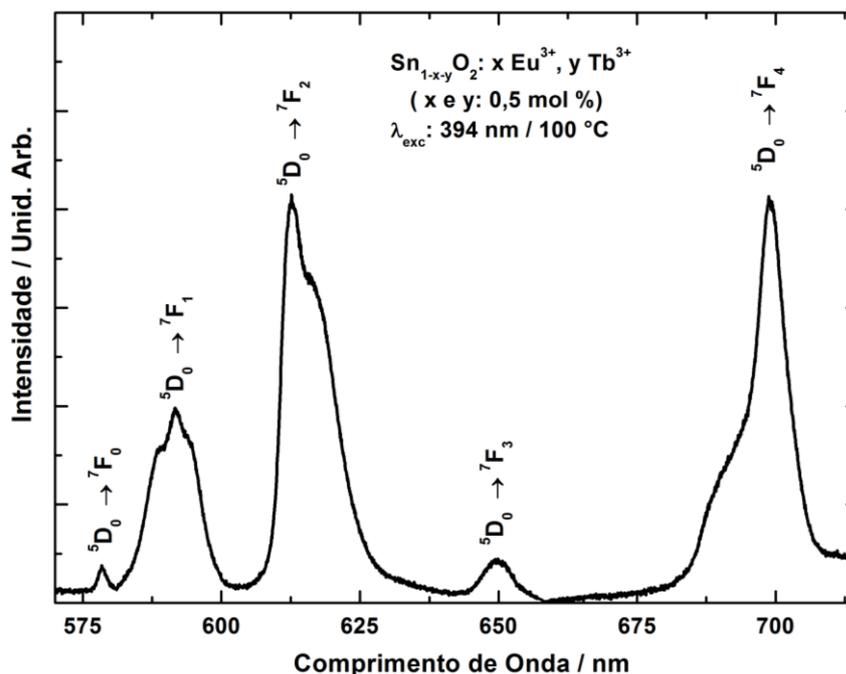
Figura 6-15 - Espectros de excitação do luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol% e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol% secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 612 nm.



Fonte: A autora.

Na Figura 6.16 é apresentado o espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol %), registrado a 298 K e preparado pelo método de coprecipitação. O espectro de emissão foi obtido com excitação monitorada no íon Eu^{3+} (~ 394 nm) e registrado no intervalo entre 570 nm e 715 nm. Quando se monitora no íon, aparecem bandas em 578 nm, 591 nm, 612,9 nm, 649,8 nm e 699 nm correspondentes, respectivamente, às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$).

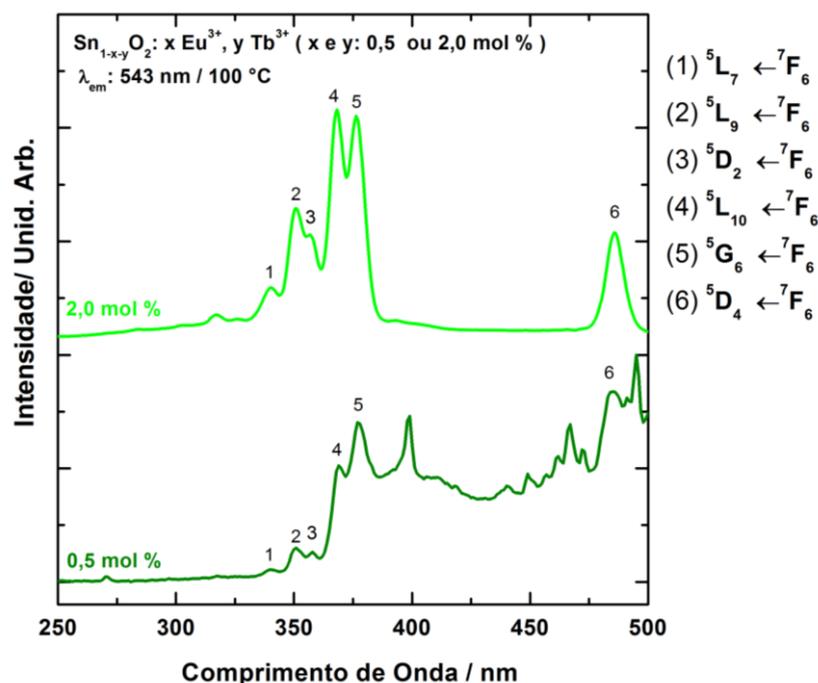
Figura 6-16 - Espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol%, seco em estufa à 100 °C, com excitação monitorada em 394nm



Fonte: A autora.

Estão representados nas Figura 6.17 os espectros de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol % e 2,0 mol %) com emissão monitorada no íon Tb^{3+} ($\lambda_{\text{em}}: 543 \text{ nm}$), registrados no intervalo de 250 a 500 nm. Observaram-se bandas centradas em 340; 351; 357; 368; 377 e 485 nm correspondentes, respectivamente, às transições ${}^5\text{L}_7 \leftarrow {}^7\text{F}_6$; ${}^5\text{L}_9 \leftarrow {}^7\text{F}_6$; ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_6$; ${}^5\text{L}_{10} \leftarrow {}^7\text{F}_6$; ${}^5\text{G}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_6$ e ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_6$. Adicionalmente, para o luminóforo com menor concentração de íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , também foi observado uma sobreposição das transições $4f^8 - 4f^8$ com uma banda larga de absorção da matriz.

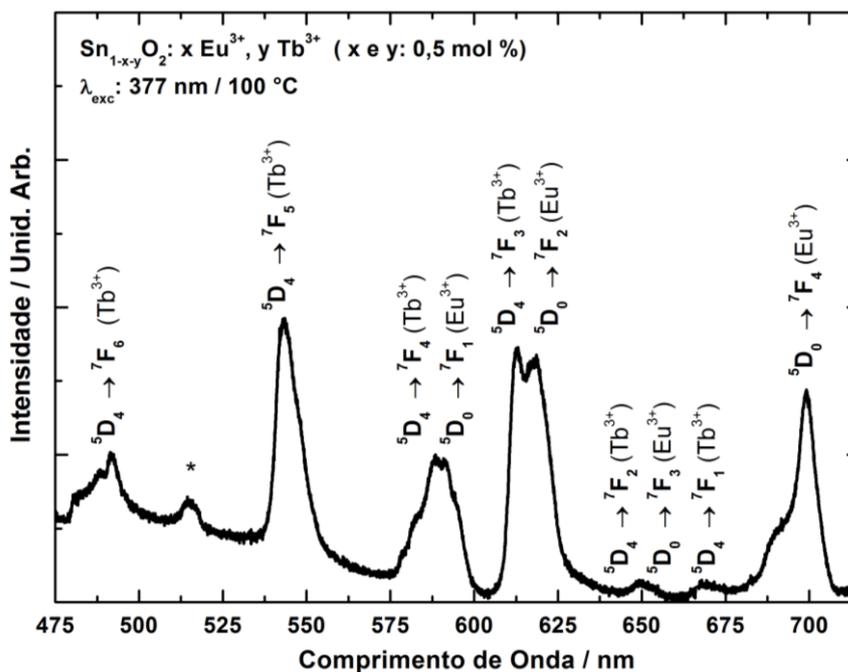
Figura 6-17 - Espectros de excitação dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol % e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol % secos em estufa à 100 °C, com emissão monitorada em 543 nm.



Fonte: A autora.

Na Figura 6.18 é apresentado o espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol %), com excitação monitorada no íon Tb^{3+} (~ 377 nm). Quando se monitora no íon Tb^{3+} , aparecem bandas correspondentes às transições intraconfiguracionais 4f-4f em 491 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 543 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 590 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 615 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 650 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$), 668 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_1$) e 698 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . O espectro indica transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ e também apresenta bandas de emissão alargadas, características atribuídas às matrizes vítreas ou de nanopartículas (CHEN; LIU; TU, 2014).

Figura 6-18 - Espectro de emissão do luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 0,5 mol %, seco em estufa à 100 °C , com excitação monitorada em 377 nm.*defeito da matriz.

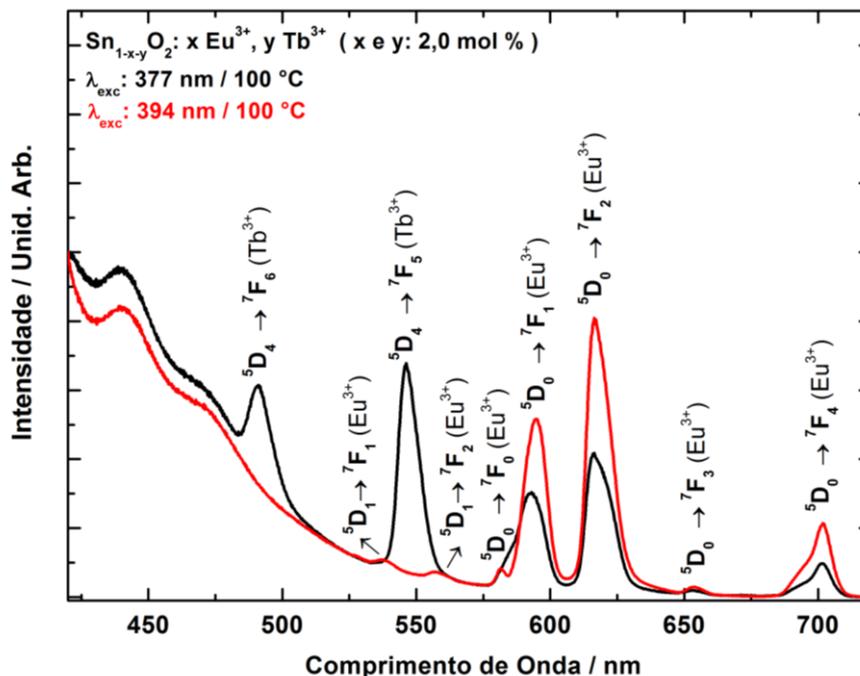


Fonte: A autora.

Com o objetivo de investigar a fosforescência da matriz, registrou-se o espectro de emissão no intervalo de 420 a 720 nm , em concentrações maiores de dopagem de európio e térbio. Na Figura 6.19 são apresentados os espectros de emissão dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (2,0 mol %), registrados a 298 K. O espectro de emissão foi obtido com excitação monitorada no íon Eu^{3+} (394 nm) e no íon Tb^{3+} (378 nm). Quando se monitora no Eu^{3+} , aparecem bandas em 581 nm, 594 nm, 616 nm, 654 nm e 700 nm correspondentes, respectivamente, às transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) íon Eu^{3+} . Aparecem também as transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (538 nm) e $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (577 nm). Quando se monitora no íon Tb^{3+} (377 nm), aparecem bandas em 491 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 546 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 593 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 616 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 654 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) e 702 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$)

Como observado por Bouras, em ambos os espectros aparece também uma banda centrada em 440 nm, atribuída aos centros luminescentes intrínsecos da matriz. Além disso, os espectros indicam a transferência de energia entre os íons dopantes, como visto no espectro de emissão com excitação monitorada em 377 nm. Também se observa em ambos espectros, uma banda larga de fosforescência da matriz, a qual se estende até ~500 nm (BOURAS, 2016).

Figura 6-19 - Espectros de emissão dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol%, secos em estufa à 100 °C, com excitação monitorada em 394 nm e 377 nm



Fonte: A autora.

6.5 Tempo de vida

Após um estado excitado a ser populado, seja via processo por absorção radiativa ou via transferência de energia, podem ocorrer três eventos principais no processo de relaxação (ou despopulação): (1) decaimento radiativo; (2) decaimento não-radiativo e (3) transferência de energia não-radiativa entre íons. O tempo de vida de um estado excitado consiste na combinação de todas as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo (BINNEMANS, 2015).

O tempo de vida τ é o tempo no qual a população de um estado excitado decai $1/e$ da população inicial e pode ser determinado experimentalmente através dos métodos de domínio no tempo ou de domínio na frequência. Para o método de domínio no tempo, a amostra é excitada com um pulso de luz, de modo que a largura do pulso é feita a mais curta possível e deve ser idealmente menor do que o tempo de vida do estado excitado. Logo, obtém-se o tempo de vida do estado emissor através da curva de decaimento da intensidade de emissão em função do tempo, após cessada a excitação (equação 23) (BINNEMANS, 2015).

$$I(t) = I_{(0)}e^{(-t/\tau)} \quad (23)$$

Onde $I_{(t)}$ é a intensidade no tempo t , $I_{(0)}$ é a intensidade no tempo $t = 0$ e τ é o tempo de vida. A medida da intensidade geralmente é feita por *Time Correlated Single Photon Counting* (TCSPC). Para íons com tempo de vida longo, como o íon Eu^{3+} , a parte do decaimento medido próximo ao pulso de excitação é excluída da análise (*tail fitting*). No caso do decaimento mono-exponencial, o tempo de vida pode ser calculado a partir da inclinação do gráfico de $\ln(t)$ versus t . Já para um decaimento bi - exponencial, pode ser utilizado um procedimento de ajuste numérico, onde aproxima-se os perfis de decaimento através da soma de duas funções exponenciais: (PAGANINI 2012; BINNEMANS, 2015).

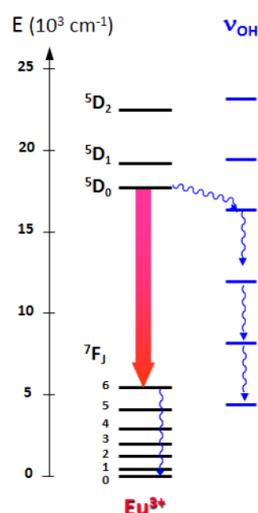
$$I(t) = A_1e^{-(t/\tau_1)} + A_2e^{-(t/\tau_2)} \quad (24)$$

Onde τ_1 e τ_2 são os tempos de vida curto e longo que correspondem aos coeficientes de intensidade A_1 e A_2 , respectivamente. Utilizando esses parâmetros, os tempos médios de decaimento podem ser calculados através da equação 25 (PAGANINI, 2012)

$$\langle \tau \rangle = \frac{(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2)}{(A_1\tau_1 + A_2\tau_2)} \quad (25)$$

Além disso, cabe salientar que as medidas dos tempos de vida do estado emissor são normalmente menores do que os valores esperados devido a processos de decaimento não-radiativos. Alguns agrupamentos atômicos, como O-H, N-H ou mesmo C-H possuem energia vibracional bastante elevada e essa energia pode coincidir justamente com o gap de energia entre o estado fundamental e um nível emissor de um íon TR^{3+} , fornecendo um canal não radiativo para o decaimento, atenuando ou mesmo suprimindo completamente a luminescência, como ilustrado na Figura 6.20. Logo, cada oscilador age individualmente na supressão da luminescência e a intensidade do *quenching* (supressão) de luminescência é inversamente proporcional ao *gap* entre o nível emissor e fundamental do íon metálico (ASSUNÇÃO, 2017).

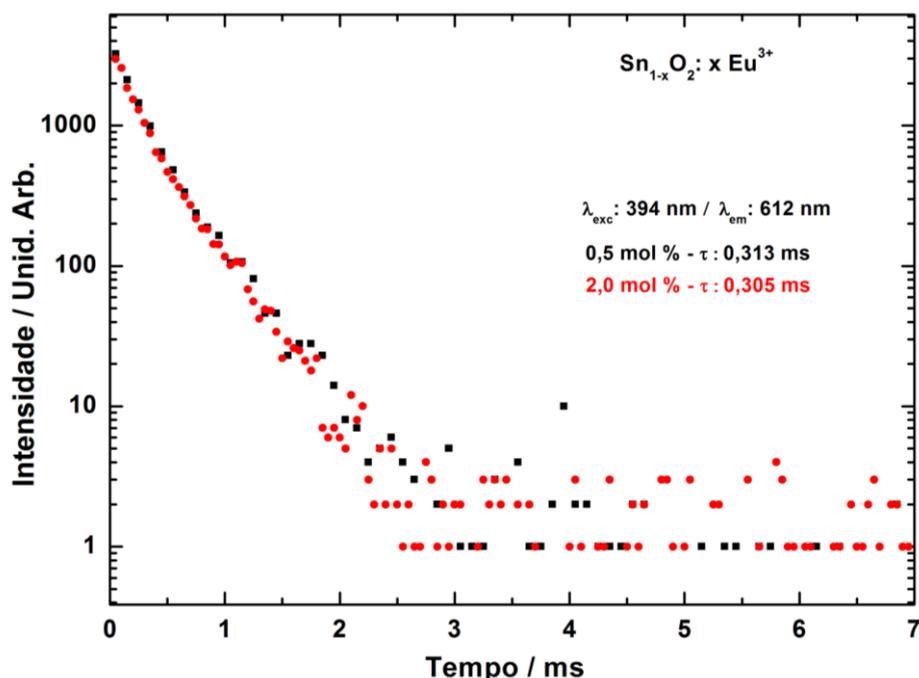
Figura 6-20 - Acoplamento vibrônico entre os níveis vibracionais do grupo OH e os níveis eletrônicos do íon Eu^{3+}



Fonte: (ASSUNÇÃO, 2017)

As medidas cinéticas de emissão de Eu^{3+} na matriz de SnO_2 referentes ao decaimento ${}^5\text{D}_0$ foram realizadas à temperatura ambiente. Em geral, as curvas de decaimento são concordantes com um processo de decaimento de segunda ordem, evidenciando a presença de diferentes sítios ou família de sítios para o íon Eu^{3+} no sistema. Na Figura 6.21 são apresentados os tempos de vida para os sistemas $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol % e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 2,0 mol %, com excitação fixada em 394 nm e emissão em 612 nm. Os valores tempos de vida médio da ${}^5\text{D}_0$, calculados a partir da equação 25 são, respectivamente, 0,313 ms e 0,305 ms e podem ser atribuídos ao Eu^{3+} adsorvido na superfície da partícula. Os valores de tempos de vida curtos são uma evidência da presença de grupos OH na esfera de coordenação de íons Eu^{3+} e estão de acordo com aqueles reportados anteriormente por Gonçalves e Paganini. De fato, os luminóforos, secos em estufa a 100 °C apresentam tanto o óxido de estanho cristalino, estrutura cassiterita, quanto provavelmente oxihidróxido de estanho hidratado, como evidenciado nos espectros de FTIR e nas curvas termogravimétricas (GONÇALVES, 2001; PAGANINI, 2012).

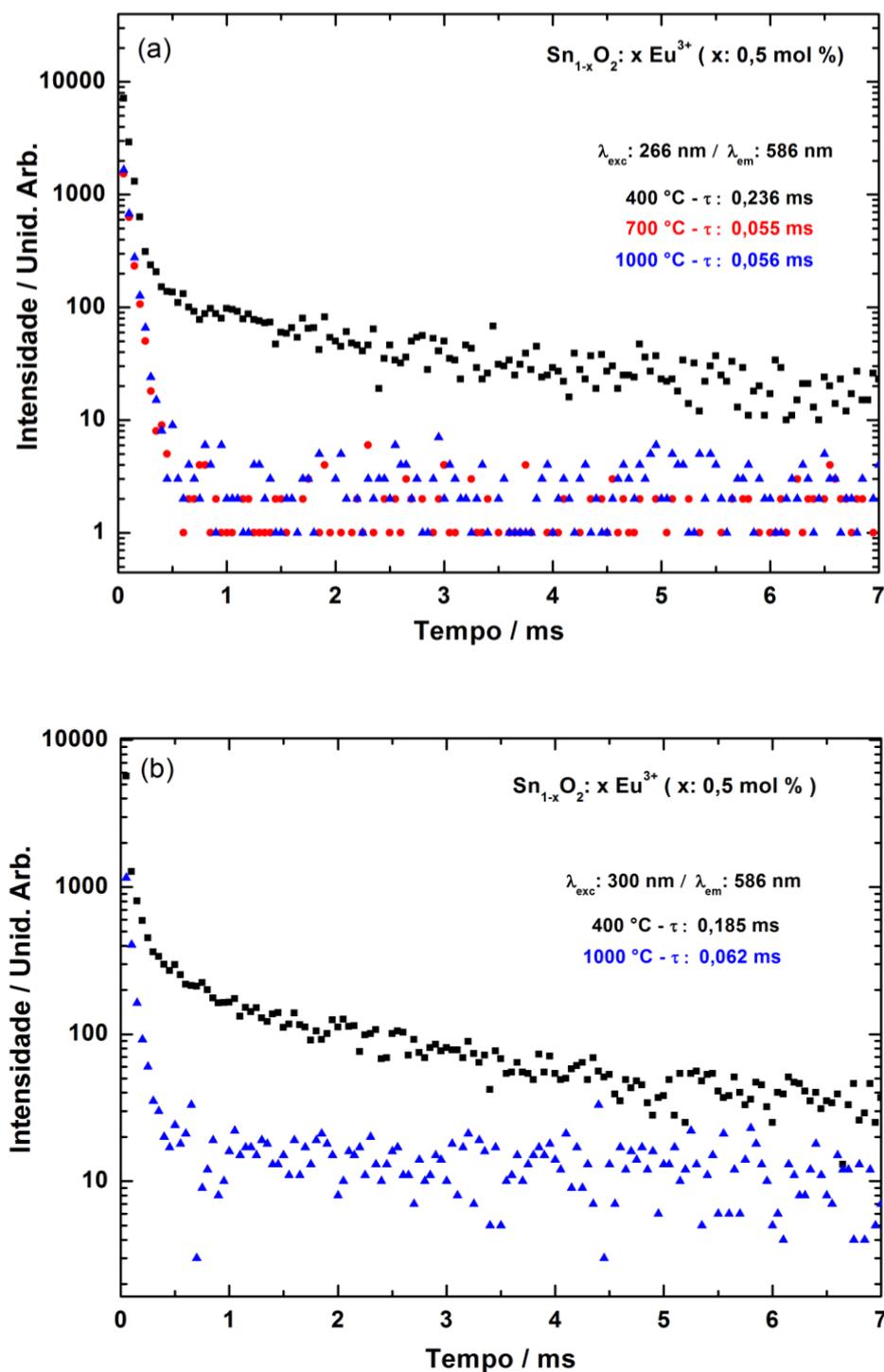
Figura 6-21 - Curvas de decaimento dos luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ (x : 0,5 mol % ou 2,0 mol%) secos em estufa a 100 °C.



Fonte: A autora.

A Figura 6.22 apresenta as curvas de decaimento para o sistema $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 0,5 mol % em função da temperatura de tratamento térmico e do comprimento de onda de excitação. As curvas de decaimento são concorrentes com um processo bi-exponencial, sendo que foi observado um decréscimo no tempo de vida médio com o aumento da temperatura de calcinação, tanto para as curvas obtidas com excitação fixada em 266 nm e emissão em 586 nm, quanto para aquelas com excitação fixada em 300 nm e emissão em 586 nm. Apesar de já ser reportado valores de tempo de vida da ordem de 15,1 ms e 8,1 ms para sistemas nanoparticulados e *bulk* de $\text{SnO}_2: \text{Eu}^{3+}$, respectivamente, os valores obtidos nesse trabalho, da ordem de poucos milissegundos, assemelham-se a outras matrizes com centro de inversão, como Y_2O_3 (S_6/C_{3i}) e CeO_2 (O_h) (KONG; *et. al.*, 2015, AVRAM; *et. al.*, 2015; AVRAM; *et. al.*, 2016).

Figura 6-22 - Curvas de decaimento do luminóforo $\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}$ ($x: 0,5 \text{ mol } \%$) com excitação fixada em (a) 266 nm e (b) 300 nm, em função da temperatura de tratamento térmico.

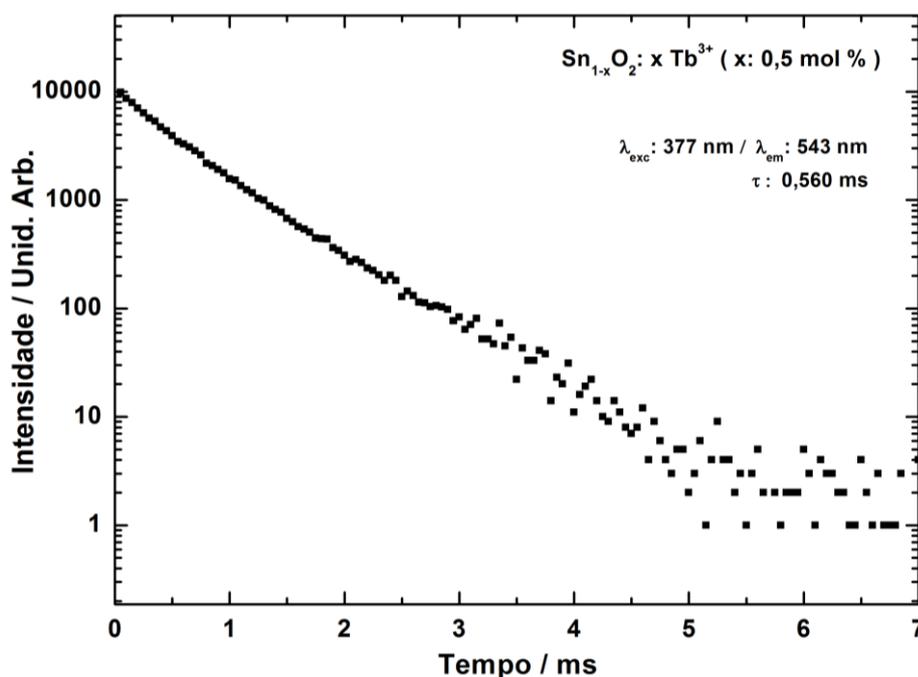


Fonte: A autora.

A curva de decaimento de luminescência para o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol %), registrada sob excitação na transição $^7\text{F}_6 \rightarrow ^5\text{G}_6$ (377 nm) e emissão na transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (543 nm) do íon Tb^{3+} , é apresentada na Figura 6.23. Após um ajuste bi-exponencial da curva, obteve-se o valor de tempo de vida médio de

0,560 ms , concordante com os valores reportados por Dabboussi e colaboradores. Eles estudaram os processos de excitação e as propriedades fotoluminescentes de íons Tb^{3+} na matriz de SnO_2 e observaram um decréscimo do tempo de vida médio de 0,201 ms para 0,112 ms em função da temperatura de calcinação, bem como um decréscimo do tempo de vida médio de 0,33 ms para 0,179 ms em função da concentração de íons Tb^{3+} (DABBOUSSI; *et. al.*, 2006).

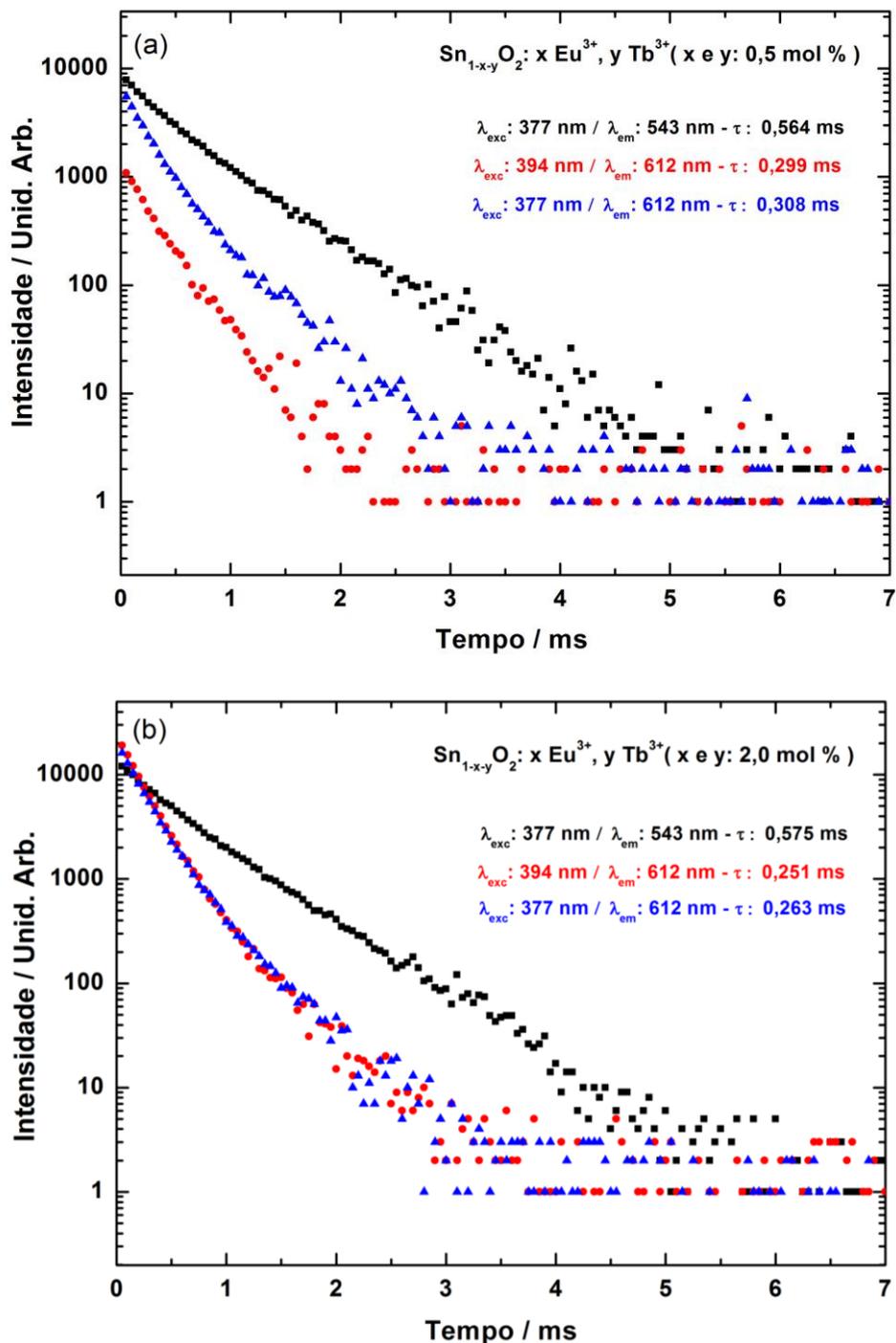
Figura 6-23 - Curva de decaimento do luminóforo $Sn_{1-x}O_2: x Tb^{3+}$ (x: 0,5 mol %) seco em estufa à 100 °C.



Fonte: A autora.

As curvas de decaimento de luminescência para os luminóforos $SnO_2:Eu^{3+},Tb^{3+}$ (0,5 mol % e 2,0 mol %), sem tratamento térmico prévio, foram registradas sob diferentes comprimentos de onda de excitação e são apresentadas na Figura 6.24. Todas as curvas tiveram um ajuste bi-exponencial e os valores de tempo de vida médio registrados sob excitação na transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ (377 nm) e emissão na transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (543 nm) do íon Tb^{3+} aumentaram de 0,564 ms e 0,575 ms em função do aumento de concentração de dopagem.

Figura 6-24 - Curvas de decaimento dos luminóforos (a) $\text{Sn}_{1-x-y}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}, y \text{Tb}^{3+}$ (x : 0,5 mol % / y : 0,5 mol%) e (b) $\text{Sn}_{1-x-y}\text{O}_2: x \text{Eu}^{3+}, y \text{Tb}^{3+}$ (x : 2,0 mol % / y : 2,0 mol%) secos em estufa a 100 °C.



Fonte: A autora.

Os valores de tempo de vida médio ($\langle\tau\rangle$, ms) para os luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ são apresentados na Tabela 6.2. De maneira geral, foram observados tempos de vida muito curtos, os quais podem ser característicos de sistemas em nanoescala. De fato, nesses

sistemas, há muitos fatores que podem afetar as taxas radiativas e não radiativas e, por consequência, afetar os tempos de vida de luminescência dos dopantes. O aumento da taxa de superfície por volume em nanocristais dopados com íons lantanídeos produz inúmeros estados de defeitos superficiais ou centros supressores de luminescência, os quais podem agir como canais de relaxação não radiativa. Como consequência, espera-se que haja um decréscimo dos tempos de vida, em comparação aos materiais *bulk*. (LIU; *et. al.*, 2011, CHEN; LIU; TU, 2014).

Tabela 6.1 - Tempos de vida médio para os sistemas SnO₂:Eu³⁺, SnO₂:Tb³⁺ e SnO₂:Eu³⁺,Tb³⁺

Amostra	TR ³⁺ (mol %)	Tratamento Térmico (°C)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)	$\langle \tau \rangle$ (ms)
SnO ₂ : Eu ³⁺	0,5	100	394	612	0,313
SnO ₂ : Eu ³⁺	2,0	100	394	612	0,305
SnO ₂ : Eu ³⁺	0,5	400	266	586	0,236
SnO ₂ : Eu ³⁺	0,5	700	266	586	0,055
SnO ₂ : Eu ³⁺	0,5	1000	266	586	0,056
SnO ₂ : Eu ³⁺	0,5	400	300	586	0,185
SnO ₂ : Eu ³⁺	0,5	1000	300	586	0,062
SnO ₂ : Tb ³⁺	0,5	100	377	543	0,560
SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	0,5	100	394	612	0,299
SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	2,0	100	394	612	0,251
SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	0,5	100	377	543	0,564
SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	2,0	100	377	543	0,575
SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	0,5	100	377	612	0,308
SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺	2,0	100	377	612	0,263

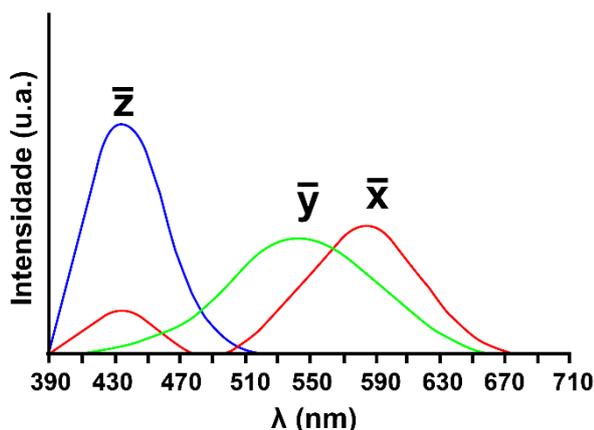
Fonte: A autora.

6.6. Diagrama de Cromaticidade e Temperatura de Cor Correlacionada

Por muitos anos, os padrões para medir brilho e cor de fontes de luz artificiais, como lâmpadas e *displays*, têm sido bem estabelecidos. As unidades envolvidas são fotométricas: elas levam em conta a sensibilidade média do olho humano e a percepção da cor. Usualmente, as mesmas quantidades fotométricas são utilizadas para especificar fontes com baixo nível de luz, tais como materiais luminescentes (SMET; *et al.*, 2015).

A faixa de comprimentos de onda da radiação eletromagnética que dá origem a uma impressão visível é muito limitada e, para os olhos humanos, isso compreende uma faixa entre 400 e 750 nm. Durante condições de luz diurna, conhecido como regime fotópico, a visão usa três tipos de cones, que estão principalmente localizados na área central da retina. Graças a estes três tipos de fotoreceptores, podemos distinguir diferentes comprimentos de onda como cores diferentes. Dessa forma, no que diz respeito à iluminação e à cor da luz, têm-se que as cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticos (SMET; *et al.*, 2015).

A Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) realizou em 1931 a padronização da colorimetria para a visão fotópica (luz brilhante). O colorímetro padrão representa os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama são derivados dos estímulos espectrais $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ gerados no olho humano devido à incidência da luz (Figura 6.25). A curva $y(\lambda)$, por exemplo, corresponde à resposta fotônica da cor verde do olho, compreende toda a região do visível e é normalizada em um pico de 550 nm (PAGANINI, 2012).

Figura 6-25 - Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$.

Fonte: Adaptado de (PAGANINI, 2012).

As coordenadas x , y e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações:

$$X = \frac{x}{(X+Y+Z)} \quad Y = \frac{y}{(X+Y+Z)} \quad Z = \frac{z}{(X+Y+Z)} \quad (26)$$

Onde X , Y , e Z são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (27)$$

$$Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (28)$$

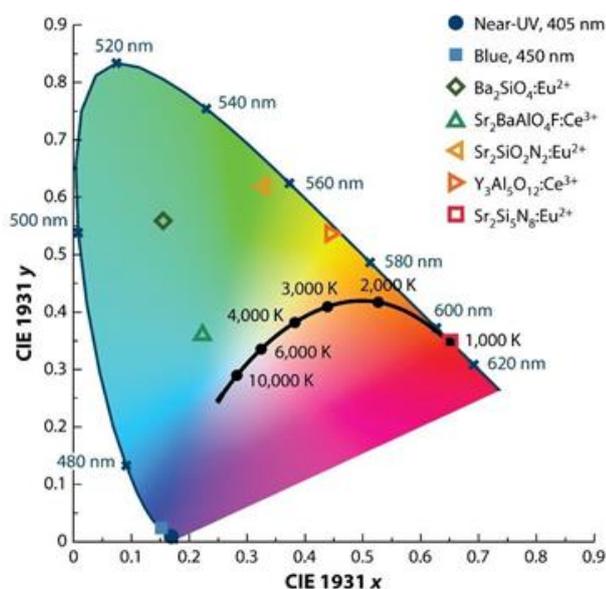
$$Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (29)$$

Onde $\phi(\lambda)$ corresponde à curva de emissão fotoluminescente. Em outras palavras, as coordenadas x , y e z do diagrama CIE são uma relação entre a estimulação da luz vermelha, verde e azul comparada à quantidade total de estimulação vermelha, verde e azul. A soma dos valores RGB ($x+y+z$) é igual a 1. Geralmente, identificam-se apenas os valores de x e y , já que z pode ser determinado a partir de x e y . Dessa forma, os comprimentos de onda monocromáticos (vermelho, verde e azul) formam o lócus, delineando a área colorida, e qualquer cor no espectro visível pode ser representada pelas coordenadas x e y . A luz branca encontra-se no centro do diagrama e têm coordenadas $(1/3, 1/3)$ (PAGANINI, 2012).

Para encontrar a cor resultante de uma combinação de duas coordenadas de cor, pode-se traçar uma linha reta entre esses dois pontos, sendo que a cor final dependerá da intensidade relativa das duas fontes. Por exemplo, a emissão de um LED de 450 nm e o fósforo amarelo YAG:Ce produz luz branca, pois o ponto entre o LED de 450 nm e o YAG: Ce no diagrama CIE localiza-se na porção branca do espectro (GEORGE; DENAULT; SESHADRI, 2013).

O lócus de Planck, mostrado como um traço no meio da Figura 6.26, representa a cor de emissão de um radiador de corpo negro em diferentes temperaturas de cor. A cor de um radiador de corpo negro é caracterizada somente pela temperatura, sendo que temperaturas mais altas correspondem a cores mais azuladas e temperaturas mais baixas correspondem a cores mais avermelhadas. Por exemplo, a luz difusa do Sol tem uma temperatura de cor entre 5700 K e 6500 K, enquanto que a chama de uma vela padrão CIE tem temperatura de cor de aproximadamente 2000.K. Qualquer fonte de luz pode ser atribuída a uma temperatura de cor correlacionada (CCT), que é a temperatura de um corpo negro ideal que está mais próximo da tonalidade da fonte de luz. Por exemplo, o LED azul em conjunto com o fósforo amarelo YAG:Ce tem uma CCT tipicamente entre 4000K e 8000 K.(GEORGE; DENAULT; SESHADRI, 2013).

Figura 6-26 - Diagrama CIE de 1931. O lócus de Planck é apresentado em preto e as coordenadas de cor de alguns fósforos comuns e LEDs são exibidos no diagrama.



Fonte: (GEORGE.; DENAULT; SESHADRI, 2013).

Os valores de temperatura de cor correlacionada (CCT) podem ser calculados através da seguinte equação:

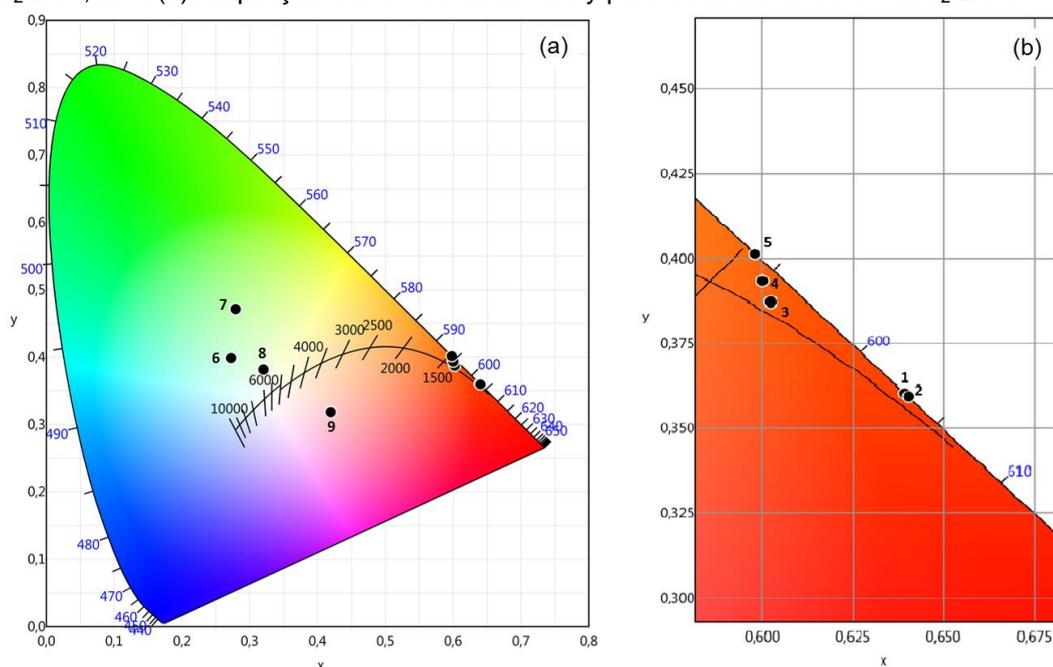
$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823,3 n + 5520,33 \quad (30)$$

Onde $n = \frac{(x-x^e)}{(y-y_0)}$ é a inclinação recíproca e os pontos $x : 0,3320$; y

$:0,1858$ são o epicentro da cromaticidade.

A Figura 6.27 apresenta o diagrama de cromaticidade (CIE) para os luminóforos $\text{SnO}_2:\text{TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Eu^{3+} ; Tb^{3+} ou Eu^{3+} , Tb^{3+}). Como já esperado através dos espectros de emissão dos luminóforos dopados com európio, foi observado que os materiais sem tratamento térmico prévio apresentam coordenadas x e y na região do vermelho, característica da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Entretanto, com o aumento da temperatura de calcinação, e conseqüente substituição dos íons Eu^{3+} na matriz de SnO_2 , houve um deslocamento das coordenadas x e y para a região alaranjada do diagrama, característica da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} . A partir das coordenadas x e y , e da equação 30, pode-se calcular os valores de CCT para os luminóforos dopados com Eu^{3+} , sendo que eles variam de 1114 K a 1476 K.

Figura 6-27 – (a) Diagrama de cromaticidade dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$. (b) Ampliação das coordenadas x e y para os luminóforos de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$.



Fonte: A autora.

Os luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol% e 2,0 mol%), somente secos em estufa à 100 °C, apresentam coordenadas x e y na região verde azulada, provavelmente devido à contribuição azul da matriz de SnO_2 . Para esses materiais, não foi possível calcular os valores de CCT, pois estão desviados do lócus de Planck numa região onde não se pode mais associar a cor de emissão com a temperatura de correlação. Já o luminóforo $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ (0,5 mol%), somente seco em estufa à 100 °C, apresenta coordenadas x e y próximas do branco, quando a excitação é monitorada no íon Tb^{3+} (377 nm) e coordenadas x e y na região rosa arroxeado, quando a excitação é monitorada no íon Eu^{3+} (394 nm). Os valores de CCT são, respectivamente, 5491 K (branco frio) e 2543 K (branco quente). As coordenadas CIE e suas respectivas temperaturas de cor correlacionadas são apresentadas na Tabela 6.3.

Tabela 6.2 - Coordenadas x, y do diagrama de cromaticidade em função da concentração de dopagem e suas respectivas temperaturas de cor correlacionada.

	Amostra	Temperatura (°C)	λ_{exc} (nm)	CIE		CCT (K)
				x	y	
1	SnO ₂ : Eu ³⁺ 0,5 mol%	100	394	0,6392	0,3604	1114
2	SnO ₂ : Eu ³⁺ 2,0 mol %	100	394	0,6403	0,3594	1106
3	SnO ₂ : Eu ³⁺ 0,5 mol%	400	300	0,6023	0,3872	1388
4	SnO ₂ : Eu ³⁺ 0,5 mol%	700	300	0,6001	0,3993	1456
5	SnO ₂ : Eu ³⁺ 0,5 mol%	1000	300	0,5980	0,4014	1476
6	SnO ₂ : Tb ³⁺ 0,5 mol%	100	377	0,2726	0,3986	N/A
7	SnO ₂ : Tb ³⁺ 2,0 mol%	100	377	0,2793	0,4709	N/A
8	SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺ 0,5 mol%	100	377	0,3203	0,3815	5491
9	SnO ₂ : Eu ³⁺ , Tb ³⁺ 0,5 mol%	100	394	0,4165	0,3182	2543

Fonte: A autora..

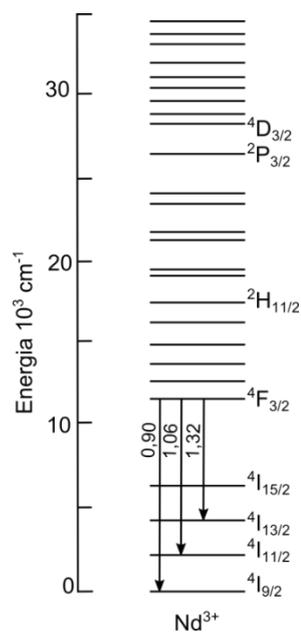
6.7 Comportamento espectroscópico do íon Nd^{3+} na matriz $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$

O grande interesse em se estudar o íon Nd^{3+} é devido esse elemento possuir uma configuração eletrônica envolvendo o nível $4f^3$ com transições de alta eficiência quântica e emissão de luz aproximadamente em $\sim 1070\text{nm}$ (atribuída à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) (Figura 6.28)

O neodímio é considerado um dos elementos de maior interesse na produção de materiais aplicados à fabricação de dispositivos para emissão laser. Outra característica importante deste material é sua distribuição simplificada de níveis (quatro níveis atômicos), o que facilita em muito a inversão de população (CAMARGO, 2003; CARNAL, 1989).

O $\text{Nd}^{3+}:[\text{Xe}]4f^3$ foi utilizado nesse trabalho devido seu ótimo desempenho como emissor de luz em matrizes sólidas em especial no conhecido YAG (*Yttrium Aluminum Garnet*), tendo sua emissão no infravermelho próximo (NIR). O espectro do íon neodímio é rico em bandas nas regiões do visíveis e do infravermelho, elas ocorrem devido às transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ aos níveis excitados J' da configuração $4f^3$. Os níveis excitados das bandas na região do visível e do infravermelho são fundamentalmente determinados pelos parâmetros de repulsão intereletrônica (integrais F_k) e, em menor intensidade, pelo acoplamento de spin-órbita. (CRISTOVAN; *et. al.*, 2005).

O íon neodímio trivalente Nd^{3+} ($[\text{Xe}]4f^3$) tem configuração com número de elétrons ímpar, e de acordo com a regra de Kramer, os seus estados são no mínimo duplamente degenerados em qualquer perturbação do campo ligante. Consequentemente, um estado oriundo do número quântico J -semi-inteiro se desdobrará em no máximo $(J+1/2)$ componentes Stark. A degenerescência de Kramer é somente removida por meio de uma interação adicional que quebre a invariância tempo-reverso do Hamiltoniano do íon com configuração ímpar, tal como, as interações magnéticas entre os átomos nos compostos (SINHA; 1984, CARNALL; 1989, CAMARGO; 2003).

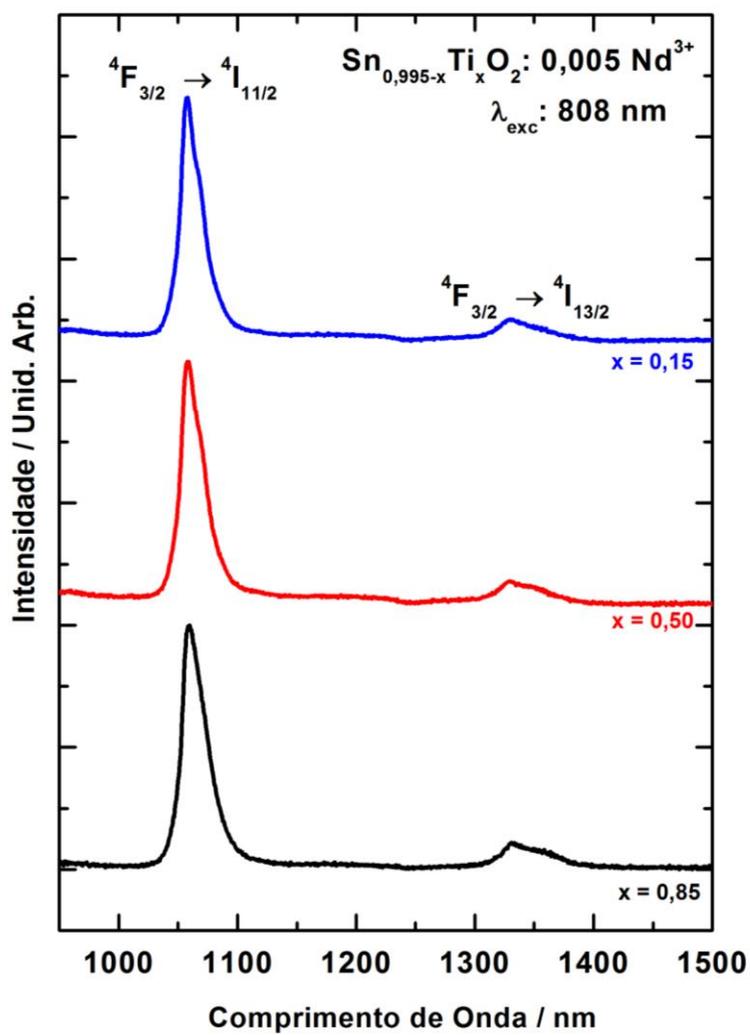
Figura 6-28 - Diagrama parcial de nível de energia para o íon Nd^{3+} .

Fonte: (PAGANINI, 2012)

Os níveis de absorção foram avaliados no espectro de reflectância difusa, visto que as partículas são menores do que 10 nm e para partículas nessas condições, o espectro de reflectância é igual ao de absorção.

Os espectros de emissão no visível e infravermelho próximo foram obtidos a 298 K no intervalo de 950 – 1500 nm com laser de 808 nm e potência de 3W e são apresentados na Figura 6.29. Observa-se emissão do nível ${}^4F_{3/2}$ para os níveis ${}^4I_{11/2}$ e ${}^4I_{13/2}$, ~1072 e 1320 nm respectivamente, sendo que a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1072 nm) é a mais intensa e aparece na “janela de transparência” das moléculas de água e materiais biológicos.

Figura 6-29 - Espectros de emissão dos luminóforos $\text{Sn}_{0,995-x}\text{Ti}_x\text{O}_2: 0,005 \text{Nd}^{3+}$ com excitação monitorada com laser de diodo de 808 nm.



Fonte: A autora.

Capítulo 7

CITOTOXICIDADE DAS NANOPARTÍCULAS

7 CITOTOXICIDADE DAS NANOPARTÍCULAS

O teste de toxicidade *in vitro* é realizado para avaliar o potencial tóxico da exposição de células a uma determinada substância. O efeito tóxico resultante pode ou não interferir de maneira vital nas células, atingindo o seu desenvolvimento, sendo que esses efeitos podem envolver a integridade da membrana citoplasmática, do citoesqueleto e alterações no metabolismo. Como consequência, pode haver, por exemplo, morte celular, necrose, apoptose, autofagia, dentre outros. Os ensaios de toxicidade *in vivo* e citotoxicidade *in vitro* são realizados utilizando matérias-primas, substâncias teste em desenvolvimento (como fármacos e nanopartículas) e produtos finalizados para uso. Ensaios *in vitro* de citotoxicidade são considerados de grande importância por serem sensíveis, reprodutíveis, fáceis de gerenciar e envolverem menor custo (OCAMPO, 2016).

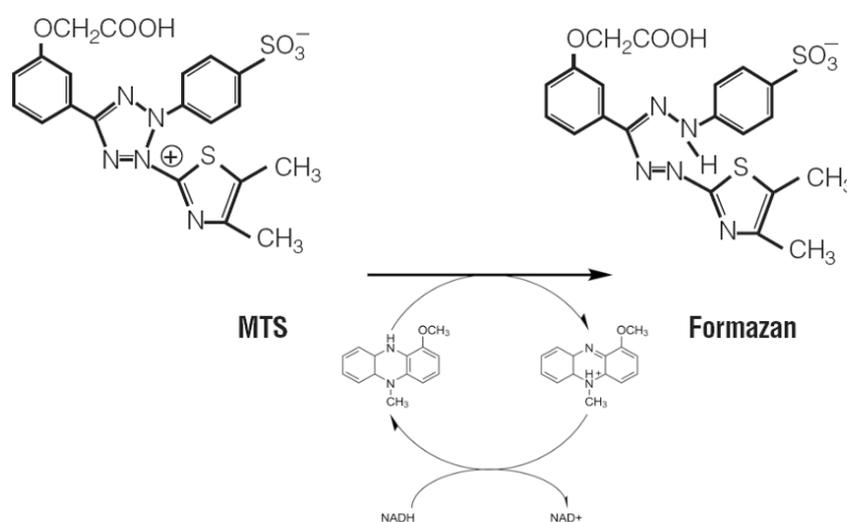
Como apresentados no capítulo 3, as biosondas luminescentes de lantanídeos apresentam inúmeras aplicações biológicas que vão desde fluoroimonoensaios até bioimageamento e terapia. Portanto, com o objetivo de investigar as potenciais aplicações biológicas dos nanofósforos semicondutores estudados nesse trabalho, realizaram-se ensaios *in vitro* de citotoxicidade das nanopartículas, utilizando a linhagem celular normal de fibroblastos murinos NIH/3T3 (ATCC® CRL-1658™). As nanopartículas escolhidas para o estudo foram SnO₂:Eu³⁺, SnO₂:Tb³⁺, SnO₂:Eu³⁺, Tb³⁺ (com concentração de TR³⁺ igual a 0,5 mol% e sem tratamento térmico), bem como uma amostra de óxido misto de estanho e titânio dopada com neodímio (Sn_{0,15}Ti_{0,75}O₂:Nd³⁺).

Dessa forma, investigou-se a viabilidade celular após a incubação das NPs nas células NIH/3T3, através do protocolo apresentado na seção 4.4. Para isso, utilizou-se o método de ensaio colorimétrico com o MTS, 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-5-(3-carboximetoxifenil)-2-(4-sulfopenil)-2H-tetrazólio, que utiliza agentes os redutores NADH e NADPH como marcadores da atividade metabólica. As células viáveis com metabolismo ativo convertem o MTS em um produto com máximo de absorção em 450 nm (a formazana), a qual é solúvel em água e pode ser facilmente medida por métodos fotométricos. Logo, a redução do corante é proporcional ao número de células viáveis, sendo que esse teste é uma boa

aproximação para células em fase de crescimento exponencial. Deve-se ressaltar que quantidade do sinal gerado depende de vários parâmetros, que incluem: concentração do corante tetrazólio, período de incubação, número de células viáveis e atividade metabólica (GILBERT; FRIEDRICH, 2017).

A solubilidade do MTS é atribuída aos grupos sulfonatos introduzidos aos anéis fenólicos, em ordem a compensar a carga positiva do anel de tetrazólio. De maneira geral, derivados de sais tetrazólio solúveis em água possuem carga neutra ou negativa, garantindo, assim a passagem através de membranas celulares. Além disso, a redução é principalmente realizada de forma extracelular, de forma que a transferência de elétrons necessária para a redução do tetrazólio necessita de um intermediário, o PMS (5-metil- fenazinum metil sulfato). Esse transportador de elétrons facilita a transferência eletrônica transmembrana através da conexão entre o metabolismo intracelular e a redução extracelular do tetrazólio. A redução do MTS em formazana é ilustrada na Figura 7.1 (GILBERT; FRIEDRICH, 2017).

Figura 7-1 - Redução do MTS para formazana pelo NADH via mediador de elétrons PMS.

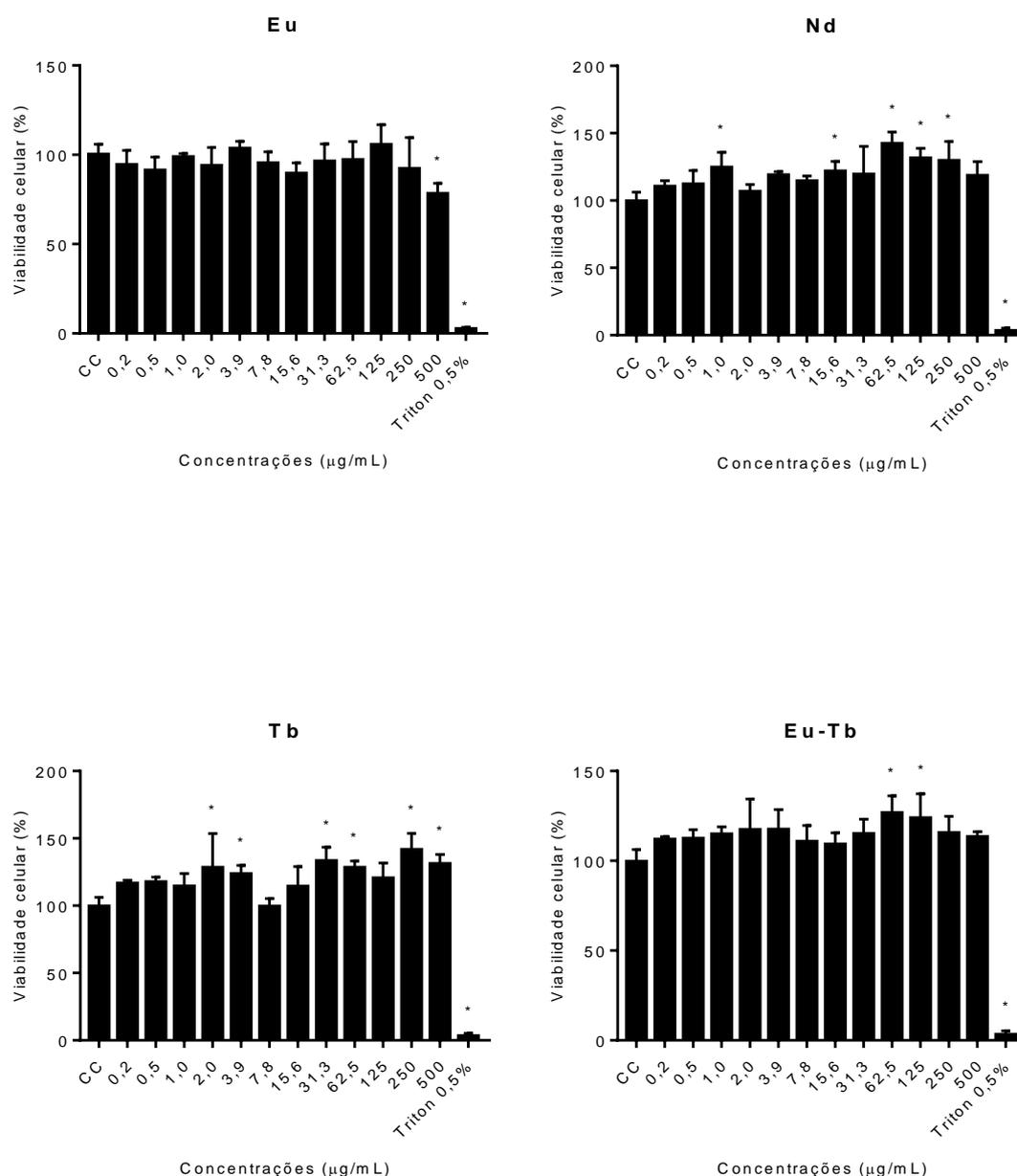


Fonte: Adaptado de (GILBERT; FRIEDRICH, 2017).

A Figura 7.2 mostra os resultados de viabilidade para células NIH/3T3 expostas a diferentes concentrações de nanopartículas utilizando MTS/PMS. Os dados são expressos em porcentagem de viabilidade em relação ao controle de células não tratadas (controle negativo - CC), bem como em relação ao controle

de células utilizando Triton X – 100 0,5 % v/v (controle positivo). Cada valor no gráfico é a média de três replicatas e as barras de erro mostram o desvio padrão (DP). A análise de variância unidirecional (ANOVA) seguida do teste de comparação múltipla de Bonferroni foi usada para análise estatística. As diferenças significativas entre os grupos tratados com nanopartículas e os grupos não tratados estão indicados por * ($p < 0,05$).

Figura 7-2 - Avaliação da citotoxicidade das nanopartículas de $\text{SnO}_2\text{:TR}^{3+}$ (TR^{3+} : Eu^{3+} , Tb^{3+} ou Eu^{3+} , Tb^{3+}) e de $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2\text{:Nd}^{3+}$ sobre os fibroblastos NIH/3T3 (ATCC® CRL-1658™). Os dados representam a média \pm desvio padrão de três replicatas ($n = 3$) (* $p < 0,05$ comparado com o CC seguindo de ANOVA one – way e teste de Bonferroni)



Fonte: A autora.

De acordo com a Figura 7.2, nenhuma das concentrações de NPs de $\text{SnO}_2:\text{TR}^{3+}$ e $\text{Sn}_{0,15}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ influenciou negativamente a viabilidade celular em 24h. Dessa forma, as NPs não foram capazes de causar danos bioquimicamente significativos sobre as células viáveis, sendo consideradas seguras em concentrações menores que $500 \mu\text{g} / \text{mL}$. Esses resultados sugerem que as NPs são potencialmente promissoras na área de nanomedicina, com aplicações antimicrobianas, antioxidantes e antitumorais, conforme reportado por Ahamed e colaboradores, bem como por Khan e colaboradores (AHAMED; *et. al.*, 2018, KHAN; *et. al.*, 2018).

Capítulo 8

CONCLUSÕES

8 CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta a síntese, caracterização e estudo das propriedades ópticas dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$; $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$, obtidos pelo método de coprecipitação, bem como dos luminóforos $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, obtidos por síntese hidrotérmica. Os nanomateriais luminescentes visam potenciais aplicações biológicas, que vão desde marcadores convencionais que emitem no visível até aqueles que emitem no infravermelho próximo.

Os espectros de FTIR confirmaram a presença de bandas de absorção referentes aos modos vibracionais Sn-O e Sn-Ti, sendo que, para os materiais sem tratamento térmico, também foram observadas bandas de estiramento e deformação da água e hidroxilas. Os dados de análise termogravimétrica mostraram que a estabilização dos materiais $\text{SnO}_2:\text{Ln}^{3+}$ ocorre por volta de 400 °C, sendo que os principais eventos de perda de massa foram atribuídos à desidratação, desidroxilação da matriz e prováveis transformações de hidróxidos e/ou oxihidróxidos em óxidos. Já os materiais $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$ apresentaram eventos entre 800 e 1000 °C, muito provavelmente relativos à reestruturação do material (anatase para rutilo na solução sólida).

Os difratogramas de raios X evidenciaram a formação da fase cassiterita, sem segregação de fase, para todos os materiais $\text{SnO}_2:\text{Ln}^{3+}$, sendo que, para os materiais sem tratamento térmico, foi observado um considerável alargamento dos picos de Bragg, já que um cristal ideal, perfeito e infinito não é satisfeito em nanocristais. Para os sistemas $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, foram formadas soluções sólidas diretamente via tratamento hidrotérmico, sendo que foi observada, majoritariamente, a fase rutilo na faixa de composição de Ti entre 0 e 85 mol %, sem segregação de fases.

As micrografias eletrônicas de varredura apresentaram aglomerados de nanopartículas, tanto para os materiais sintetizados via coprecipitação quanto para aqueles preparados via síntese hidrotérmica, refletindo a grande atração das nanopartículas devido a carga superficial, já que elas não possuíam nenhum surfactante ao outro tipo de recobrimento. Já as micrografias e histogramas do

TEM corroboram com os dados de DRX, revelando a presença de nanocristais de SnO_2 e $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, sendo a faixa média de distribuição de tamanho de partículas era da ordem de 2 a 12 nm.

As propriedades fotônicas dos nanomateriais foram investigadas através de espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência, bem como medidas cinéticas de decaimento de emissão. Os espectros de reflectância difusa são concordantes com os dados da literatura, os quais atribuem ao SnO_2 uma alta absorção na região do ultravioleta e alta reflectância na região do infravermelho. As energias do band gap corroboram com os dados de DRX e TEM na obtenção de nanopartículas, com valores de band gap de ~ 4.0 eV das partículas como preparadas e na ordem de 3,8 eV para as termicamente tratadas. Ademais, para os luminóforos $\text{Sn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2:\text{Nd}^{3+}$, foi observado um deslocamento na região de absorção no UV em função da proporção de estanho e titânio na solução sólida, sendo que os valores de *band gap* variaram entre 3,27 eV e 3,77 eV. Também foram observadas bandas de absorção intrínsecas das transições f-f do íon Nd^{3+} .

As nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ mostraram emissão na região do vermelho, entre 570 e 720 nm, as quais foram atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Para as amostras sem tratamento térmico, foi observada, de forma dominante, a transição dipolo elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ via excitação direta do íon Eu^{3+} , a qual pode ser atribuída à localização de íons Eu^{3+} em sítios de baixa simetria ou à localização de íons Eu^{3+} em ambientes extremamente distorcidos, os quais têm sido sugeridos por ocorrer em nanopartículas de SnO_2 próximas ao raio éxciton de Bohr (aproximadamente 2 nm). Entretanto, para as amostras tratadas termicamente em 400, 700 and 1000 °C, foi observada a transição dipolo magnético $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, dominante via excitação indireta, acima do band gap da matriz, via transferência de carga, a qual pode ser atribuída à localização de íons Eu^{3+} em sítios centrossimétricos.

As nanopartículas de $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ mostraram emissão na região do verde, com bandas de emissão intrínsecas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=6-0$) dos íons Tb^{3+} , sendo observado um quenching de concentração para o sistema $\text{SnO}_2:\text{Tb}^{3+}$ 2,0 mol %. Ademais, os espectros de emissão dos luminóforos $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ indicam transferência de energia $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, quando a excitação é monitorada na

transição ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ (377 nm) Os tempos de vida médio para todos os sistemas estudados apresentam valores abaixo do esperado, corroborando com processos de despopulação não –radiativos vigentes.

A utilização dos íons európio e térbio nesse trabalho permitiram uma comparação com dados já presentes na literatura sobre marcadores biológicos. Os estudos de marcadores dopados com neodímio são mais recentes, mas apresentam a vantagem de possuir excitação na região do infravermelho próximo (NIR), usando uma janela na qual água e moléculas fluorescentes endógenas não interferem na emissão dos materiais luminescentes. Sendo assim, não é necessária uma fonte pulsada de excitação, para aquisição de dados resolvido no tempo. Dessa forma, levando em conta que os íons Nd^{3+} possuem bandas de absorção e emissão no NIR, foram obtidos espectros de emissão para os sistemas $Sn_{1-x}Ti_xO_2:Nd^{3+}$ sob excitação com laser de 808 nm, sendo observadas as transições intraconfiguracionais em do íon Nd^{3+} em 1072 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e 1320 nm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$).

Devido à informação limitada no que diz respeito às interações de nanopartículas de SnO_2 e TiO_2 com linhagens celulares e, visando futuras aplicações biológicas dos sistemas, foram realizados testes de viabilidade celular através do método colorimétrico com sal tetrazólio MTS. Os resultados mostraram que as NPs não foram capazes de causar danos bioquimicamente significativos sobre as células viáveis (linhagem celular de fibroblastos murinos NIH/3T3), sendo consideradas seguras em concentrações menores que 500 $\mu g / mL$. Esses resultados sugerem que os materiais são potencialmente promissores na área de nanomedicina.

Capítulo 9

PERSPECTIVAS

9 PERSPECTIVAS

- ✚ Estudo de fotoluminescência dos luminóforos à baixa temperatura;
- ✚ Investigação da localização dos dopantes na matriz, através de espectroscopia sítio-seletiva e espectroscopia resolvida no tempo;
- ✚ Cálculo dos parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ , onde $\lambda = 2$ e 4), coeficientes de emissão espontânea (A_{rad} e A_{nrad}) e eficiência quântica de emissão;
- ✚ Investigação das propriedades anti-bactericidas e possíveis aplicações dos nanomateriais em terapia fotodinâmica;
- ✚ Recobrimento dos materiais inorgânicos semicondutores com β -dicetonas.

REFERÊNCIAS

ALIOFKHAZRAEI, M. **Handbook of Nanoparticles**. Switzerland, Springer, 2016. Cap. 12, Synthesis of Nanoparticles via Solvothermal and Hydrothermal Methods. p. 296-328.

ALVARADO, A. R., O significado da nanoescala, <https://nanova.org/wp-content/uploads/una-cuestion-de-escala-2.jpeg> em 2017

AMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. **Catalysis Today**, v. 70, p. 139-154, 2001.

AHAMED, M.; AKHTAR, M. J.; KHAN, M. A. M.; ALHADLALQ, H. A. Oxidative stress mediated cytotoxicity of tin (IV) oxide (SnO₂) nanoparticles in human breast cancer (MCF-7) cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, n. 172, p. 152-160, 2018.

ASSUNÇÃO, I. P. **O efeito odd-even dos ligantes dicarboxilatos de cadeia alifática sobre a fotoluminescência dos complexos de terras raras**. 2017. 207p. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo.

ATWOOD, D. A. **The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications**, John Wiley & Sons Ltd, 2012.

AUFFAN, M.; ROSE, J.; BOTTERO, J-Y.; LOWRY, G. V.; JOLIVET, J-P.; WIESNER, M. R. Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. **Nature Nanotechnology**, v. 4, p. 634-641, 2009.

AVRAM, D.; COJOCARU, B.; FLOREA, M.; TISEANU, C. Advances in luminescence of lanthanide doped Y₂O₃: case of S₆ sites. **Optical Materials Express**, v. 6, n. 5, p. 1636 – 1643, 2016.

AVRAM, D.; SANCHES-DOMINGUES, M.; COJOCARU, B.; FLOREA, M.; PARVULESCU, V.; TISEANU, C. Toward a unified description of luminescence local structure correlation in lanthanide doped CeO₂ nanoparticles: roles of Ln ionic radius, Ln concentration, and oxygen vacancies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 16303 - 16313, 2015

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala, **Química. Nova**, v 41(3), p. 326-339, 2018.

BARBOSA, H. P. **Síntese e estudo da luminescência de matrizes de tungstato dopadas com íons terras raras**. 2013. 174 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo.

BAUTISTA, J. E.Q. **Estudo das propriedades ópticas não-lineares de éxcitons em pontos quânticos**. 2013. 73 p. Dissertação (Mestrado em Física) Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in surface science**, v. 79, p. 47-154, 2005.

BEARDEN, J. A. X-ray wavelengths. **Reviews of Modern Physics**, v. 39, n.1, p. 78 - 124, 1967.

BERGMAN, L.; McHALE, J. L. **Handbook of Luminescent Semiconductor Materials**. Florida, CRC Press, 2011.

BETTENCOURT-DIAS, A. **Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials**. West Sussex, John Wiley & Sons, 2014.

BIJU, S.; REDDY, M.L.P.; FREIRE, R.O. 3-phenyl-4-aryl-5-isoxazolone complexes of Tb³⁺ as promising light-conversion molecular devices. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 10, p. 393-396, 2007.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, 295, 1-45, 2015.

BONTURIM, E. **Controle de propriedades multiferroicas em filmes finos óxidos dopados com íons terras raras para aplicação como dispositivos lógicos e de memória**. 2017. 159 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

BOURAS, K. **Re-doped SnO₂ oxides for efficient UV-Vis to infrared photon conversion: application to solar cells**. 2016. 269 p. Tese (Doutorado) Universidade de Strasbourg.

BOUZIGUES, C.; GACOIN, T.; ALEXANDROU, A. Biological Applications of Rare-Earth Based Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 5, n. 11, p. 8488-8505, 2011.

BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: ZABICKY, J., (ed.) **The chemistry of metal enolates**. Inglaterra: John Wiley & Sons, 2009.

BÜNZLI, J.-C.G.; CHOPPIN, G.R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences – theory and practice**. Amsterdam, Elsevier, 1989, 448 p.

BUNZLI, J-C., G. Lanthanide light for biology and medical diagnosis. **Journal of Luminescence**, n. 170, p. 866 - 878, 2016.

CAETANO, B. L.; MENEAU, F.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; MAGNANI, M.; BRIOIS, V. Mechanisms of SnO₂ Nanoparticles Formation and Growth in Acid Ethanol Solution Derived from SAXS and Combined Raman-XAS Time-Resolved Studies. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 23, p. 6777–6785, 2014.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. New York, John Wiley & Sons, 2007.

CAMILO, R. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia**. 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CAMARGO, A. S.S. **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺**, Tese de doutorado USP-,2003.

CARNALL, W.T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H.M. **Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF₃**. Argonne: Argonne National Laboratory, IL, 1977.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. New York, Springer, 2007.

CHEN, H.; ZHANG, W.; ZHU, G.; XIE, J.; CHEN, X. Rethinking cancer nanotheranostics. **Nature Reviews Materials**, v. 17024, n. 2, p. 1-17, 2017.

CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials: From Fundamentals to Bioapplications**. Berlin, Springer, 2014.

COJOCARU, B.; AVRAM, D.; KESSLER, V.; PARVULESCU, V.; SEISENBAEVA, G.; TISEANU, C. Nanoscale insights into doping behavior, particle size and surface effects in trivalent metal doped SnO₂. **Scientific Reports**, 7, 1, 4-12,

2017.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. 1.ed. West Sussex, John Wiley & Sons, 2006.

CRISTOVAN, F.H.; EIRAS, S.P.; CRUZ, W.O. Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. **Química Nova**, v.28, p.964-967, 2005.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3893-3946, 2004.

DABBOUSSI, S.; ELHOUCHE, H.; AJLANI, H.; MOADHEN, A.; OUESLATI, M.; ROGER, J. A. Excitation process and photoluminescence properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ ions in SnO₂ and in SnO₂: porous silicon hosts. **Journal of Luminescence**, n. 121, p. 507 – 516, 2006.

DALBOSCO, L. **Synthesis, characterization and functionalization of iron oxide magnetic nanoparticles for diagnosis and therapy of tumors**. 2012. Thesis (Doctoral School in Materials Science and Engineering) University of Trento, Italy.

DA RÓZ; A. L.; FERREIRA, M.; LEITE, F. L.; OLIVEIRA JR., O. N. **Nanocharacterization Techniques**. Cambridge, Elsevier, 2017.

DIEKE, G.H.; Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals. Nova lorque: Wiley Interscience, 1968, 401 p.

DING, X.; GENG, W. Recent development in rare earth doped phosphors for white light emitting diodes. **Journal of Rare Earths**, 33, 1, 1-12, 2015.

DREXLER, K. E. **Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology**. New York, Anchor Books, 2007.

DUNNE, P. W.; MUNN, A. S.; STARKEY, C. L.; HUDDLES, T. A.; LESTER, E. H. Continuous-flow hydrothermal synthesis for the production of inorganic nanomaterials. **Philosophical Transactions**, v. 373, n. 2057, p. , 2015.

FAUSTINO, B. M. M.; FOOT, P. J. S.; KRESINSKI, R. A. Lanthanide luminescence sensitization via SnO₂ nanoparticle host energy transfer. **Journal of Luminescence**, n. 206, p. 205-210, 2019.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1, 60-66, 1992.

FILHO, P. C. S. **Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta vácuo.** 2013. 288 p. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. *Química Nova*, v.37, n4, p 753-760, 2014.

FOX, M. **Optical properties of solids**, New York, Oxford University Press, Inc 2003.

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials.** Germany, Springer, 2005.

GEORGE, N. C.; DENAULT, K. A.; SESHADRI, R. Phosphors for Solid-State White Lighting. *Annual Review of Materials Research*, 43, 1, 481-501, 2013.

GILBERT, D. F.; FRIEDRICH, O. **Cell viability assays: methods and protocols.** New York, Springer, 2017.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W. M.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. **Scanning Electron Microscopy and X - Ray Microanalysis.** 4th Ed. New York, Springer, 2017.

GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos.** 2001. 340p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Araraquara, São Paulo.

HANAOR, D.A.H.; SORRELL, C. C. **Review of the anatase to rutile phase transformation.** *Journal of Materials Science*, n. 46, p.855 -874, 2011.

HANNINEN, P.; HARMA, H. **Lanthanide luminescence:Photophysical, analytical and biological aspects.** Springer, Nova Iorque, 2011.

HARVEY, E. N. **A History of Luminescence: From the Earliest Times Until 1900.** Philadelphia, v. 44, The American Philosophical Society,1957.

HASKIN, L. A.; FREY, F. A. Dispersed and not-so-rare earths. **Science**. v. 152, n. 3720, p. 299-314, 1966.

HEMMER, E.; BENAYAS, A.; LÉGARÈ, F.; VETRONE, F. Exploiting the biological windows: current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, n. 1, p. 168-184, 2016.

HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.-J. Analysis of the $4f^N$ energy-level structure of the RE^{3+} ions in REOCl. **Journal of Luminescence**, v. 69, n. 5-6, p. 311–317, 1996.

IONASHIRO, M. GIOLITO, I.: **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo. Giz Editorial, 2004.

KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras**. 2009. Tese (Doutorado em Química) , Universidade de São Paulo, São Paulo.

KHAN, A. S.; KANWAL, S.; RIZWAN, K. SHAHID, S. Enhanced antimicrobial, antioxidant, in vivo antitumor and in vitro anticancer effects against breast cancer cell line by green synthesized un-doped SnO_2 and Co-doped SnO_2 nanoparticles from *Clerodendrum inerme*. **Microbial Pathogenesis**, n. 125, p. 366-384, 2018.

KODAIRA, C. A. **Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstato e íons terras raras**. 2003. 177 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade de São Paulo, São Paulo.

KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **J. Lumin.**, v. 101, p. 11-21, 2003.

KONG, J.; ZHENG, W.; LIU, Y.; LI, R.; MA, E.; ZHU, H.; CHEN, X. Persistent luminescence from Eu^{3+} in SnO_2 nanoparticles. **Nanoscale**, v.7, p. 11048 - 11054, 2015.

LAKOWICZ, J.R., **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Springer, New York, 2006.

LASTUSAARI, M.; LAAMANEN, T.; MALKAMÄKI, M.; ESKOLA, K.O.; KOTLOV, A.; CARLSON, S.; WELTER, E.; BRITO, H.F.; BETTINELLI, M.; JUNGNER, H.; HÖLSÄ, J. The bologna stone: history's first persistent luminescent material. **European Journal of Mineralogy**, v. 24, n. 5, p. 885–890, 2012.

LI, Y.; GECEVICIUS, M.; QIU, J. Long persistent phosphors - from fundamentals to applications. **Chemical Society Review**, 45, 8, 2090-2136, 2016.

LI, Y.; YIN, W.; DENG, R.; CHEN, R.; CHEN, J.; YAN, Q.; YAO, B.; SUN, H.; WEI, S.; WU, T. Realizing a SnO₂ - based ultraviolet light-emitting diode via breaking the dipole-forbidden rule. **NPG Asia Materials**, v.4, n. 30, p. 1-6, 2012.

LIU, S. R. (Ed) **Phosphors, Up Conversion Nanoparticles, Quantum Dots and Their Applications**. Berlin, v.1, Springer, 2017.

LIU, T.-M; CONDE, J. ; LIPÍŃSKI, T. ; BEDNARKIEWICZ, A. ; HUANG, C.-C.; Smart NIR linear and nonlinear optical nanomaterials for cancer theranostics: Prospects in photomedicine. **Progress in Materials Science**, v.88, p.89 -136, 2017.

LIU, X.; QIU, J. Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials: from spectroscopy to applications. **Chemical Society Reviews**, n. 44, p. 8714- 8746, 2015.

LIU, Y.; LUO, W.; ZHU, H.; CHEN, X. Optical spectroscopy of lanthanides doped in wide band gap semiconductor nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 415 – 422, 2011.

LOURTIOZ, J. M.; LAHMANI, M.; HAEBERLIN C.D. HESTO, P. **Nanosciences and Nanotechnology: Evolution or Revolution?** Switzerland, Springer International Publishing, 2016.

MITIN, V.; SEMENSOV, D.; VAGIDOV, N. **Quantum Mechanics for Nanostructures**. New York, Cambridge University Press, 2010.

MORAIS, E. A.; SCALVI, L. V. A.; TABATA, A.; OLIVEIRA, J. B. B.; RIBEIRO, S. J. L. Photoluminescence of Eu³⁺ ion in SnO₂ obtained by sol-gel. **Journal of Materials Science**, 43, 1, 345-349, 2008.

NAKAMURA, S.; MUKAI, T.; SENOH, M. Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-hetero structure blue-light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, 64, 13, 1687-1689, 1994.

OCAMPO, I. Z. **Comparação e validação de técnicas clássicas e modificadas para estudos de potencial genotóxico de peptídeos utilizados na produção de radiofármacos**. 70p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2016.

PAGANINI, P. P. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido misto de estanho/titânio dopadas com lantanídeos para marcação biológica**. 2012. 197 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

PEDROSO, C. C. S. **Investigação da luminescência persistente dos materiais $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{TR}^{3+}$, M (TR, M: Pr, Hf^{IV}; Eu, Ca²⁺ ou Tb, Ca²⁺) preparados pelo método de estado-sólido assistido por micro-ondas**. 2017. 237p. Tese (Doutorado em Química) Universidade de São Paulo, São Paulo.

PRASAD, P. N. **Nanophotonics**. New Jersey, John Wiley & Sons, 2004, p 415.

PSUJA, P.; STREK, W. Influence of concentration and sintering temperature on luminescence properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{SnO}_2$ nanocrystallites. **Journal of Rare Earths**, v. 30, n. 7, p. 627-631, 2012.

QIN, X.; LIU, X.; HUANG, W.; BETTINELLI, M.; LIU, X. Lanthanide-Activated Phosphors Based on 4f-5d Optical Transitions: Theoretical and Experimental Aspects. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 4488-4527, 2017.

RAJH, T.; DIMITRIJEVIC, N. M.; BISSONNETTE, M.; KORITAROV, T.; KONDA, V. Titanium dioxide in the service of the biomedical revolution. **Chemical Reviews**, v. 19, n. 114, p. 10177 – 10126, 2014.

REDÍGOLO, M. M. **Determinação de elementos químicos inorgânicos em amostras de sangue total humano e de animais de experimentação (hamster dourado e cavalo da raça crioula) pela técnica de fluorescência de raios X (EDXRF)**. 2011. 70 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

RICHARDSON, F.S. Terbium(III) and europium(III) ions as luminescent probes and stains for biomolecular systems. **Chem. Rev.**, v. 82, n. 5, p. 541-552, 1982.

ROCO, M.; BAINBRIDGE, W. S. **Converging technologies for improving human performance: nanotechnology, biotechnology, information technology and cognitive science**. Springer, 2003.

RODRIGUES, L. C. V. **Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras**. 2012. 208 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade de São Paulo, São Paulo.

RONDA, C. **Luminescence: From Theory to Applications**. New Jersey, John Wiley & Sons, 2008.

SÁ FERREIRA, R.A.; NOBRE, S.S.; GRANADEIRO, C.M.; NOGUEIRA, H.I.S.; CARLOS, L.D.; MALTA, O.L. ***A theoretical interpretation of the abnormal $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ intensity based on the Eu^{3+} local coordination in the $Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 14H_2O$ polyoxometalate.*** J. Lumin., v. 121, p. 561-567, 2006.

SAWAHATA, J. Effects of annealing temperature and Eu concentration on the structural and photoluminescence properties of Eu-doped SnO_2 thin films prepared by a metal organic decomposition method. ***Thin Solid Films***, n. 656, p. 1-5, 2018.

SCHELL, J. ***Investigação de parâmetros hiperfinos dos óxidos semicondutores SnO_2 e TiO_2 puros e dopados com metais de transição 3d pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada.*** 2015. 180 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SILVA, A. C. S. ***Zn₇Sb₂O₁₂ contendo Ce (III), Pr (III) ou Eu (III): investigação de suas propriedades estruturais e ópticas para potencial aplicação como cintilador.*** 2012. 115p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista Júlio Mesquita Filho, Araraquara, São Paulo.

SILVA, U. R. ***Nanopartículas multifuncionais de fluoreto de lantânio dopadas com Nd^{3+} como agentes de contraste e terapêuticos.*** 2016. 180p. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada). Universidade Federal de Alagoas, Alagoas.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. ***Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.*** 6ª Ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1998.

SINHA, S.P. Spectroscopic investigations of some Nd complexes. ***Acta Physicochim***, v.22, p.57-62, 1984.

SMET, P. F.; VAN DEN EECKHOUT, K.; DE CLERCQ, O. Q.; POELMAN, D. Persistent Phosphors. ***Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths***, v. 48, p. 1-108, 2015.

TEIXEIRA, V. C. ***Síntese e caracterização de cintiladores de aluminossilicatos nanoestruturados, dopados com Ce^{3+} , Eu^{3+} e Mn^{2+} .*** 2014. 208 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Sergipe, Sergipe.

TJONG, S-C. ***Nanocrystalline Materials: Their synthesis-structure-property relationships and applications.*** 2. ed. Cidade Elsevier, 2014. Cap. 4, Lanthanide-doped nanoparticles: synthesis, property, and application. p. 121-160.

TOMA, H. E. *Nanotecnologia Molecular - Materiais e Dispositivos*. São Paulo, Edgard Blücher, 2016.

TROTOCHAUD, L.; BOETTCHER, S. W. Synthesis of Rutile-Phase $\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ Solid-Solution and $(\text{SnO}_2)_x/(\text{TiO}_2)_{1-x}$ Core/Shell Nanoparticles with Tunable Lattice Constants and Controlled Morphologies. *Chemistry of Materials*, 23, 4920–4930, 2011.

VONCKEN, J.H.L. *The rare earth elements: an introduction*. 1.ed. Switzerland, Springer International Publishing, 2016.

WATT, I. M. *The principles and practice of electron microscopy*. 1st Ed. New York, Cambridge University Press, 1997.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C.B. *Transmission electron microscopy*. 2.ed. Nova Iorque: Springer, 2009.

WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic properties of rare earths*. Nova Iorque: Wiley, 1965

ZARSCHLER, K.; ROCKS, L.; LICCIARDELLO, N.; BOSELLI, L.; POLO, E.; GARCIA, K. P.; COLA, L.; STEPHAN, H.; DAWSON, K. A. Ultrasmall inorganic nanoparticles: state-of-the-art and perspectives for biomedical applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, v. 12, p. 1663-1701, 2016.

ZHANG, C.; LIN, J.; Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 23, 7938-7961, 2012.

ZHANG, Y.; WEI, W.; DAS, G. K.; YANG T.; TIMOTHY; T. Engineering lanthanide-based materials for nanomedicine. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v.20, n. 1, p. 71-96, 2014.

ZHOU,W.; GREER, H. F. What can electron microscopy tell us beyond crystal Structures?. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v.2016(7), p. 941-950, 2016.