

**Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**Tese de Doutorado**

---

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
MATRIZES INORGÂNICAS BASEADAS EM  
NaYF<sub>4</sub> E ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: PROPRIEDADES  
*UPCONVERSION*, *DOWNCONVERSION* E  
LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE**

---

**Marcos Antônio Calil Júnior**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

**Brasília, 13 de junho de 2017.**

**Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Laboratório de Inorgânica e Materiais**

**Tese de Doutorado**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
MATRIZES INORGÂNICAS BASEADAS EM  
NaYF<sub>4</sub> E ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: PROPRIEDADES  
*UPCONVERSION, DOWNCONVERSION* E  
LUMINESCÊNCIA PERSISTENTE**

Tese de doutorado apresentada  
ao Instituto de Química da  
Universidade de Brasília, como  
requisito à obtenção do título de  
Doutor em Química.

**Marcos Antônio Calil Júnior**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues

**Brasília, 13 de junho de 2017.**

## Folha de Aprovação

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Marcos Antônio Calil Júnior**, matrícula nº **13/0092371**, intitulada ***“Síntese e Caracterização de Matrizes Inorgânicas Baseadas em NaYF<sub>4</sub> e ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Propriedades Upconversion, Downconversion e Luminescência Persistente”***, apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 13 de junho de 2017.

Prof. Dr. Marcelo Oliveira Rodrigues  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcelo Henrique Sousa  
Membro Titular (FCE/UnB)

Prof. Dr. Severino Alves Júnior  
Membro Titular ( )

Prof. Dr. Brenno Amaro da Silveira Neto  
Membro Titular (IQ/UnB)

Dra. Marcella Auxiliadora de Melo Lucena  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 13 de junho de 2017.

## **Agradecimentos**

A Deus, pela proteção e por todas as bênçãos alcançadas.

Aos meus pais, Marcos e Zaira, por todo apoio, carinho e compreensão durante toda essa jornada.

A todos os meus familiares, em especial, aos meus irmãos, João Paulo e Pedro Henrique, a minha sobrinha, Gabriella, e a minha avó, Vanda, por sempre torcerem pelo meu sucesso.

Ao professor Marcelo Oliveira Rodrigues, por ter aceitado o desafio de orientar uma pessoa tão desorientada como eu, pela amizade, pelos aprendizados e convivência durante toda essa etapa.

A todos os amigos do LIMA, Gabriel, Malu, Kaline, Carime, André, Amanda, Átila, Daniel, Marcella, Filipe, Cintya Doidja, Nara, Aline, Forfy, Prof.<sup>a</sup> Ingrid, Ídio e Sarita, pela amizade, por todas as risadas, churrascos, bolos e pães de queijo.

Aos amigos de IQ, Gabi, Giselle, Haline, Sadol, Rachel, Leninne, por toda a diversão, conversas e rodízios de sushi.

Aos meus amigos Eduardo, Gracyelle, Aila, Guilherme, Júnior e Cris, por todos os momentos de diversão e descontração.

A minha segunda família, Pr. Jonas, Pra. Lourdismar, Jonatas, Ítalo e Aline, por todo o apoio durante todo esse tempo.

Aos professores Severino Alves Júnior, Marcelo Henrique Sousa, Brenno Amaro da Silveira Neto e Marcella Auxiliadora de Melo Lucena, por aceitarem participar da banda examinadora.

Ao professor José Raimundo Corrêa e sua equipe, pela realização de testes biológicos.

Ao professor Fernando Sigoli (UNICAMP), pelo apoio na realização de algumas medidas espectroscópicas.

A todos os meus alunos e ex-alunos, pela torcida.

A Capes, pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao CNPq, FAP-DF, INAMI e RH-INAMI por todo o apoio financeiro.

A Universidade de Brasília, por todo apoio institucional.

# Sumário

Resumo .....	i
Abstract .....	ii
Lista de Acrônimos e Siglas .....	iii
Lista de Figuras.....	v
Lista de Tabelas .....	xii
<b>Capítulo 1 .....</b>	<b>13</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 – Elementos Terras Raras .....</b>	<b>17</b>
<b>1.2 – Mecanismos de Luminescência.....</b>	<b>20</b>
1.2.1 – <i>Processo Upconversion</i> .....	20
1.2.2 – <i>Processo Downconversion</i> .....	22
<b>1.3 – Métodos de Síntese de Nanocristais Inorgânicos.....</b>	<b>23</b>
<b>1.4 – Funcionalização e Bioconjugação de Nanocristais Inorgânicos... 25</b>	
<b>1.5 – Aplicações de Nanocristais nas Áreas Médica e Biomédica .....</b>	<b>28</b>
1.5.1 – <i>Agentes de Tratamento de Câncer</i> .....	28
1.5.2 – <i>Agentes para Bioimageamento Celular</i> .....	33
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>37</b>
<b>2.1 – Objetivo Geral.....</b>	<b>37</b>
<b>2.2 – Objetivos Específicos .....</b>	<b>37</b>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>39</b>
<b>3.1 – Síntese dos Nanocristais de <math>\alpha \rightarrow \beta</math>-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2 – Síntese de <math>\beta</math>-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> .....</b>	<b>40</b>
<b>3.3 – Síntese de cristais de <math>\alpha</math>-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> .....</b>	<b>40</b>
<b>3.4 – Síntese de compósitos de <math>\alpha \rightarrow \beta</math>-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.....</b>	<b>40</b>
<b>3.5 – Bioconjugação com Ácido Fólico.....</b>	<b>41</b>
<b>3.5 – Determinação da Geração de Oxigênio Singlete .....</b>	<b>43</b>
<b>3.6 – Caracterização dos Materiais.....</b>	<b>44</b>
3.6.1 – <i>Difração de Raios X de Pó</i> .....	44
3.6.2 – <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	44
3.6.3 – <i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i> .....	45
3.6.4 – <i>Espectroscopia de Fluorescência</i> .....	45
3.6.3 – <i>Espectroscopia no Infravermelho</i> .....	46

3.7 – Bioimageamento Celular .....	46
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>4.1 – Caracterização dos nanocristais .....</b>	<b>48</b>
4.1.1 – <i>Caracterização Estrutural e Morfológica .....</i>	<i>48</i>
4.1.2 – <i>Medidas de Fluorescência pelo Processo Upconversion.....</i>	<i>54</i>
4.1.3 – <i>Mecanismo de Emissão Upconversion .....</i>	<i>58</i>
4.1.4 – <i>Medidas de Fluorescência pelo Processo Downconversion .....</i>	<i>63</i>
4.1.5 – <i>Bioconjugação com Ácido Fólico .....</i>	<i>69</i>
<b>4.2 – Geração de espécies <math>^1\text{O}_2</math>.....</b>	<b>70</b>
<b>4.3 – Bioimageamento Celular .....</b>	<b>73</b>
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>77</b>
5.1 – <i>Perspectivas do Trabalho.....</i>	<i>78</i>
5.2 – <i>Publicação em Periódico.....</i>	<i>78</i>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>80</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>88</b>
<b>Capítulo 2.....</b>	<b>106</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>108</b>
<b>1.1 – Métodos de Obtenção de Partículas com Luminescência Persistente .....</b>	<b>110</b>
<b>1.2 – Mecanismo de Luminescência Persistente .....</b>	<b>112</b>
<b>1.3 – Tipos de Aplicações .....</b>	<b>114</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>118</b>
2.1 – <i>Objetivo Geral.....</i>	<i>118</i>
2.2 – <i>Objetivos Específicos .....</i>	<i>118</i>
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>120</b>
3.1 – <i>Síntese das Partículas de <math>\text{ZnGa}_2\text{O}_4</math> .....</i>	<i>120</i>
3.2 – <i>Caracterização dos Materiais.....</i>	<i>120</i>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>123</b>
<b>4.1 – Caracterização Estrutural e Morfológica .....</b>	<b>123</b>
<b>4.2 – Caracterização Espectroscópica .....</b>	<b>124</b>
4.2.1 – <i>Espectros de Excitação e Emissão.....</i>	<i>124</i>
4.2.2 – <i>Tempos de Vida de Luminescência.....</i>	<i>132</i>
4.2.3 – <i>Mecanismo de Luminescência da amostra <math>\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}</math>.....</i>	<i>137</i>
4.2.4 – <i>Espectroscopia na Região do UV-Vís.....</i>	<i>137</i>

<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>140</b>
<b>5.1 – Perspectivas do Trabalho.....</b>	<b>140</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>143</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>147</b>

## Resumo

O trabalho em questão está dividido em dois capítulos. O capítulo 1 baseia-se na síntese e caracterização de cristais de NaYF<sub>4</sub> dopados com íons lantanídeos. Os cristais foram sintetizados utilizando os métodos da coprecipitação e hidrotérmico. Os parâmetros sintéticos foram modificados para otimizar o tamanho e a morfologia dos cristais. Foram obtidos cristais nas fases cúbica, hexagonal ou na transição entre as fases. Os cristais apresentaram propriedades *downconversion* e *upconversion*. O diâmetro médio dos cristais variou entre 25 nm a 6,4 µm. Os cristais de NaYF<sub>4</sub> foram funcionalizados com esferas de sílica e conjugados com ácido fólico para a criação de compósitos multifuncionais. A utilização dos cristais de NaYF<sub>4</sub> na produção de espécies <sup>1</sup>O<sub>2</sub> mostrou-se eficiente. Os cristais de α→β-NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> mostraram boa eficiência na marcação de células MCF-7. Os cristais sintetizados mostram alta potencialidade de aplicação nas áreas médica e biomédica. O capítulo 2 baseia-se na síntese e caracterização de partículas de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> que apresentam o fenômeno da luminescência persistente. Os materiais foram sintetizados pelo método da calcinação. A matriz de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopada com íons Mn<sup>2+</sup> apresentou um tempo de vida médio de luminescência de 63,67 segundos, após a remoção da fonte de excitação. Quando dopada com íons Eu<sup>3+</sup> e Cr<sup>3+</sup>, a matriz de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresenta um tempo de vida médio de 18,36 segundos, após a remoção da fonte de excitação. Os materiais sintetizados apresentam alta potencialidade de utilização em aplicações como bioimageamento celular e terapia fotodinâmica.

**Palavras-chave:** Lantanídeos, cristais de NaYF<sub>4</sub>, *upconversion*, *downconversion*, bioimageamento, luminescência persistente, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## **Abstract**

This work is divided into 2 chapters. Chapter 1 deals with the synthesis and characterization of lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> crystals. The crystals were synthesized by coprecipitation and hydrothermal methods. The synthetic route was modified to optimize the size and morphology of the crystals. The crystals were obtained in cubic phase, hexagonal phase or a mixture between cubic and hexagonal phases. The synthesized crystals showed downconversion and upconversion properties. The average diameter of the crystal ranged from 25 nm to 6,4 μm. The NaYF<sub>4</sub> crystals were functionalized with silica spheres and conjugated with folic acid to create multifunctional composites. The use of NaYF<sub>4</sub> crystals in the production of <sup>1</sup>O<sub>2</sub> species was efficient. The downconversion α→β-NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> crystals showed good efficiency in labeling MCF-7 cells. The synthesized crystals showed high potential of application in the medical and biomedical areas. Chapter 2 deals with the synthesis and characterization of persistent luminescent ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles. Calcination method were used to synthesize the particles. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> host doped with Mn<sup>2+</sup> ions showed a lifetime decay of 63,67 seconds, after removal of the excitation source. The host doped with Eu<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> showed a lifetime decay of 18,36 seconds, after removal of the excitation source. The synthesized materials show high potential for use in applications such as photodynamic therapy and bioimaging.

**Key-words:** lanthanides, NaYF<sub>4</sub> crystals, upconversion, downconversion, bioimaging, persistent luminescence, ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

## Lista de Acrônimos e Siglas

- AF-NHS:** Ácido Fólico Esterificado com N-hidroxissuccinimida
- APTS:** 3-Aminopropiltrimetoxissilano
- A<sub>RAD</sub>:** Decaimento Radioativo
- A<sub>NRAD</sub>:** Decaimento Não-radioativo
- Cr<sup>3+</sup>:** Íon Cromo Trivalente
- DPBF:** 1,3-Difenilisobenzofurano
- DRX:** Difração de raios X
- EDTA:** Ácido Etilenodiaminotetracético
- Er<sup>3+</sup>:** Íon Érbio Trivalente
- ESA:** Absorção no Estado Excitado
- ETU:** Conversão Ascendente por Transferência de Energia
- Eu<sup>3+</sup>:** Íon Európio Trivalente
- FA:** Ácido Fólico
- FTIR:** Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
- Ho<sup>3+</sup>:** Íon Hólmio Trivalente
- I<sub>IR</sub>:** Potência da Fonte de Excitação Infravermelha
- I<sub>UC</sub>:** Intensidade ou Área da Emissão *Upconversion*
- Ln<sup>3+</sup>:** Íon Lantanídeo Trivalente
- MCF-7:** Células de câncer de mama
- Mn<sup>2+</sup>:** Íon Manganês Divalente
- MET:** Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura
- NaYF<sub>4</sub>:** Fluoreto de Ítrio e Sódio
- Nd<sup>3+</sup>:** Íon Neodímio Trivalente
- NIR:** Radiação no Infravermelho Próximo
- η:** Eficiência Quântica
- PA:** Avalanche de fótons
- PAA:** Poli(ácido acrílico)
- PEG:** Polietilenoglicol
- PEI:** Polietilenoimina
- PDT:** *Photodynamic Therapy* (Terapia Fotodinâmica)

**PVP:** Polivinilpirrolidona

**Q:** Rendimento Quântico

**TEOS:** Tetraetilortossilicato

**Tb<sup>3+</sup>:** Íon Têrbio Trivalente

**Tm<sup>3+</sup>:** Íon Túlio Trivalente

**UV:** Ultravioleta

**VÍS:** Radiação no Visível

**Yb<sup>3+</sup>:** Íon Itêrbio Trivalente

**ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:** Galato de Zinco

## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Algumas aplicações de cristais dopados com íons lantanídeos. ....	15
<b>Figura 2</b> – Ilustração esquemática de uma forma de luminescência upconversion que pode ser apresentada por um cristal. ....	16
<b>Figura 3</b> – Ilustração esquemática de uma matriz hospedeira dopada com íons lantanídeos. ....	17
<b>Figura 4</b> – Principais mecanismos do processo upconversion: (a) ESA, (b) ETU e (c) PA. As linhas vermelha, violeta e verde representam o fóton de excitação, a transferência de energia e o processo de emissão, respectivamente. F é estado fundamental, E1 e E2 são os estados excitados. (Baseado na ref. [40]). ....	21
<b>Figura 5</b> – Mecanismos do processo downconversion. As linhas roxa, verde, vermelha e marrom significam a excitação de fótons, emissão de fótons, transferência de energia e decaimento não-radioativo, respectivamente. (Adaptado da ref. [44]). ....	23
<b>Figura 6</b> – Principais grupos funcionais utilizados na funcionalização de nanocristais. ....	25
<b>Figura 7</b> – Principais estratégias utilizadas na funcionalização de nanocristais inorgânicos. ....	26
<b>Figura 8</b> – Ilustração de estratégia para funcionalização de nanocristais inorgânicos e subsequente interação com biomoléculas. ....	28
<b>Figura 9</b> – Ilustração esquemática do princípio de funcionamento da terapia fotodinâmica. ....	29
<b>Figura 10</b> – Estrutura geral de uma ftalocianina. ....	30
<b>Figura 11</b> – Níveis de penetrabilidade de algumas radiações em tecidos biológicos (baseado nas referências [86,87]). ....	31
<b>Figura 12</b> – Ilustração esquemática da utilização de nanocristais inorgânicos em terapia fotodinâmica. ....	32
<b>Figura 13</b> – Interação de espécies de $^1\text{O}_2$ com alguns substratos biológicos. ....	33
<b>Figura 14</b> – Algumas estratégias utilizadas para manipular o comprimento de onda de emissão upconversion. ....	35
<b>Figura 15</b> – Reator para síntese hidrotermal utilizado na obtenção de cristais de $\text{NaYF}_4$ . ....	39

<b>Figura 16</b> – Representação esquemática dos nanocompósitos de NaYF <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> .....	41
<b>Figura 17</b> – Fórmula estrutural do ácido fólico.....	42
<b>Figura 18</b> – Representação esquemática da bioconjugação dos nanocompósitos com ácido fólico e a interação com receptores de folato em células de câncer. ....	43
<b>Figura 19</b> – Fórmula estrutural do 1,3-difenilisobenzofurano.....	43
<b>Figura 20</b> – Difractogramas de raios X de pó dos cristais de (—) $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> , (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> e (—) $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> .....	49
<b>Figura 21</b> – (A-C) Imagens de MET em diferentes magnificações dos nanocristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> . (D) Distribuição do diâmetro das partículas.....	50
<b>Figura 22</b> – Imagens de MET em diferentes magnificações dos nanocristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> , sintetizados com apenas um tratamento hidrotérmico.	51
<b>Figura 23</b> - Imagens de MEV dos microcristais de $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> , sintetizados com dois tratamentos hidrotérmicos.....	52
<b>Figura 24</b> – Imagens de MEV dos nanocristais de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> (imagem da esquerda) e dos nanocristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> (imagem da direita). ....	53
<b>Figura 25</b> – Imagens de MET (a-b) e MEV (c) dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> . (e) Distribuição do tamanho médio dos compósitos. ....	53
<b>Figura 26</b> – Imagens de MET (A, B e C) dos compósitos de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> sintetizados pelo Método 02. (D) Distribuição do tamanho médio dos compósitos.....	54
<b>Figura 27</b> – Espectros de emissão upconversion dos cristais de (—) $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> , (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> e (—) $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> . ( $\lambda_{ex}$ = 980 nm).....	55
<b>Figura 28</b> – Espectros de emissão upconversion dos cristais de (—) $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> , (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> e (—) $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> . ( $\lambda_{ex}$ = 980 nm).....	56

<b>Figura 29</b> – Espectros de emissão upconversion dos cristais de (—) $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> , (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> e (—) $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> . ( $\lambda_{ex} = 980$ nm).....	57
<b>Figura 30</b> – Espectros de emissão upconversion dos (—) cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> e (—) dos cristais de $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> . ( $\lambda_{ex} = 980$ nm)....	58
<b>Figura 31</b> – Espectros de emissão upconversion dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> mostrando a dependência entre a potência do laser e a intensidade de emissão upconversion ( $\lambda_{ex} = 980$ nm).....	59
<b>Figura 32</b> – Relação entre a potência do laser (980 nm) e as áreas das bandas de emissão do $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> . .....	60
<b>Figura 33</b> – Dependência das emissões dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> com o aumento da potência do laser ( $\lambda_{ex} = 980$ nm).....	61
<b>Figura 34</b> – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> .....	62
<b>Figura 35</b> – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser: (a) 115 mW; (b) 210 mW; (c) 340 mW; (d) 440 mW; (e) 520 mW; (f) 580 mW; (g) 640 mW.....	63
<b>Figura 36</b> – (a) Espectros de excitação (—) e emissão downconversion (—) dos nanocristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm). (b) Fotografia dos nanocristais excitados com uma lâmpada UV ( $\lambda_{ex} = 365$ nm). .....	64
<b>Figura 37</b> – Curva de decaimento da transição <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub> dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	65
<b>Figura 38</b> – (a) Espectros de excitação (—) e emissão downconversion (—) dos nanocristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex} = 356$ nm, $\lambda_{em} = 540$ nm). (b) Fotografia dos nanocristais excitados com uma lâmpada UV ( $\lambda_{ex} = 365$ nm). .....	66
<b>Figura 39</b> – Curva de decaimento da transição <sup>5</sup> D <sub>4</sub> - <sup>7</sup> F <sub>5</sub> dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> .....	67
<b>Figura 40</b> – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de (a) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> , (b) $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> , (c) $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> , (d) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> . .....	68
<b>Figura 41</b> – Espectros de FTIR dos cristais (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> , (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> @SiO <sub>2</sub> e (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> @SiO <sub>2</sub> -AF-NHS.....	70
<b>Figura 42</b> – Reação de formação do 1,2-dibenzoilbenzeno. ....	70

<b>Figura 43</b> – Espectros de emissão do DPBF em 0 min de reação (—), 15 min de reação (—) e 30 min de reação (—), utilizando os cristais de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> . .....	71
<b>Figura 44</b> – Espectros de emissão do DPBF em 0 min de reação (—), 15 min de reação (—) e 30 min de reação (—), utilizando os cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> . .....	72
<b>Figura 45</b> – Espectros de emissão do DPBF em 0 min de reação (—), 15 min de reação (—) e 30 min de reação (—), utilizando os cristais de $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> . .....	73
<b>Figura 46</b> – Imagens de microscopia confocal (1 e 3) e de campo claro (2 e 4) dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> em células MCF-7. As imagens da esquerda correspondem às células MCF-7 vivas e as imagens correspondem às células MCF-7 fixadas. .....	74
<b>Figura 47</b> – Imagens de microscopia confocal (1 e 3) e de campo claro (2 e 4) dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> em células MCF-7. As imagens da esquerda correspondem às células MCF-7 vivas e as imagens correspondem às células MCF-7 fixadas. .....	75
<b>Figura 48</b> – Difrátogramas de raios X de pó das amostras de NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> sem tratamento hidrotérmico (—) e com apenas um tratamento hidrotérmico (—). .....	88
<b>Figura 49</b> – Difrátogramas de raios X de pó das amostras de NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> com apenas um tratamento hidrotérmico (—) e com dois tratamentos hidrotérmicos (—). .....	88
<b>Figura 50</b> – Difrátogramas de raios X de pó das amostras de (—) $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> e (—) $\beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> . .....	89
<b>Figura 51</b> – Imagens de MET em diferentes magnificações dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> . .....	89
<b>Figura 52</b> – Imagens de MET em diferentes magnificações dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Gd <sup>3+</sup> . .....	90
<b>Figura 53</b> – Imagens de MET em diferentes magnificações dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> . .....	90
<b>Figura 54</b> – Espectro de EDS dos compósitos de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Ho <sup>3+</sup> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> . .....	91

<b>Figura 55</b> – Espectros de emissão upconversion dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> mostrando a dependência entre a potência do laser e a intensidade de emissão upconversion ( $\lambda_{ex} = 980$ nm). (Amostra contendo contaminação por íons Er <sup>3+</sup> proveniente dos reagentes precursores). .....	91
<b>Figura 56</b> – Relação entre a potência do laser (980 nm) e as áreas das bandas de emissão do $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> .....	92
<b>Figura 57</b> – Dependência das emissões dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> com o aumento da potência do laser ( $\lambda_{ex} = 980$ nm)..	92
<b>Figura 58</b> – Espectros de emissão upconversion dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> mostrando a dependência entre a potência do laser e a intensidade de emissão upconversion ( $\lambda_{ex} = 980$ nm).....	93
<b>Figura 59</b> – Relação entre a potência do laser (980 nm) e as áreas das bandas de emissão do $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> .....	93
<b>Figura 60</b> – Dependência das emissões dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> com o aumento da potência do laser ( $\lambda_{ex} = 980$ nm)...	94
<b>Figura 61</b> – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> .....	94
<b>Figura 62</b> – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> .....	95
<b>Figura 63</b> – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> .....	95
<b>Figura 64</b> – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> /Nd <sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser.....	96
<b>Figura 65</b> – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Er <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser.....	96
<b>Figura 66</b> – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Yb <sup>3+</sup> /Tm <sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser.....	97
<b>Figura 67</b> – Espectros de excitação (—) e emissão downconversion (—) dos cristais de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm).....	97
<b>Figura 68</b> – Curva de decaimento da transição <sup>5</sup> D <sub>0</sub> - <sup>7</sup> F <sub>2</sub> dos cristais de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	98
<b>Figura 69</b> – Espectros de excitação (—) e emissão downconversion (—) dos nanocristais de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{ex} = 390$ nm, $\lambda_{em} = 615$ nm).....	98

<b>Figura 70</b> – Curva de decaimento da transição $^5D_4 - ^7F_5$ dos cristais de $\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> .....	99
<b>Figura 71</b> – Ilustração esquemática do princípio de funcionamento da luminescência persistente.....	108
<b>Figura 72</b> – Principais íons metálicos e matrizes empregados em materiais luminescência persistente (adaptado de referência [119])......	110
<b>Figura 73</b> – Ilustração esquemática do mecanismo de luminescência persistente de uma matriz dopada com íons Eu <sup>2+</sup> (adaptado da referência [119])......	113
<b>Figura 74</b> – Ilustração esquemática do mecanismo de luminescência persistente da matriz CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> /R <sup>3+</sup> (adaptado da referência [134])......	114
<b>Figura 75</b> – Luminescência persistente aplicada em (a) sinalizações de ciclovias, pista de cooper e (b) linhas de orientação de saídas de emergência em aviões. (Adaptado das referências [139] e [140]). .....	115
<b>Figura 76</b> – Princípio da utilização de partículas com luminescência persistente em imageamento in vivo.....	115
<b>Figura 77</b> – Imageamento in vivo da amostra CMSO:Eu <sup>2+</sup> /Pr <sup>3+</sup> em camundongo Balb/c sob sistema de contagem de fótons. (Retirado da referência [142]). ....	116
<b>Figura 78</b> – Difratoograma de raios X de pó da amostra de ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> .....	123
<b>Figura 79</b> – Espectros de excitação (—) e emissão (—) da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> ( $\lambda_{em} = 500$ nm; $\lambda_{ex} = 356$ nm). .....	125
<b>Figura 80</b> – Fotografias da luminescência persistente da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> durante a excitação (t = 0) e 1, 5, 10 e 15 segundos após a remoção da fonte de excitação. ( $\lambda_{ex} = 365$ nm). .....	126
<b>Figura 81</b> – Espectros de excitação e emissão da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> ( $\lambda_{em} = 710$ nm; $\lambda_{ex} = 560$ nm). .....	127
<b>Figura 82</b> – Espectros de excitação e emissão da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> ( $\lambda_{em} = 694$ nm; $\lambda_{ex} = 560$ nm). .....	128
<b>Figura 83</b> – Espectros de excitação e emissão da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup> ( $\lambda_{em} = 705$ nm ; $\lambda_{ex} = 510$ nm).....	129
<b>Figura 84</b> – Espectros de excitação e emissão da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> ( $\lambda_{em} = 540$ nm; $\lambda_{ex} = 356$ nm).....	130
<b>Figura 85</b> – Espectros de excitação e emissão da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> ( $\lambda_{em} = 610$ nm; $\lambda_{ex} = 390$ nm).....	131

<b>Figura 86</b> – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da matriz de ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> dopada com íons (a) Mn <sup>2+</sup> , (b) Tb <sup>3+</sup> , (c) Eu <sup>3+</sup> , (d) Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> , (e) Tb <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> e (f) Cr <sup>3+</sup> ....	132
<b>Figura 87</b> – Curva de decaimento da emissão em 510 nm da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup> (λ <sub>ex</sub> = 356 nm).....	133
<b>Figura 88</b> – Curva de decaimento da emissão em 710 nm da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> (λ <sub>ex</sub> = 560 nm).....	134
<b>Figura 89</b> – Curva de decaimento da emissão em 710 nm da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> (λ <sub>ex</sub> = 410 nm).....	135
<b>Figura 90</b> – Curva de decaimento da emissão em 610 nm da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> .....	136
<b>Figura 91</b> – Mecanismo de luminescência proposto para a matriz dopada com íons Mn <sup>2+</sup> (adaptado da referência [149]).....	137
<b>Figura 92</b> – Gráfico de Tauc e cálculo do band gap da amostra de ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> . ....	138
<b>Figura 93</b> – Difrátogramas de raios X de pó representativos das amostras (a) ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> /Cr <sup>3+</sup> , (b) ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> e (c) ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> . ....	147
<b>Figura 94</b> – Curva de decaimento da emissão em 705 nm da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup> . ....	147
<b>Figura 95</b> – Curva de decaimento da emissão em 541 nm da amostra ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup> .....	148
<b>Figura 96</b> – Espectro de absorção no UV-Vís da amostra de ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup> . ....	148

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Concentração dos elementos terras raras, do chumbo e da prata na crosta terrestre. <sup>27,29</sup> .....	18
<b>Tabela 2</b> – Configurações eletrônicas dos elementos terras raras e seus íons comuns. <sup>31,30</sup> .....	19
<b>Tabela 3</b> – Exemplos de nanocristais sintetizados por diferentes métodos. ....	24
<b>Tabela 4</b> – Comparação entre algumas características apresentadas por biomarcadores convencionais e nanocristais inorgânicos.....	34
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros de análise para cálculos de tempo de vida.....	46
<b>Tabela 6</b> – Propriedades luminescentes dos cristais dopados com $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Tb}^{3+}$ . .....	68
<b>Tabela 7</b> – Comparação entre os principais métodos de síntese de partículas com luminescência persistente. ....	111
<b>Tabela 8</b> – Variação nos parâmetros de síntese das partículas de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ .120	
<b>Tabela 9</b> – Comparação entre os resultados de tempos de vida obtidos das amostras de $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . ....	136

# Capítulo 1

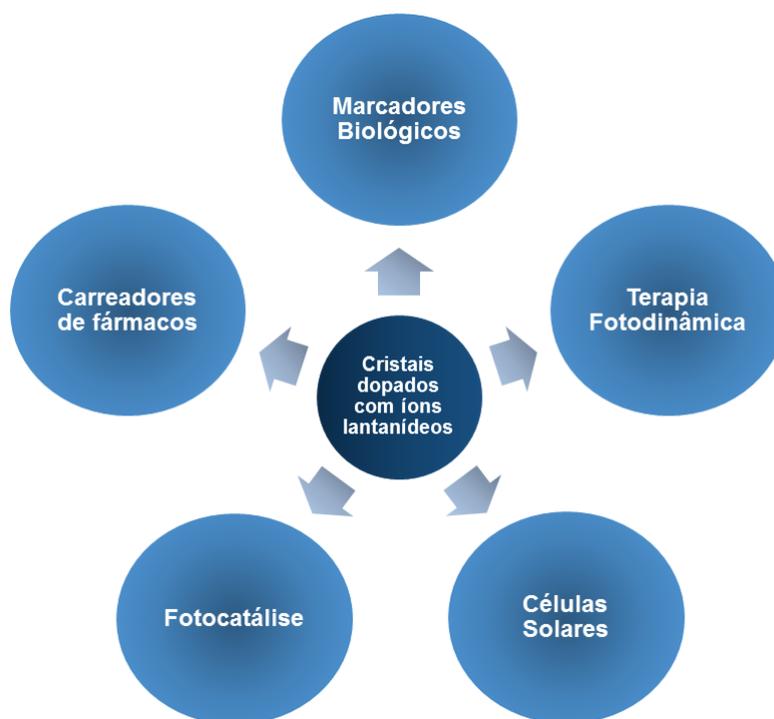
## Cristais de $\text{NaYF}_4$ Dopados com Íons Lantanídeos

# **1. Revisão Bibliográfica**

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A nanociência e a nanotecnologia são áreas do conhecimento que manipulam a matéria em escala nanométrica, e vem assumindo um papel importante no meio científico, além de constituírem alguns dos principais focos de atividades de pesquisa dos países industrializados.<sup>1,2</sup>

O estudo de materiais envolvendo cristais inorgânicos dopados com íons lantanídeos, tais como  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , desperta cada vez mais o interesse dos pesquisadores, devido principalmente as suas reais e potenciais aplicações em diversos campos, tais como em células solares,<sup>3</sup> fotocatalise,<sup>4</sup> marcadores biológicos *in vitro* e *in vivo*,<sup>5,6</sup> carreadores de fármacos,<sup>7</sup> agentes de terapia fotodinâmica e sonodinâmica,<sup>8,9</sup> dentre outras, conforme mostrado na Figura 1.



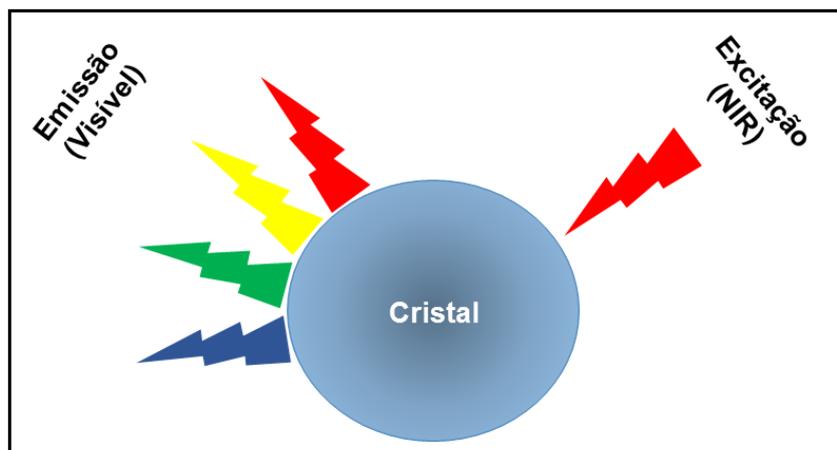
**Figura 1** – Algumas aplicações de cristais dopados com íons lantanídeos.

Cristais inorgânicos dopados com íons lantanídeos emergiram no final da década de 1990 e desde então eles têm sido intensivamente investigados devido ao grande potencial de aplicação na nanotecnologia.<sup>10</sup> Esses cristais, geralmente, baseados em óxidos,<sup>11</sup> vanadatos,<sup>12</sup> fosfatos,<sup>13</sup> fluoretos,<sup>14</sup> dentre outros, apresentam excelentes propriedades ópticas e magnéticas, devido,

principalmente, a presença de orbitais 4f parcialmente preenchidos, oriundos dos íons lantanídeos.<sup>15</sup>

Entre a diversidade de cristais dopados com lantanídeos reportados, o fluoreto de ítrio e sódio ( $\text{NaYF}_4$ ) tem sido considerado como uma das mais promissoras matrizes hospedeiras, pois essa apresenta alto índice de refração ( $1.430\text{-}1470 \text{ m}^2\text{W}^{-1}$ ) e baixa energia de fônon ( $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ),<sup>16</sup> além disso, mostra alta transparência nas regiões do ultravioleta e visível no espectro eletromagnético, alta estabilidade fotoquímica, luminescência multicolorida, baixa fotodegradação e baixo espalhamento de luz.<sup>17</sup>

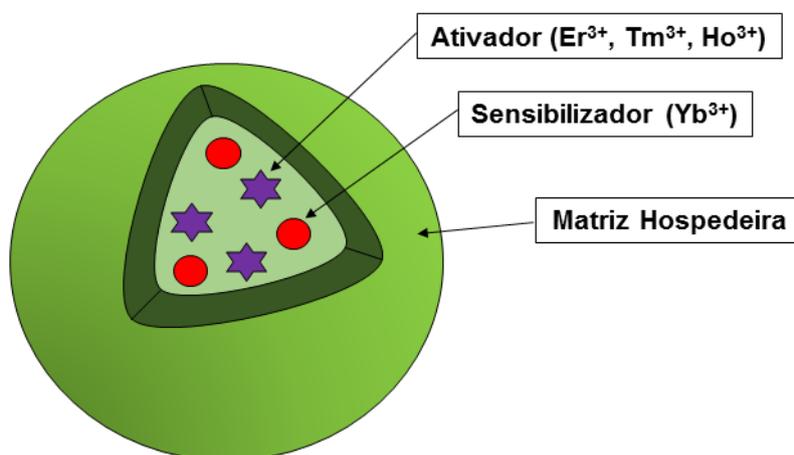
Por essa razão, os cristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$  = íon lantanídeo trivalente) vêm sendo considerados uma excelente escolha para produzir nanomateriais para sistemas *downconversion* (conversão descendente de energia) e *upconversion* (conversão ascendente de energia). A Figura 2 mostra uma ilustração esquemática de uma forma de luminescência *upconversion*, no qual um cristal dopado com íons lantanídeos pode, por exemplo, ser excitado na região do infravermelho próximo (NIR) e emitir luz visível.



**Figura 2** – Ilustração esquemática de uma forma de luminescência *upconversion* que pode ser apresentada por um cristal.

Os cristais são classificados como matrizes hospedeiras dopadas com íons que absorvem luz (sensibilizadores) e íons que emitem luz (ativadores), conforme mostrado na Figura 3. Em geral, os íons lantanídeos estão incluídos na classe de íons ativadores e sensibilizadores, pois apresentam um arranjo de níveis de energia que promovem o processo de *upconversion* através da

absorção de fótons múltiplos. Dentre os íons sensibilizadores, o íon  $\text{Yb}^{3+}$  é amplamente utilizado, pois apresenta uma larga absorção na região do infravermelho próximo (NIR).<sup>11</sup>



**Figura 3** – Ilustração esquemática de uma matriz hospedeira dopada com íons lantanídeos.

O controle da estrutura, morfologia e tamanho de cristais inorgânicos é de extrema importância para otimizar suas propriedades ópticas.<sup>18</sup> Alguns grupos de pesquisa têm concentrado esforços para desenvolver protocolos sintéticos para o controle nos processos de cristalização, objetivando a obtenção de cristais com a distribuição do tamanho e formas bem definidas.<sup>19</sup> Em geral, moléculas orgânicas, tais como ácido oleico,<sup>20</sup> ácido cítrico,<sup>21</sup> ácido etilenodiaminotetracético (EDTA),<sup>22</sup> ácido succínico,<sup>23</sup> polietilenoimina (PEI),<sup>24</sup> polietilenoglicol (PEG)<sup>25</sup> e polivinilpirrolidona (PVP)<sup>26</sup> vêm sendo exploradas como agentes de recobrimento para controlar a morfologia e o tamanho dos cristais, além de torná-los biocompatíveis.

### 1.1 – Elementos Terras Raras

A denominação “terras” era utilizada no final do século XVIII para classificar os óxidos metálicos (também conhecidos como terras alcalinas), considerados até então como substâncias simples. A denominação “raras” surgiu devido à grande escassez dos minerais contendo essas substâncias e também devido a sua alta complexidade de separação. Dessa maneira, o termo “terras raras”, na atualidade, é considerado errôneo, pois a concentração na

crosta terrestre dos elementos terras raras é relativamente alta, com exceção do elemento promécio (Pm).<sup>27,28</sup> A Tabela 1 mostra a concentração dos elementos terras raras na crosta terrestre. As concentrações do chumbo (Pb) e da prata (Ag) foram adicionadas a título de comparação.

**Tabela 1** – Concentração dos elementos terras raras, do chumbo e da prata na crosta terrestre.<sup>27,29</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Concentração na crosta terrestre (ppm)</b>
Escândio	Sc	5-6
Ítrio	Y	28-70
Lantânio	La	5-18
Cério	Ce	46
Praseodímio	Pr	6
Neodímio	Nd	24
Promécio	Pm	$4,5 \times 10^{-20}$
Samário	Sm	6
Európio	Eu	1
Gadolínio	Gd	6
Térbio	Tb	0,9
Disprósio	Dy	4
Hólmio	Ho	1
Érbio	Er	2
Túlio	Tm	0,2
Itérbio	Yb	3
Prata	Ag	$7 \times 10^{-2}$
Chumbo	Pb	$1,6 \times 10^{-3}$

Atualmente, o termo “terras raras” é utilizado, segundo a IUPAC, para classificar um grupo formado por 17 elementos da tabela periódica. O grupo consiste nos 15 elementos da classe dos lantanídeos (do Lantânio ao Lutécio) e os elementos Ítrio e Escândio. Esses elementos possuem diversas propriedades físicas e químicas similares e, por esse motivo, são encontrados juntos em muitas reservas geológicas e, conseqüentemente, aumentando a complexidade dos seus processos de separação.

Apesar de muitos minerais conterem terras raras, apenas três minerais são aproveitados industrialmente para sua obtenção, são eles: monazita, bastnaesita e xenotímio. Esses minerais podem ser encontrados em depósitos localizados na Austrália, África do Sul, Brasil, Estados Unidos, Índia e Malásia, contudo, a extração e a produção de terras raras é monopolizada pela China, que produz mais de 94% dos compostos de terras raras comercializados mundialmente.<sup>27,30</sup>

Todos os elementos terras raras formam íons no estado de oxidação +3, sendo que alguns podem exibir outros estados de oxidação (+2 ou +4), contudo, são termodinamicamente menos estáveis e podem ser facilmente oxidados ou reduzidos ao estado +3.<sup>27</sup> A Tabela 2 mostra as configurações eletrônicas dos elementos terras raras e seus estados de oxidação.

**Tabela 2** – Configurações eletrônicas dos elementos terras raras e seus íons comuns. <sup>31,30</sup>

Símbolo	Átomo	Ln <sup>3+</sup>	Ln <sup>4+</sup>	Ln <sup>2+</sup>
Sc	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar]	-	[Ar] 3d <sup>1</sup>
Y	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr]	-	[Kr] 4d <sup>1</sup>
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	-	-
Ce	[Xe] 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	[Xe]	-
Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>	-
Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	-	-
Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	-	[Xe] 4f <sup>6</sup>
Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	-	[Xe] 4f <sup>7</sup>
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	-	-
Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	-
Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	-	-
Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	-	-
Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	-	[Xe] 4f <sup>13</sup>
Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	-	-
Lu	[Xe] 4f <sup>14</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	-	-

Uma característica peculiar presente nos íons lantanídeos é denominada de “contração de lantanídeo”. Esse efeito caracteriza-se pela diminuição do raio

iônico dos lantanídeos trivalentes a medida que número atômico aumenta. A principal explicação para esse efeito está baseada na atração eletrostática dos elétrons dos orbitais 4f provocada pelo aumento da carga positiva do núcleo, devido ao aumento do número atômico (aumento do número de prótons). Como resultado dessa contração, há uma diminuição da basicidade da série dos lantanídeos.<sup>27</sup>

## 1.2 – Mecanismos de Luminescência

Um material luminescente é considerado como uma substância que emite luz quando excitada por algum tipo de energia externa.<sup>32</sup> A maioria dos materiais luminescentes são sólidos inorgânicos (matrizes hospedeiras), usualmente dopados com algum tipo de impureza (íons dopantes). A concentração da impureza é geralmente baixíssima, pois uma concentração alta pode provocar uma redução na eficiência de luminescência.<sup>33</sup>

A absorção de energia, a qual é utilizada para gerar o processo de luminescência, pode ocorrer tanto pela matriz hospedeira quanto pelas impurezas. A emissão, na maioria dos casos, ocorre somente através das impurezas.<sup>33</sup>

A maioria dos íons lantanídeos, utilizados como dopantes de matrizes hospedeiras, absorvem radiação eletromagnética, principalmente na região do UV/VIS, sendo que alguns íons podem absorver na região do NIR. A excitação do estado fundamental para o estado excitado ocorre devido a presença de orbitais 4f semipreenchidos. As transições f-f podem ser excitadas tanto pelo dipolo elétrico quanto pelo dipolo magnético da radiação.<sup>31</sup>

Dependendo do tipo de íon lantanídeo dopado em uma matriz hospedeira, dois tipos distintos de processo de luminescência podem ocorrer: o processo *downconversion* e o processo *upconversion*.

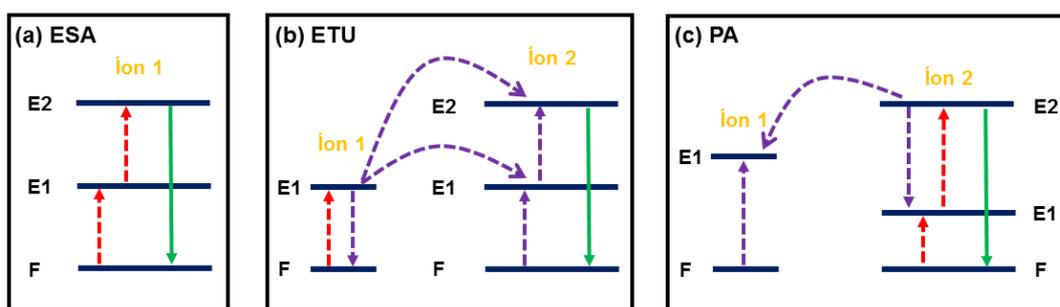
### 1.2.1 – Processo *Upconversion*

O processo *upconversion* (conversão ascendente de luz), apresentado por algumas classes de materiais luminescentes, está baseado no princípio do deslocamento anti-Stokes, ou seja, a conversão de fótons de menor energia em

fótons de maior energia, sendo assim, a radiação de excitação de menor energia é convertida em uma radiação de emissão de maior energia, a partir da absorção de fótons múltiplos.<sup>34,35</sup>

Descoberto na década de 60, esse fenômeno pode ser observado, na maioria dos casos, por íons lantanídeos, como por exemplo, os íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ,<sup>36</sup> ou íons de metais de transição dopados em uma matriz inorgânica e, também, por algumas classes de cromóforos orgânicos,<sup>35,37</sup> tal como o 9,10-difenilantraceno.<sup>38</sup>

O processo *upconversion* pode ocorrer a partir de três mecanismos principais, são eles: absorção no estado excitado (ESA), conversão ascendente por transferência de energia (ETU) e avalanche de fótons (PA),<sup>39</sup> conforme pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4** – Principais mecanismos do processo *upconversion*: (a) ESA, (b) ETU e (c) PA. As linhas vermelha, violeta e verde representam o fóton de excitação, a transferência de energia e o processo de emissão, respectivamente. F é estado fundamental, E1 e E2 são os estados excitados. (Baseado na ref. [40]).

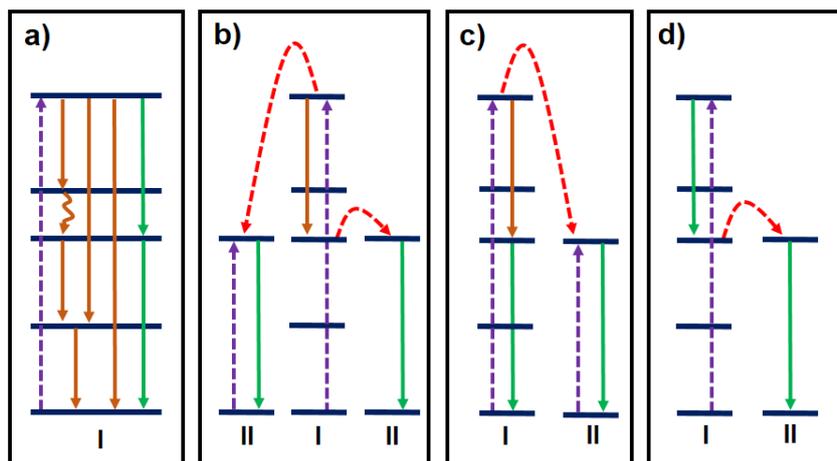
A ESA consiste na absorção de dois fótons sequenciais por um único íon, inicialmente, um fóton popula o estado excitado E1 e um segundo fóton popula o estado excitado E2, promovendo, assim, a emissão *upconversion*. A ETU, diferentemente da ESA, envolve dois íons vizinhos (sensibilizador e ativador), inicialmente, o íon sensibilizador popula o estado excitado E1 pela absorção de fóton e transfere energia sucessivamente aos estados excitados do íon ativador, promovendo a emissão *upconversion*. A PA inicia-se com a população do estado excitado E1, seguido da população do estado excitado E2. Após isso, há uma transferência de energia entre o íon excitado e o íon vizinho não-excitado, resultando em ambos os íons ocupando o estado excitado E1. Posteriormente,

os dois íons populam o estado excitado E2 por transferência de energia, produzindo emissão *upconversion*.<sup>39-41</sup>

### 1.2.2 – Processo *Downconversion*

De maneira oposta ao processo *upconversion*, o processo *downconversion* (conversão descendente de luz), também chamado de *quantum cutting*, está baseado no princípio do deslocamento Stokes, ou seja, a conversão de fótons de maior energia em fótons de menor energia, dessa maneira, a radiação de excitação de maior energia é convertida em uma radiação de emissão de menor energia. Esse processo, proposto por Dexter no final da década de 50,<sup>42</sup> é observado por diversos materiais. Dentre as substâncias que podem exibir esse processo de luminescência estão os cristais inorgânicos, principalmente aqueles dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ , e diversas moléculas orgânicas.<sup>43</sup>

Os mecanismos que descrevem o processo *downconversion* são diversos, sendo que eles podem ser baseados em um único íon ou por mais íons para a ocorrência de transferência de energia.<sup>44</sup> A Figura 5 mostra os mecanismos do processo *downconversion*. O primeiro mecanismo consiste na excitação de um único íon e da emissão de dois fótons subsequentes (Fig. 5.a). O segundo mecanismo consiste na excitação de um íon I, seguido da transferência de energia para dois íons II e da subsequente emissão de fótons pelos íons II (Fig. 5.b). O terceiro mecanismo, semelhantemente ao quarto, consiste na excitação de um íon I ao seu estado excitado, ocorrendo transferência de energia para um íon II e, seguido da emissão de fótons por ambos os íons (Fig. 5.c-d).



**Figura 5** – Mecanismos do processo *downconversion*. As linhas roxa, verde, vermelha e marrom significam a excitação de fótons, emissão de fótons, transferência de energia e decaimento não-radioativo, respectivamente. (Adaptado da ref. [44]).

### 1.3 – Métodos de Síntese de Nanocristais Inorgânicos

O método para a obtenção de nanocristais inorgânicos é um fator crucial para a obtenção de materiais com alta eficiência de luminescência. Dessa maneira, diversos métodos de síntese podem ser empregados, tais como a coprecipitação, decomposição térmica, hidrotérmico, dentre outros.<sup>41</sup> Os mais recentes avanços dos métodos sintéticos envolvem a técnica de micro-ondas e a utilização de líquidos iônicos.<sup>45,46,47</sup>

Cada método sintético pode resultar em nanocristais com fases cristalinas, morfologias, propriedades superficiais e tamanhos diferentes. A fase cristalina e a morfologia dos nanocristais podem afetar drasticamente na eficiência da luminescência, enquanto o tamanho e as propriedades superficiais estão diretamente relacionadas com a estabilidade dos nanocristais em solução.

O método da coprecipitação, um dos principais métodos reportados na literatura, baseia-se na precipitação simultânea de duas substâncias e, em geral, produz nanocristais monodispersos. Esse método não requer a utilização de equipamentos caros, condições reacionais rigorosas ou procedimentos complexos, entretanto, em alguns casos, pode ser necessário a realização de tratamento térmico posterior.<sup>10,41</sup>

O método hidrotérmico é considerado uma das formas mais efetivas na síntese de nanocristais em meio aquoso. A grande vantagem associada a esse

método é a possibilidade de preparar diversos tipos de matrizes hospedeiras como óxidos, vanadatos, fosfatos e fluoretos, sem a necessidade de utilizar equipamentos ou reagentes precursores caros.<sup>48</sup>

O método da decomposição térmica está baseado na utilização de altas temperaturas de reação para decompor os compostos precursores em dois constituintes. Apesar da possibilidade de gerar nanocristais de alta qualidade, esse método pode gerar subprodutos tóxicos, além de ser considerado um método caro, devido a necessidade de utilização de equipamentos avançados.<sup>41</sup> A Tabela 3 mostra exemplos de nanocristais sintetizados por diferentes rotas sintéticas.

**Tabela 3** – Exemplos de nanocristais sintetizados por diferentes métodos.

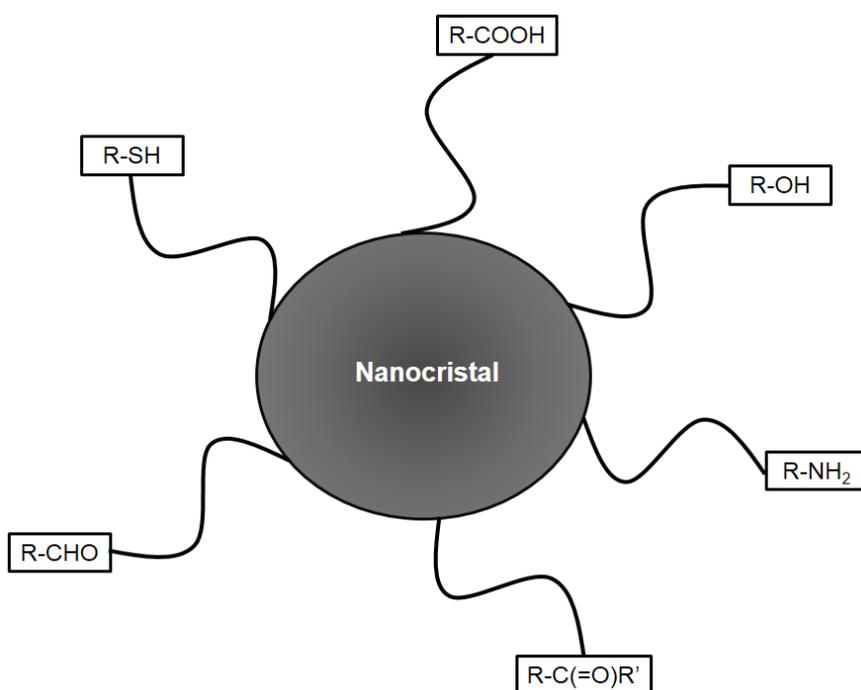
<b>Método</b>	<b>Matriz</b>	<b>Diâmetro Médio (nm)</b>	<b>Referência</b>
Coprecipitação	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	19,8	[5]
Coprecipitação	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	32	[49]
Coprecipitação	CaF <sub>2</sub> :Yb/Er	3,8	[10]
Decomposição Térmica	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	27,6	[50]
Decomposição Térmica	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Ho	22	[51]
Decomposição Térmica	KY <sub>3</sub> F <sub>10</sub> :Yb/Er	15	[52]
Decomposição Térmica	BaYF <sub>5</sub> :Yb/Tm	15	[53]
Hidrotérmico	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	30	[48]
Hidrotérmico	GdF <sub>3</sub> :Yb/Er	45	[54]
Hidrotérmico	NaLuF <sub>4</sub> :Yb/Tm	42,6	[55]
Líquido Iônico	NaGdF <sub>4</sub> :Yb/Er	15,1	[46]
Líquido Iônico	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	20,9	[56]
Micro-ondas	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	40,9	[57]
Micro-ondas	CaMoO <sub>4</sub> :Yb/Er	100	[58]
Micro-ondas	NaYF <sub>4</sub> :Yb/Er	16,3	[59]

A escolha do método sintético não só define o tamanho dos cristais como também a sua estrutura cristalina. Esse efeito pode ser exemplificado com os cristais de NaYF<sub>4</sub>, os quais podem ser obtidos em duas fases cristalinas diferentes: a fase cúbica ( $\alpha$ ) ou a fase hexagonal ( $\beta$ ).<sup>60</sup> A fase cúbica é, geralmente, um produto formado nos estágios iniciais de uma rota sintética,

enquanto a fase hexagonal é formada a partir de altas temperaturas e longos tempos de reação.<sup>61</sup>

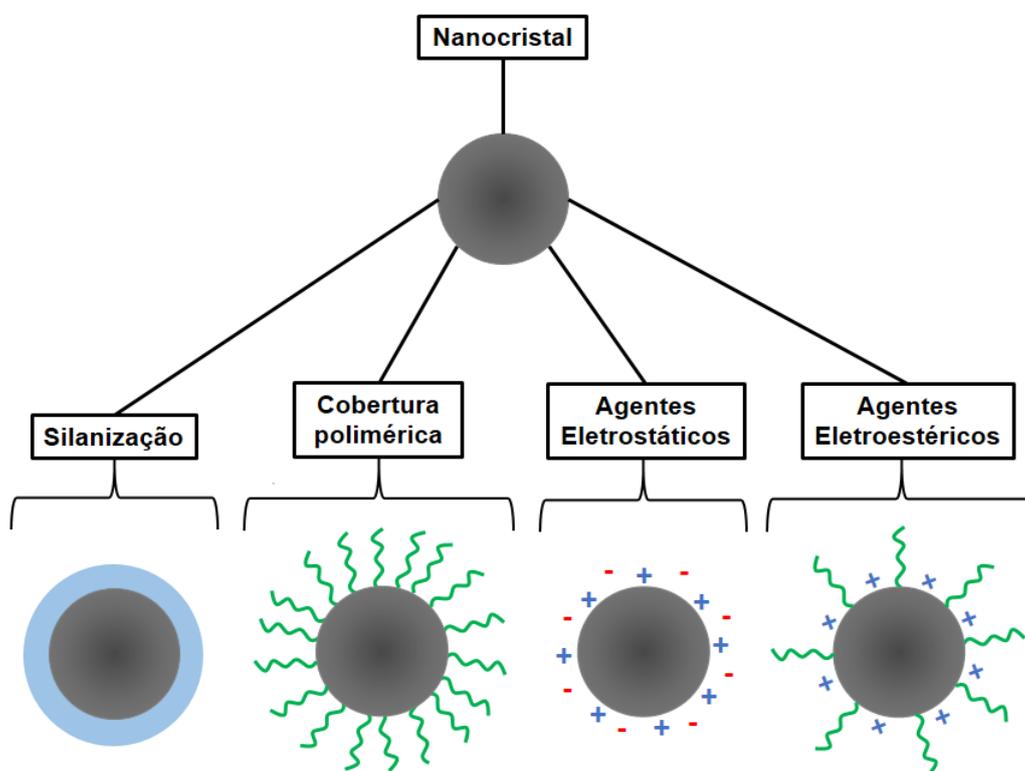
#### 1.4 – Funcionalização e Bioconjugação de Nanocristais Inorgânicos

A maioria dos nanocristais não pode ser aplicada diretamente em campos biológicos, sendo assim, é necessário haver uma modificação e funcionalização superficial com agentes biocompatíveis hidrofílicos.<sup>41</sup> A funcionalização dos nanocristais é um passo importante na utilização desses materiais nas áreas médica e biomédica, pois além de torná-los biocompatíveis, a funcionalização também irá fornecer uma superfície com a presença de grupos reativos, fator necessário para a subsequente bioconjugação com biomoléculas. Além disso, a funcionalização dos nanocristais pode fornecer outras vantagens, tais como: melhora da estabilidade coloidal em ambientes fisiológicos e proteção dos nanocristais inorgânicos contra ataques de espécies químicas.<sup>62</sup> A Figura 6 mostra os grupos funcionais mais comuns que podem ser utilizados na funcionalização superficial de nanocristais.



**Figura 6** – Principais grupos funcionais utilizados na funcionalização de nanocristais.

Várias estratégias podem ser utilizadas para a funcionalização da superfície de nanocristais inorgânicos. As principais estratégias são: formação de esferas de sílica (silanização), recobrimento com camadas poliméricas e utilização de agentes eletrostáticos ou eletroestéricos. Essas estratégias podem aumentar a estabilidade dos nanocristais tanto por estabilização eletrostática, mediante a ação de cargas elétricas opostas, quanto pela estabilização estérica, a partir da ação do impedimento mecânico causado por moléculas de cadeia grande, ou até mesmo pela estabilização eletroestérica, ou seja, pela junção das duas ações anteriores.<sup>63</sup> A Figura 7 mostra as principais estratégias utilizadas na funcionalização superficial de nanocristais inorgânicos.



**Figura 7** – Principais estratégias utilizadas na funcionalização de nanocristais inorgânicos.

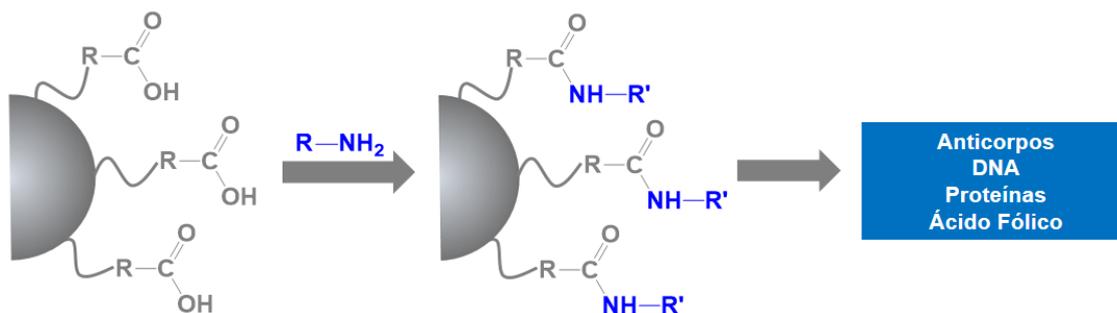
A técnica de Stöber, baseada no crescimento de esferas de sílica, é a principal técnica de silanização superficial de nanocristais reportada na literatura.<sup>64</sup> Essa técnica baseia-se na precipitação de esferas de sílica a partir da hidrólise de precursores de silício. Diversos precursores podem ser utilizados na geração de esferas de sílica, os precursores mais utilizados reportados na literatura são o tetraetilortossilicato (TEOS) e o 3-aminopropiltrimetoxissilano

(APTS).<sup>65</sup> Wang e colaboradores reportaram a síntese de nanocristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  recobertos com esferas de sílica. Eles obtiveram nanocristais com diâmetro médio igual a 35 nm e esferas de sílica com 45 nm de diâmetro médio e 5 nm de espessura média e puderam fazer a bioconjugação com células HeLa.<sup>66</sup>

O recobrimento de nanocristais inorgânicos com polímeros é amplamente difundido na literatura. Polietilenoglicol (PEG),<sup>67</sup> poli(ácido acrílico) (PAA),<sup>68</sup> polietilenoimina (PEI),<sup>69</sup> polivinilpirrolidona (PVP),<sup>70</sup> são alguns dos principais exemplos de polímeros que podem ser utilizados para a funcionalização superficial de nanocristais. Um exemplo da utilização de polímeros na funcionalização de nanocristais é reportado por Hu e colaboradores. Eles realizaram a síntese de nanocristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  utilizando PEI, um polímero hidrossolúvel, como agente de funcionalização superficial. Eles demonstraram que os nanocristais possuem alta estabilidade em meio aquoso e obtiveram bons resultados no bioimageamento de células de câncer de próstata.<sup>69</sup>

A utilização de agentes eletrostáticos pode ser uma alternativa eficiente na funcionalização superficial de nanocristais. Esses agentes podem gerar a formação de cargas elétricas na superfície dos nanocristais devido a presença de íons adsorvidos em meio aquoso, evitando assim, o processo de aglomeração. Diversas substâncias podem ser utilizadas para a geração de cargas elétricas na superfície dos nanocristais, tais como ácido tartárico,<sup>23</sup> citrato de sódio,<sup>71</sup> EDTA,<sup>72</sup> dentre outras. Guo Gao e colaboradores demonstraram a síntese de cristais de  $\text{NaGdF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  com diâmetro médio variando entre 100 e 1000 nm, a partir da variação de alguns parâmetros sintéticos. Os materiais apresentaram boa biocompatibilidade utilizando células gástricas humanas saudáveis em testes de bioimageamento celular.<sup>22</sup>

Dependendo do tipo de grupo funcional presente na superfície dos nanocristais inorgânicos, diversas biomoléculas podem ser utilizadas para posterior bioconjugação. Nanocristais funcionalizados com grupos carboxílicos podem ser utilizados, por exemplo, para bioconjugação com anticorpos e proteínas, conforme é mostrado na Figura 8.



**Figura 8** – Ilustração de estratégia para funcionalização de nanocristais inorgânicos e subsequente interação com biomoléculas.

## 1.5 – Aplicações de Nanocristais nas Áreas Médica e Biomédica

Os nanocristais dopados com íons lantanídeos, ao serem funcionalizados com agentes biocompatíveis, se tornam invisíveis ao sistema imunológico e podem cruzar facilmente as barreiras biológicas.<sup>73</sup> Dessa maneira, podem ser aplicados em diversas áreas dentro da biologia, biomedicina e medicina. As principais áreas de aplicação desses materiais são: as terapias fotodinâmica e sonodinâmica, ambas para o tratamento de câncer, e o bioimageamento celular, para marcação de células e organelas.

### 1.5.1 – Agentes de Tratamento de Câncer

O câncer, termo utilizado para definir uma série de doenças caracterizadas pela proliferação desordenada de células, levando à formação de tumores, é considerado uma das maiores ameaças a vida humana. Atualmente, os principais métodos para o tratamento de câncer são a quimioterapia, a radioterapia e a cirurgia de remoção de tumores.<sup>74</sup> Em muitos casos há a necessidade de combinação de mais de um tipo de tratamento, dependendo do tipo de câncer e do estágio da doença.<sup>75</sup>

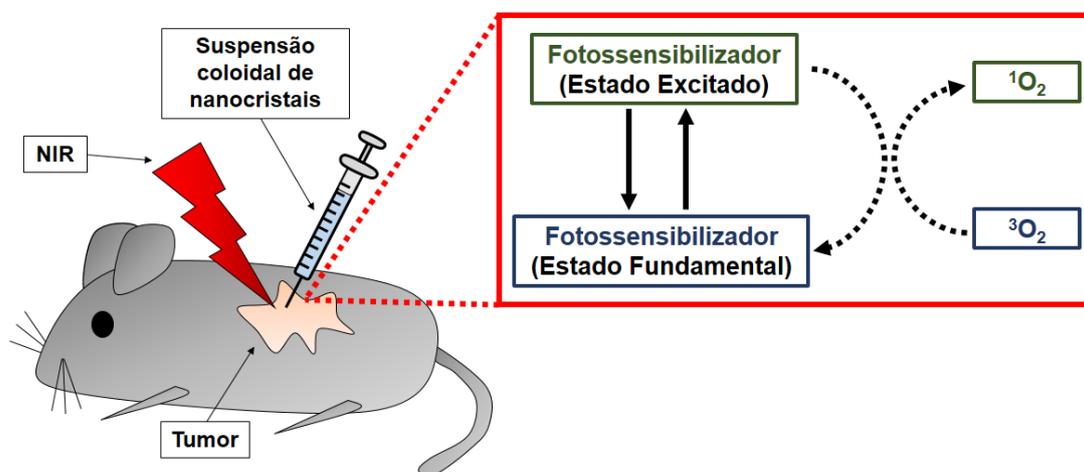
Os principais problemas apresentados por esses tratamentos são a distribuição sistêmica não-específica de agentes antitumorais, concentrações inadequadas de fármacos na região tumoral e a incapacidade de monitorar a resposta terapêutica.<sup>76</sup>

Com a finalidade de superar esses problemas e a debilitação causada nos pacientes, métodos alternativos vêm sendo pesquisados pela comunidade

científica. Dentre os métodos alternativos de tratamento de câncer, destacam-se, principalmente, aqueles baseados em terapias fotodinâmica, fototérmica e sonodinâmica.<sup>9,77,78</sup>

A terapia fotodinâmica (*Photodynamic Therapy* – PDT, do inglês) é um método que utiliza a interação entre agentes de fotossensibilização excitados em um determinado comprimento de onda e o oxigênio molecular no tecido biológico, o qual pode ser utilizado para o tratamento de câncer, lesões de pele, lesões bucais, dentre outras doenças.<sup>79</sup> A administração do fotossensibilizador pode ser realizada intravenosa ou topicamente.<sup>40</sup>

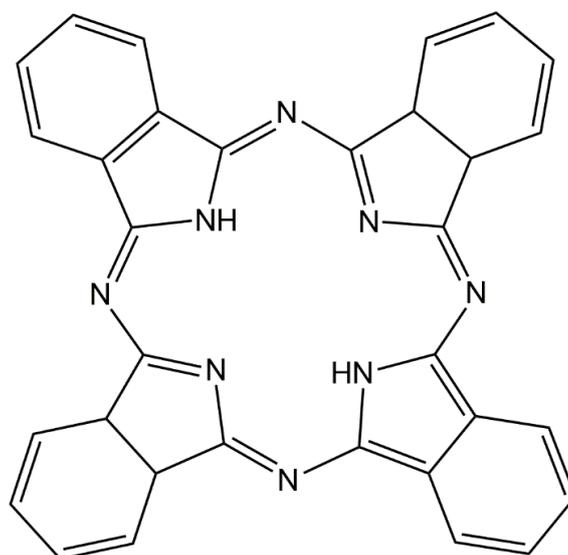
Nessa técnica, o fotossensibilizador é excitado a partir de um estado singleto fundamental para um estado singleto excitado, o qual sofre cruzamento intersistema (transição não-radioativa) para um estado tripleto e, então, reage com moléculas de  $O_2$  para produzir oxigênio singleto ( $^1O_2$ ). As espécies  $^1O_2$  são altamente tóxicas às células tumorais, sendo assim, são capazes de matá-las via apoptose ou necrose.<sup>80</sup> Uma ilustração do princípio de funcionamento da terapia fotodinâmica pode ser observada na Figura 9.



**Figura 9** – Ilustração esquemática do princípio de funcionamento da terapia fotodinâmica.

Um fotossensibilizador adequado para utilização em terapia fotodinâmica deve ter alta absorção na região entre 600 e 800 nanômetros do espectro eletromagnético, fornecendo assim, energia suficiente para excitar as moléculas de  $O_2$  e produzir espécies  $^1O_2$ .<sup>79,81</sup> Os principais fotossensibilizadores utilizados

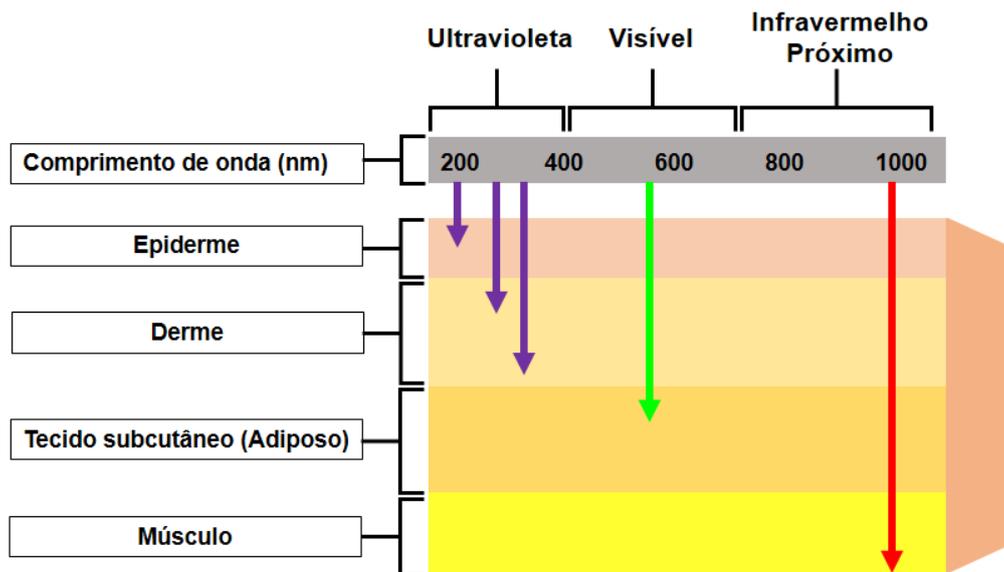
em terapia fotodinâmica são os derivados de ftalocianinas, clorinas e porfirinas.<sup>82,83</sup> A Figura 10 mostra a estrutura geral de uma ftalocianina.



**Figura 10** – Estrutura geral de uma ftalocianina.

Para que o tratamento por terapia fotodinâmica seja eficiente, alguns fatores são necessários: redução da toxicidade sistêmica, boa permeabilidade de O<sub>2</sub>, concentração adequada do fotossensibilizador na região tumoral e o tempo de incidência de radiação.<sup>84</sup>

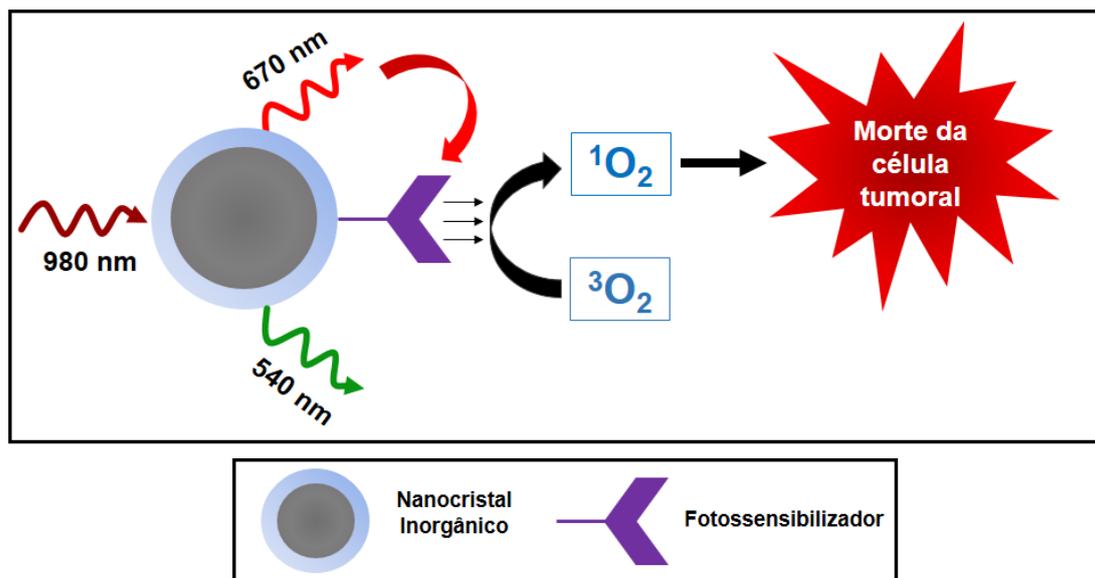
Tratamentos por terapia fotodinâmica já são realizados em casos de câncer de pele, pescoço, próstata e pulmão.<sup>40</sup> Entretanto, esses tratamentos utilizam, geralmente, a radiação visível como fonte de excitação, a qual é de baixa penetrabilidade em tecidos biológicos. Esse problema pode ser superado pela utilização do infravermelho próximo (NIR) como fonte de excitação, pois possui uma maior penetrabilidade em tecidos, conforme pode ser observado na Figura 11. Em geral, comprimentos de onda de até 630 nm penetram entre 3 e 5 mm, dependendo do tipo de tecido irradiado, enquanto comprimentos de onda maiores que 700 nm podem, conseqüentemente, penetrar tecidos mais profundos.<sup>85</sup>



**Figura 11** – Níveis de penetrabilidade de algumas radiações em tecidos biológicos (baseado nas referências [86,87]).

A utilização do NIR como fonte de excitação também pode provocar uma drástica diminuição da autofluorescência de espécies biológicas vizinhas, pois a absorbância e o espalhamento da luz são baixos na região do NIR. Outra vantagem associada a utilização do NIR como fonte de excitação é a minimização dos danos provocados ao tecido celular pela exposição à radiação, pois o NIR é uma radiação de menor energia se comparada com outras radiações convencionalmente utilizadas, tais como as radiações ultravioleta ou visível.<sup>34</sup>

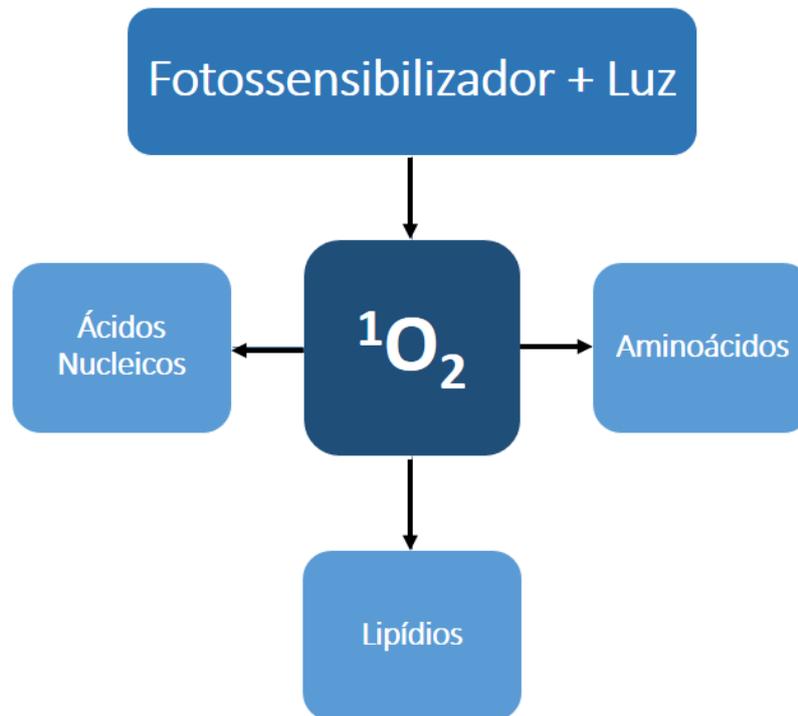
Os nanocristais inorgânicos dopados com íons lantanídeos que apresentam o processo *upconversion* podem ser utilizados juntamente com os fotossensibilizadores convencionais para a utilização de radiação NIR como fonte de excitação. Nesse caso, os nanocristais são excitados na região do NIR e emitem luz visível na região de ativação dos fotossensibilizadores, ocorrendo transferência de energia para os fotossensibilizadores e a subsequente geração de espécies  $^1O_2$ .<sup>88</sup> A Figura 12 mostra uma ilustração esquemática da utilização de nanocristais inorgânicos em terapia fotodinâmica.



**Figura 12** – Ilustração esquemática da utilização de nanocristais inorgânicos em terapia fotodinâmica.

Outro método alternativo que pode ser utilizado no tratamento de câncer é a terapia sonodinâmica. Esse método, considerado um derivado da terapia fotodinâmica, consiste na utilização de sonossensibilizadores para a geração de espécies  $^1\text{O}_2$  através da utilização de um ultrassom, provocando assim, a morte das células tumorais. Os principais sonossensibilizadores que podem ser utilizados para a geração de espécies  $^1\text{O}_2$  são o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o ácido 5-aminolevulínico ( $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3$ ). Nesse método, os nanocristais inorgânicos dopados com íons lantanídeos podem ser recobertos com sonossensibilizadores, como o  $\text{TiO}_2$ , para a geração de espécies  $^1\text{O}_2$ .<sup>9</sup>

As espécies de  $^1\text{O}_2$  geradas por ambas as terapias podem reagir rapidamente com diversos substratos biológicos, tais como aminoácidos (cisteína, histidina, tirosina, dentre outros), lipídios (colesterol e fosfolipídios insaturados), principalmente aqueles com alta densidade eletrônica devido a presença de duplas ligações, e com ácidos nucleicos, especificamente com a guanina. As espécies de  $^1\text{O}_2$  não reagem consideravelmente com carboidratos.<sup>89</sup> A Figura 13 ilustra a diversidade de interações que espécies  $^1\text{O}_2$  podem sofrer em meio biológico.



**Figura 13** – Interação de espécies de  $^1\text{O}_2$  com alguns substratos biológicos.

Os substratos específicos que as espécies de  $^1\text{O}_2$  reagirão depende, em partes, do local de produção em meio biológico. É de conhecimento dos pesquisadores que as espécies de  $^1\text{O}_2$  produzidas dentro ou próximas a mitocôndrias mostram diferentes respostas daquelas produzidas no núcleo celular. Dessa maneira, as possibilidades de respostas em relação a interação de  $^1\text{O}_2$  com substratos biológicos são inúmeras.<sup>90</sup>

### 1.5.2 – Agentes para Bioimageamento Celular

As análises de fluorescência estão entre os procedimentos mais importantes utilizados na biologia e biomedicina. Essas técnicas podem ser utilizadas tanto para a detecção de doenças quanto para a marcação de organelas e processos celulares. Os agentes de bioimageamento (ou biomarcadores) são definidos como substâncias que podem ser medidas e empregadas para fins terapêuticos ou de diagnósticos, servindo como um indicador de algum processo patológico ou fisiológico.<sup>91</sup>

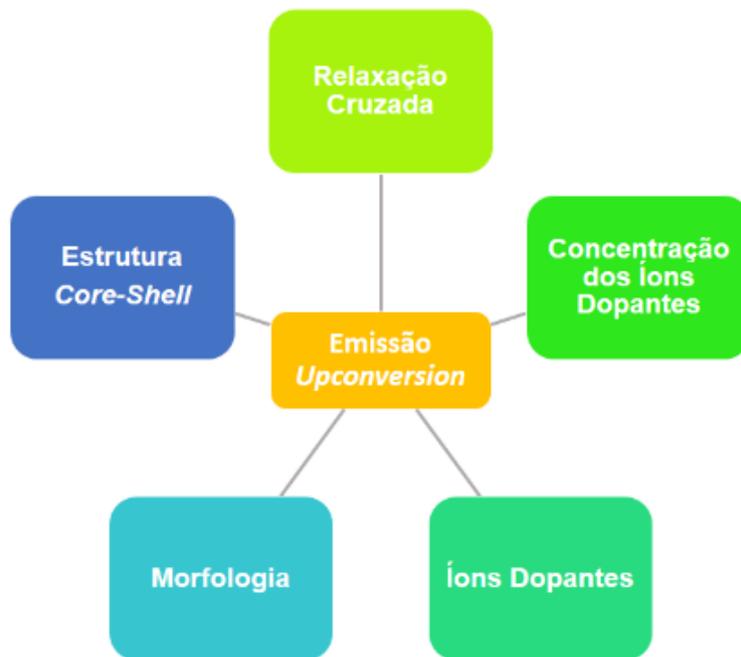
Os nanocristais inorgânicos dopados com íons lantanídeos, que emitem luz pelo processo *upconversion*, estão sendo classificados como a nova geração

de biomarcadores tanto *in vivo* quanto *in vitro*.<sup>92</sup> Esses materiais, quando comparados com biomarcadores convencionais (como corantes orgânicos), apresentam inúmeras vantagens, tais como superior tempo de vida de luminescência, deslocamento anti-Stokes largo, bandas de emissão estreitas, baixa autofluorescência (a maioria das moléculas biológicas são transparentes na região do NIR), alta fotoestabilidade, baixa fotodegradação, baixa citotoxicidade, alta penetrabilidade em tecidos e minimização de danos causados ao tecido biológico, todas associadas a utilização da radiação no infravermelho próximo como fonte de excitação dos nanocristais.<sup>10,93,94</sup> A Tabela 4 compara algumas características apresentadas por nanocristais inorgânicos e os biomarcadores convencionais.

**Tabela 4** – Comparação entre algumas características apresentadas por biomarcadores convencionais e nanocristais inorgânicos.

<b>Característica</b>	<b>Biomarcadores Convencionais</b>	<b>Nanocristais Inorgânicos</b>
Autofluorescência	Média-Alta	Baixa
Bandas de Emissão	Larga	Estreita
Citotoxicidade	Baixa	Baixa
Danos causados ao tecido	Médio-Alto	Baixo
Fotodegradação	Média-Alta	Baixa
Fotoestabilidade	Média-Baixa	Alta
Penetrabilidade em tecidos	Baixa	Alta

Outra vantagem associada ao uso de nanocristais inorgânicos como biomarcadores é a possibilidade de sintetizar biomarcadores com emissões multicoloridas pela variação de alguns fatores, tais como o tipo e a concentração dos íons dopantes, a estrutura e morfologia dos cristais, conforme pode ser observado na Figura 14. Essa característica permite o acompanhamento de múltiplos alvos de análise, como proteínas e genes, sendo assim, de extrema importância para bioanálises, diagnósticos clínicos e tratamentos terapêuticos.<sup>40,95</sup>



**Figura 14** – Algumas estratégias utilizadas para manipular o comprimento de onda de emissão *upconversion*.

# 2. Objetivos

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral deste capítulo é desenvolver cristais de NaYF<sub>4</sub> dopados com íons lantanídeos, com propriedades *upconversion* e/ou *downconversion*, para aplicações na área médica e biomédica, especificamente como agentes de terapia fotodinâmica e bioimageamento.

### 2.2 – Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Sintetizar cristais de NaYF<sub>4</sub> dopados com íons lantanídeos que emitam luz pelos processos *upconversion* ou *downconversion*.
- Otimizar o método de síntese dos cristais de NaYF<sub>4</sub>.
- Recobrir os cristais de NaYF<sub>4</sub> com sílica e com grupos amino.
- Conjuguar os nanocristais com biomoléculas.
- Caracterizar os materiais por diferentes técnicas.
- Testar e avaliar os nanocristais em sistemas de bioimageamento de células.
- Testar e avaliar os cristais sintetizados na produção de espécies de oxigênio singlete (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>).

# **3. Parte**

# **Experimental**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Síntese dos Nanocristais de $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>

Os cristais de NaYF<sub>4</sub> foram sintetizados utilizando um reator, tipo autoclave, para síntese hidrotermal com câmara de teflon de 23 mL, conforme mostrado na Figura 15.



**Figura 15** – Reator para síntese hidrotermal utilizado na obtenção de cristais de NaYF<sub>4</sub>.

Preparou-se, inicialmente, 10 mL de uma solução aquosa contendo 8,75 mmol de hidróxido de sódio (NaOH), 2,4 mmol de fluoreto de sódio (NaF) e 4,73 mmol de ácido tartárico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>). Uma segunda solução aquosa foi preparada contendo 0,46 mmol de nitrato de ítrio pentaidratado (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O), 0,11 mmol de nitrato de itérbio hexaidratado (Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e 0,01 mmol de nitrato de érbio hexaidratado (Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), dissolvidos em 1,5 mL de H<sub>2</sub>O. Em seguida, a primeira solução foi lentamente adicionada a segunda solução para precipitação dos nanocristais de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> e mantida sob agitação magnética vigorosa durante 20 minutos. Após isso, os nanocristais receberam um tratamento hidrotérmico a 200 °C durante 24 horas.

Os mesmos procedimentos experimentais foram utilizados para sintetizar nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>,  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>,  $\alpha \rightarrow \beta$ -

NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, α→β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, α→β-NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> e α→β-NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>.

### 3.2 – Síntese de β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>

A síntese dos cristais de β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> foi realizada utilizando o mesmo procedimento experimental, conforme descrito no tópico 3.1, mediante algumas modificações. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 8,75 mmol de NaOH, 2,4 mmol de NaF e 4,73 mmol de ácido tartárico, dissolvidos em 10 mL de H<sub>2</sub>O. Em seguida, preparou-se uma segunda solução contendo 1,5 mL de H<sub>2</sub>O, 46 mmol de nitrato de ítrio pentaidratado (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O) e 22 mg de nanocristais de α→β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, sintetizados conforme o tópico 3.1. Após homogeneização de ambas as soluções, a primeira solução foi lentamente adicionada a segunda solução para precipitação dos nanocristais de β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> e mantida sob agitação magnética vigorosa durante 20 minutos. Após isso, os nanocristais receberam um tratamento hidrotérmico a 200 °C durante 24 horas.

Os mesmos procedimentos experimentais foram utilizados para sintetizar cristais de β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> e β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>.

### 3.3 – Síntese de cristais de α-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>

A síntese dos nanocristais de α-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> foi realizada da mesma maneira que os nanocristais de α→β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, conforme descrito no tópico 3.1, com exceção do tratamento hidrotérmico.

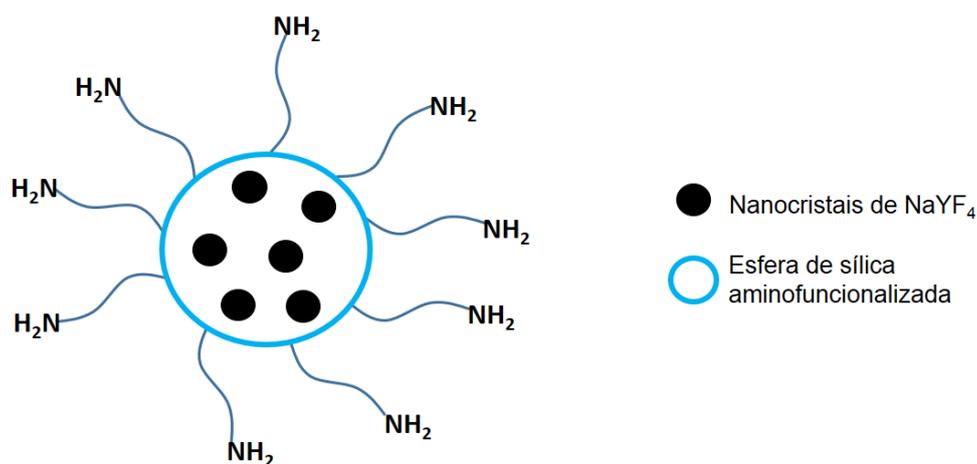
Os mesmos procedimentos experimentais foram utilizados para sintetizar nanocristais de α-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, α-NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, α-NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, α-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>.

### 3.4 – Síntese de compósitos de α→β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>

Os nanocristais α→β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> foram funcionalizados com sílica através de adaptações do método proposto por Stöber.<sup>64</sup> Inicialmente, 2,5 mg de nanocristais de NaYF<sub>4</sub> dopados com íons lantanídeos foram dispersos em 2,5

mL de H<sub>2</sub>O e mantido em banho de ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, uma solução contendo 4,3 mL de H<sub>2</sub>O, 2,9 mL de etanol e 40 µL de hidróxido de amônio foi adicionada a suspensão contendo os nanocristais e mantida sob banho de ultrassom por mais 30 minutos. Foi preparada uma terceira solução contendo 40 mg de brometo de cetiltrimetilamônio, 660 µL de H<sub>2</sub>O e 300 µL de etanol. Essa solução foi adicionada a suspensão contendo os nanocristais e novamente mantida sob banho de ultrassom por 30 minutos.

A suspensão de nanocristais foi mantida sob agitação vigorosa e adicionou-se 80 µL de tetraetilortossilicato (TEOS). Após 1 hora sob agitação, adicionou-se 20 µL de 3-aminopropiltrimetóxi-silano (APTS) e a suspensão foi mantida sob agitação vigorosa por mais 1 hora. Os materiais preparados foram lavados 3 vezes com uma solução etanólica de nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) e 3 vezes com água destilada. Esse método de síntese foi denominado “Método 01”. A Figura 16 mostra uma representação dos nanocompósitos preparados.

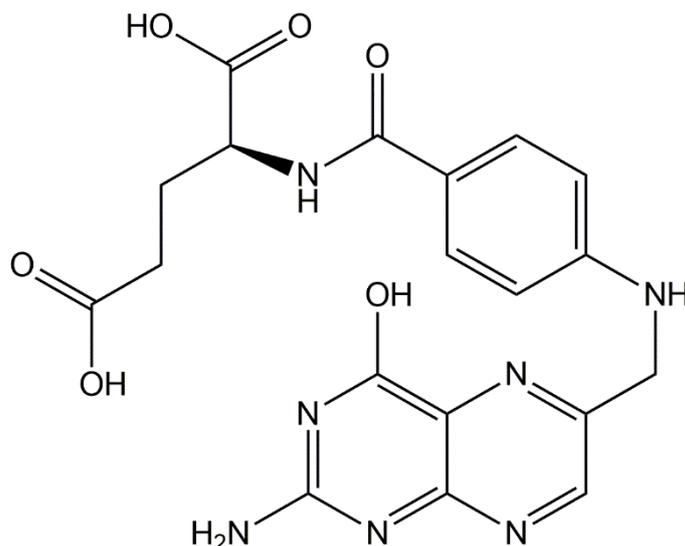


**Figura 16** – Representação esquemática dos nanocompósitos de NaYF<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.

Uma segunda rota de síntese de esferas de sílica (denominada Método 02) foi testada a partir de algumas modificações do Método 01, descrito anteriormente. No Método 02 manteve-se as mesmas condições sintéticas do Método 01, contudo, o único precursor de sílica utilizado foi o APTS. A quantidade de APTS utilizado no Método 02 foi igual a 80 µL.

### 3.5 – Bioconjugação com Ácido Fólico

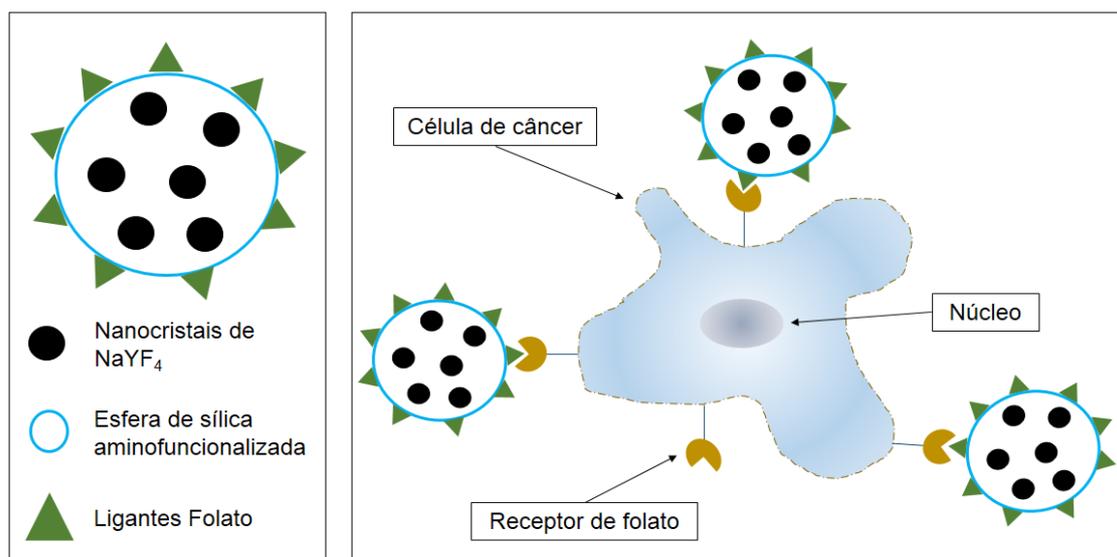
Os nanocristais recobertos com sílica aminofuncionalizada foram bioconjugados com ácido fólico ( $C_{19}H_{19}N_7O_6$ ) de acordo com o método descrito na literatura.<sup>96</sup> A Figura 17 mostra a fórmula estrutural do ácido fólico.



**Figura 17** – Fórmula estrutural do ácido fólico.

Inicialmente, foi realizado uma esterificação de ácido fólico com N-hidroxissuccinimida (AF-NHS). Preparou-se uma solução contendo 10 mL de dimetilsulfóxido, 250  $\mu$ L de dietilamina e 0,5 g de ácido fólico. Em seguida, adicionou-se 0,26 g de N-hidroxissuccinimida, 0,47 g de N,N'-diciclohexilcarbodiimida e deixou-se sob agitação magnética durante 12 horas a temperatura ambiente. Após isso, removeu-se o precipitado formado por centrifugação e o líquido sobrenadante foi armazenado a 4 °C.

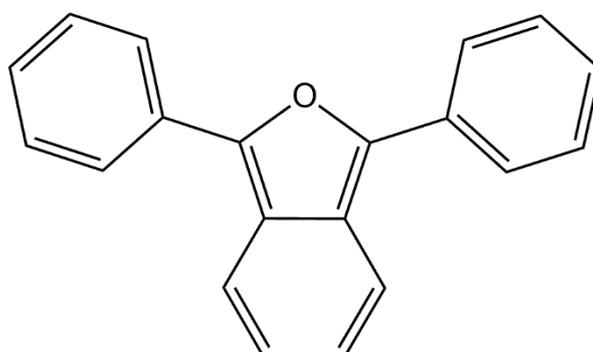
Para a realização da bioconjugação com AF-NHS, adicionou-se 0,2 mL da solução de AF-NHS na suspensão contendo os nanocompósitos de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $NaYF_4:Yb^{3+}/Er^{3+}@SiO_2-NH_2$  e ajustou-se o pH do meio para 10,5 com o auxílio de solução 1 mol/L de NaOH. A suspensão foi mantida sob agitação magnética constante durante 12 horas. Em seguida, removeu-se o sobrenadante e adicionou-se 5 mL de  $H_2O$ . A Figura 18 mostra um esquema da bioconjugação dos nanocompósitos com AF-NHS.



**Figura 18** – Representação esquemática da bioconjugação dos nanocompósitos com ácido fólico e a interação com receptores de folato em células de câncer.

### 3.5 – Determinação da Geração de Oxigênio Singlete

A determinação de espécies  $^1\text{O}_2$  produzidas foi realizada utilizando o método proposto por Luo Hai.<sup>97</sup> O reagente 1,3-difenilisbenzofurano (DPBF), mostrado na Figura 19, foi utilizado para a detecção, o qual reage irreversivelmente com espécies  $^1\text{O}_2$  formando 1,2-dibenzoilbenzeno como produto. Dessa maneira, é possível realizar a medida de espécies  $^1\text{O}_2$  produzidas por espectroscopia de fluorescência através do cálculo do pico de emissão do DPBF.



**Figura 19** – Fórmula estrutural do 1,3-difenilisbenzofurano.

Inicialmente, preparou-se uma solução etanólica de cloro-alumínio-ftalocianina de concentração igual a 0,1 mg/mL. Após isso, dispersou-se 5 mg de nanocristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  em 2 mL de solução de ftalocianina e deixou-se sob agitação constante durante 30 minutos. Em seguida, a dispersão foi submetida a centrifugação durante 30 minutos para a separação dos nanocristais e foram posteriormente dispersos em 2 mL de acetonitrila.

Adicionou-se 30  $\mu\text{L}$  de uma solução de DPBF de concentração igual 1,5 mg/mL na dispersão contendo os nanocristais e irradiou-se a dispersão com um laser com emissão em 980 nm de 400 mW de potência durante 30 minutos. Retirou-se alíquotas em intervalos de 15 minutos.

Para as medidas de espectroscopia de fluorescência, as amostras foram excitadas em 410 nm (região de excitação do DPBF), utilizando filtros de excitação e emissão de 10 nm e 1 nm, respectivamente. A velocidade de varredura utilizada foi de 300 nm/min. A banda de emissão analisada possui comprimento de onda máximo em 450 nm.

### **3.6 – Caracterização dos Materiais**

Os materiais preparados foram caracterizados por diversas técnicas, tais como microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X de pó (DRX), espectroscopia de fluorescência, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

#### *3.6.1 – Difração de Raios X de Pó*

A caracterização estrutural por difração de raios X de pó foi realizada utilizando um equipamento difratômetro da Bruker, modelo D8-Focus Discover configurado com os seguintes parâmetros: step 0,01, faixa de ângulo de 10 a 80°, radiação de 1,541 Å (40kV e 30 mA).

#### *3.6.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão*

As imagens de MET foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução da marca Jeol, modelo JEM-2100, operando em uma voltagem de 200 kV.

Para a realização das análises, as amostras foram dispersas em etanol e deixadas sob banho de ultrassom durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1 gota de cada amostra sob *grids* de cobre recobertos com uma fina camada de carbono.

### 3.6.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca Jeol, modelo JSM – 6610.

Para a realização das análises, as amostras secas foram dispostas sob *stubs* de cobre e, em seguida, foram recobertas com uma fina camada de ouro. Nessa etapa, utilizou-se um sistema para deposição de filmes de ouro da marca Denton Vacuum, modelo Desk V.

### 3.6.4 – Espectroscopia de Fluorescência

As medidas por espectroscopia de fluorescência foram realizadas utilizando dois espectrofluorímetros, um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo Lumina, e outro da marca Horiba, modelo FL3-22 iHR-320.

Os espectros de emissão *downconversion* foram realizados utilizando uma velocidade de varredura de 300 nm/min, tempo de integração de 20 ms, tempo de resposta de 0,02 s, potência da fotomultiplicadora de 700 V. As fendas de emissão e excitação utilizadas foram de 1 nm e 5 nm, respectivamente. Para os espectros de excitação, os mesmos parâmetros foram utilizados.

Os espectros de emissão *upconversion* foram realizados no mesmo equipamento, contudo, foi realizada uma pequena adaptação no equipamento para utilizar um *laser* com comprimento de onda de emissão em 980 nm como fonte de excitação.

As medidas de tempo de vida foram realizadas para os cristais com propriedades *downconversion*. Os parâmetros de análise podem ser visualizados na Tabela 5. Os dados de rendimento quântico foram obtidos

utilizando uma esfera de integração Quanta- $\Phi$  Horiba F-309 acoplada ao espectrofluorímetro Fluorolog-3 Horiba FL3-22 iHr320. Os dados da eficiência quântica foram obtidos utilizando os parâmetros de Judd-Ofelt.

**Tabela 5** – Parâmetros de análise para cálculos de tempo de vida.

<b>Amostra</b>	<b>Peak Present (counts)</b>	<b>Delay (%)</b>	<b>Range (ms)</b>	$\lambda_{ex}$ <b>(nm)</b>	$\lambda_{em}$ <b>(nm)</b>	<b>Fendas de ex/em</b>
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup>	10.000	1	88	356	540	8/10
$\alpha$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	10.000	1	44	390	615	5/5
$\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Tb <sup>3+</sup>	10.000	1	44	356	540	6/6
$\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	10.000	1	44	390	615	3/3

### 3.6.3 – Espectroscopia no Infravermelho

As medidas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um equipamento Jasco, modelo FT/IR 4100, a partir do preparo de pastilhas de KBr. As pastilhas foram preparadas

### 3.7 – Bioimageamento Celular

As análises de bioimageamento celular foram realizadas utilizando células MCF-7 (acrônimo de *Michigan Cancer Foundation-7*) vivas e fixadas. Utilizou-se um microscópio confocal, marca Zeiss, modelo LSM 510 META, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília. Todos os testes foram realizados pela equipe do Prof. José Raimundo Corrêa, do Departamento de Biologia Celular (IB/UnB).

# **4. Resultados e Discussões**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

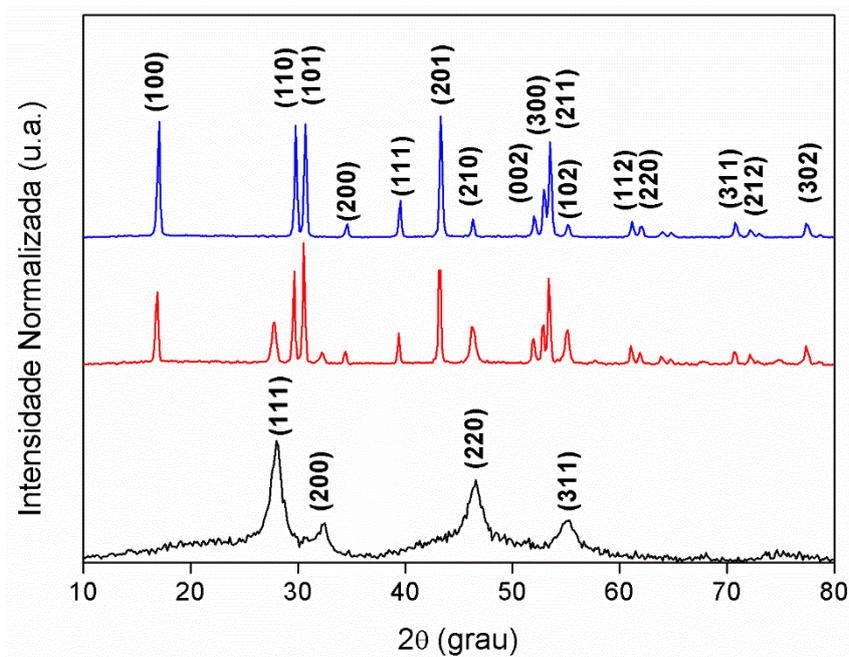
Os cristais de NaYF<sub>4</sub> dopados com diversos íons lantanídeos foram sintetizados por três métodos diferentes: 1) na ausência de tratamento hidrotérmico; 2) um tratamento hidrotérmico; 3) dois tratamentos hidrotérmicos subsequentes. Obtendo-se, em ambos os métodos, um sólido branco e cristalino.

### 4.1 – Caracterização dos nanocristais

#### 4.1.1 – Caracterização Estrutural e Morfológica

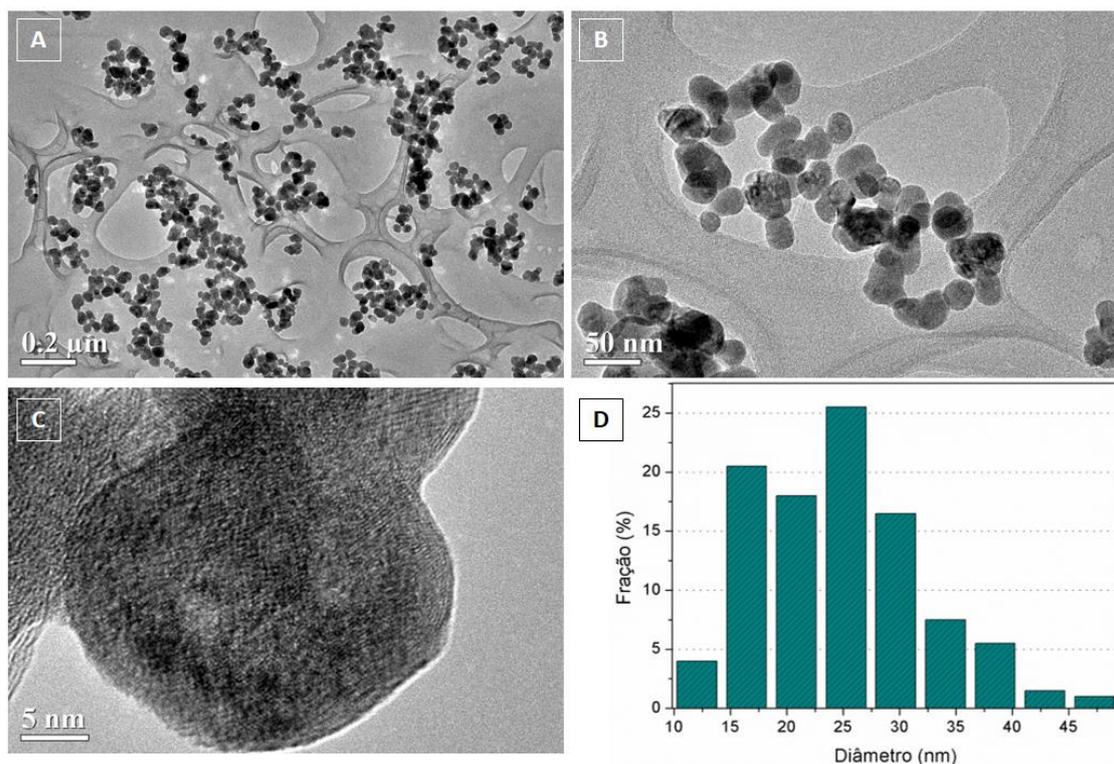
As análises de difração de raios X de pó confirmaram as fases cristalinas dos cristais de NaYF<sub>4</sub>. A síntese feita sem nenhum tratamento hidrotérmico produz cristais predominantemente na fase cúbica ( $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>), a síntese feita com apenas um tratamento hidrotérmico produz cristais na transição entre as fases cúbica e hexagonal ( $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>), enquanto aquela realizada com dois tratamentos hidrotérmicos produz cristais predominantemente na fase hexagonal ( $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>).

Os difratogramas de raios X dos cristais de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> sintetizados pelos três métodos sintéticos e representativos dos outros cristais sintetizados podem ser observados na Figura 20. É possível observar, a partir dos difratogramas, que a realização de tratamentos hidrotérmicos não somente muda a fase cristalina quanto também aumenta a cristalinidade das partículas. Os picos de difração em 28,05° (111), 32,57° (200), 46,62° (220) e 55,30° (311) correspondem aos picos característicos da fase cúbica. Os picos de difração em 17,12° (100), 29,79° (110), 30,66° (101), 39,51° (111), 43,32° (201) e 53,56° (300) são alguns dos principais picos característicos da fase hexagonal. Os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, ou seja, aqueles na transição entre as fases cúbica e hexagonal, apresentam picos de difração característicos de ambas as fases. Os difratogramas de raios X de pó de outras amostras encontram-se disponíveis nos arquivos anexados ao trabalho.



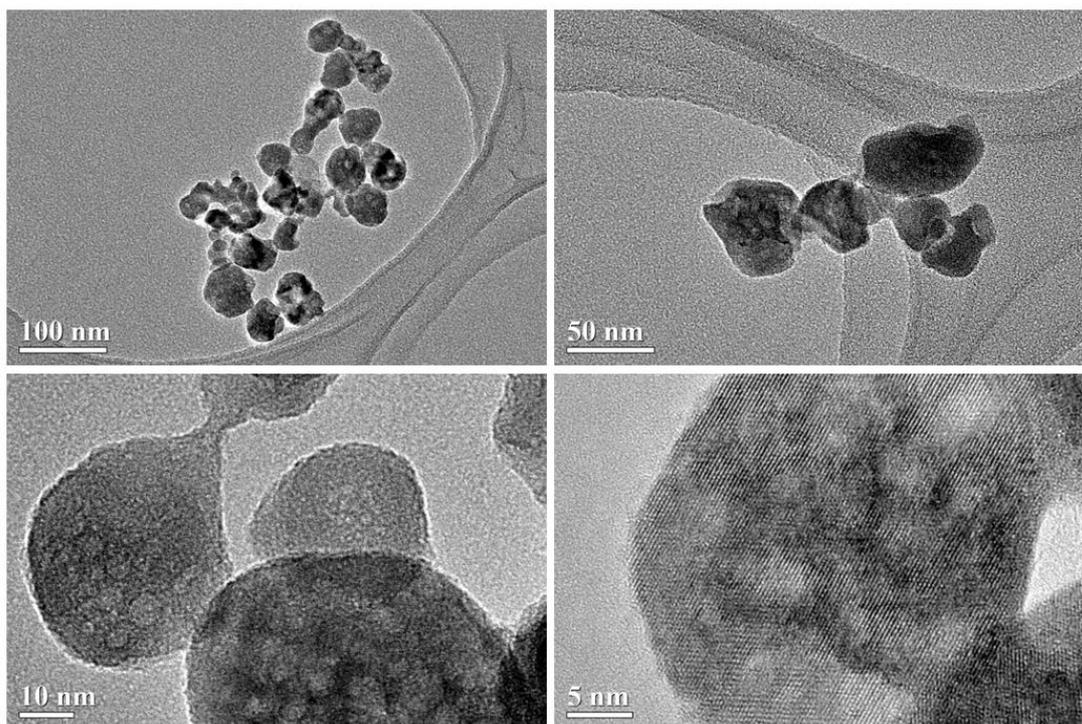
**Figura 20** – Difratogramas de raios X de pó dos cristais de (—)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, (—)  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> e (—)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>.

A caracterização estrutural e morfológica dos cristais também foi realizada pelas técnicas de MET e MEV. A Figura 21 mostra imagens de MET dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, sintetizados com apenas um tratamento hidrotérmico. É possível observar que os cristais são, em geral, monodispersos, possuem formato esférico e diâmetro médio igual a 27,1 nm, obtido a partir da contagem de 200 partículas (Fig. 21-D). Os materiais obtidos possuem diâmetro médio muito inferior a alguns métodos semelhantes reportados na literatura como, por exemplo, o trabalho reportado por Yang e colaboradores,<sup>23</sup> que obtiveram cristais com diâmetro médio de 4,6  $\mu$ m. Baseando-se nesse fato é possível afirmar que o método de síntese utilizado neste trabalho é mais eficiente no controle da morfologia e do diâmetro médio dos cristais de NaYF<sub>4</sub>.



**Figura 21** – (A-C) Imagens de MET em diferentes magnificações dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . (D) Distribuição do diâmetro das partículas.

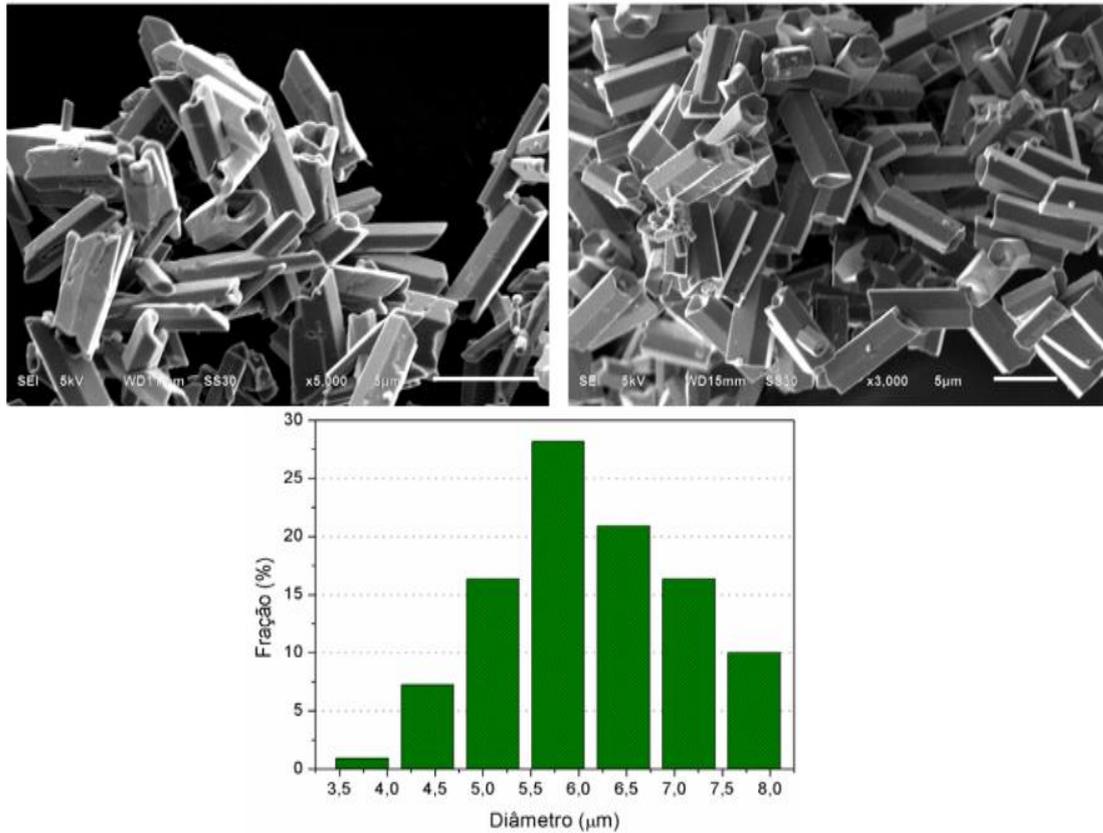
Os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  também foram analisados pela técnica de MET, conforme pode ser observado na Figura 22. Em geral, os cristais apresentam-se monodispersos e com diâmetro médio de aproximadamente 30 nm. As imagens de MET dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  e  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  são imagens representativas dos outros cristais sintetizados com o mesmo procedimento sintético. As imagens de MET de outras amostras encontram-se disponíveis nos arquivos anexados ao trabalho.



**Figura 22** – Imagens de MET em diferentes magnificações dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , sintetizados com apenas um tratamento hidrotérmico.

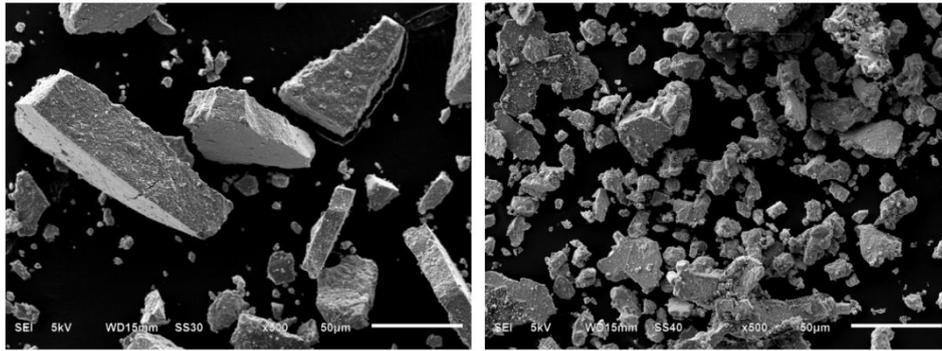
A técnica de MEV também foi utilizada para caracterizar os cristais sintetizados. Essa técnica é mais eficiente para caracterizar materiais com diâmetro médio superior a 500 nm. Dessa maneira, a caracterização dos cristais na fase hexagonal foi mais eficiente.

A Figura 23 mostra as imagens de MEV dos cristais de  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ . É possível observar que, após os dois tratamentos hidrotérmicos, os cristais, além de sofrerem a transformação da fase cúbica para a fase hexagonal, também passaram da escala nanométrica para a escala micrométrica. Os cristais de  $\beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  possuem a morfologia de microtubos hexagonais com diâmetro médio de 6,4  $\mu\text{m}$  e largura de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ .



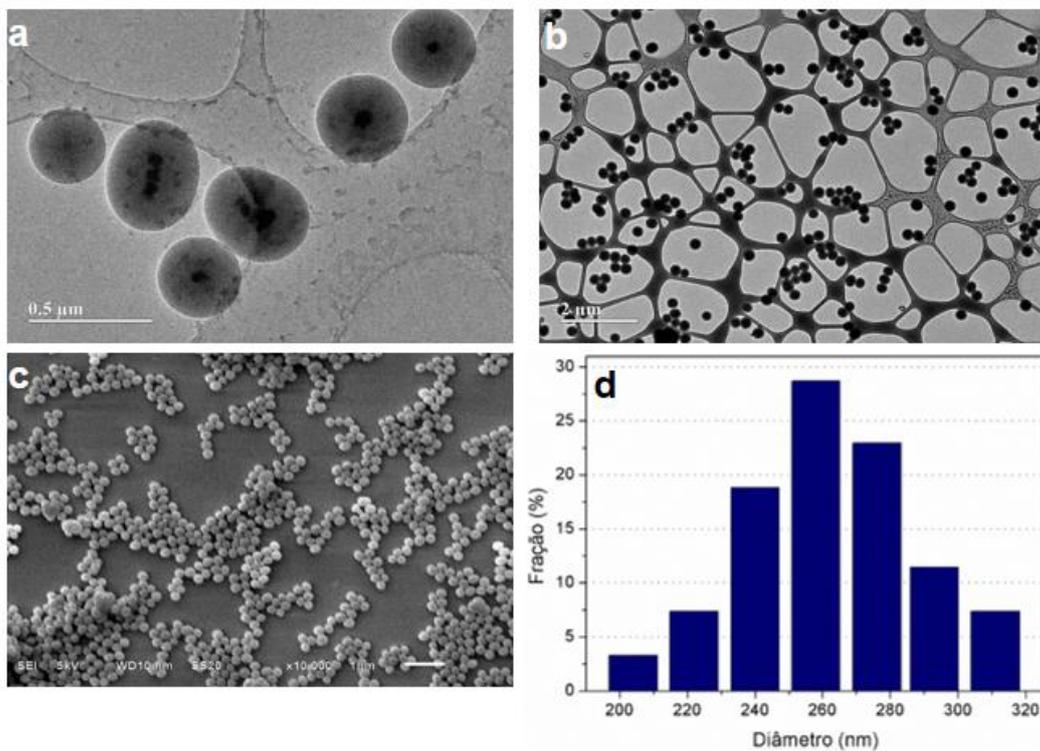
**Figura 23** - Imagens de MEV dos microcristais de  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ , sintetizados com dois tratamentos hidrotérmicos.

As imagens de MEV dos cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  e dos cristais de  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  podem ser visualizadas na Figura 24. Nota-se que devido ao baixo diâmetro médio dos cristais é possível observar somente grandes aglomerados, não sendo possível realizar a caracterização morfológica, conforme visto nas imagens de MEV dos cristais de  $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  ou nas imagens de MET observadas anteriormente.



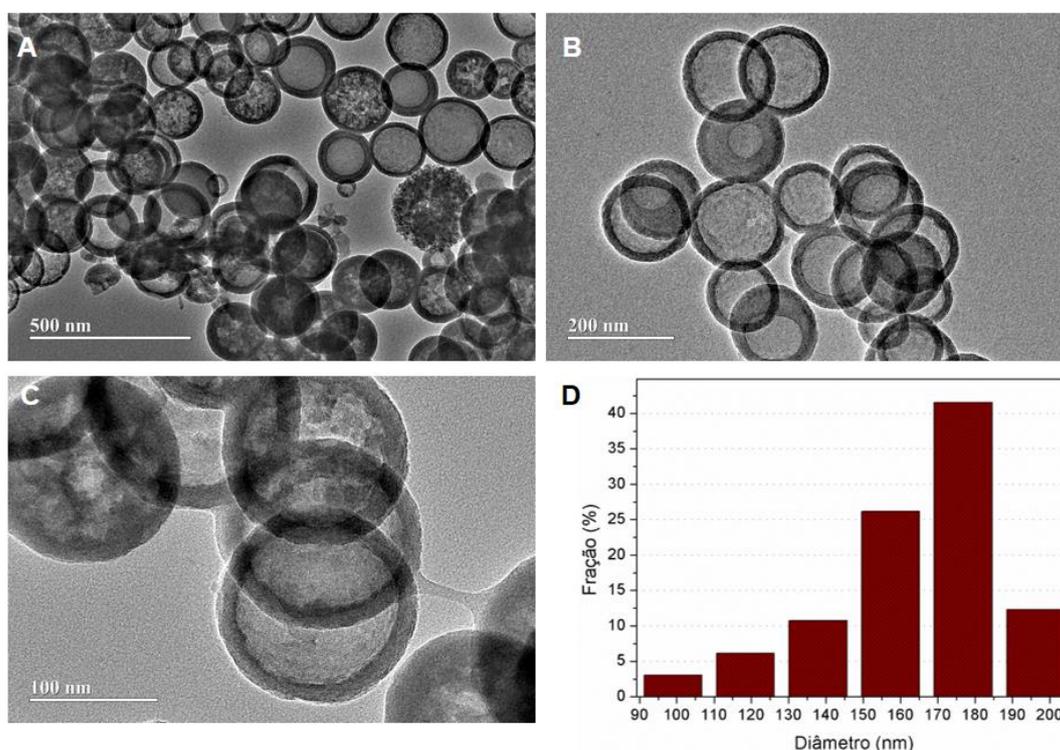
**Figura 24** – Imagens de MEV dos nanocristais de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> (imagem da esquerda) e dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> (imagem da direita).

Com o objetivo principal de aumentar a estabilidade e biocompatibilidade, os cristais foram funcionalizados com esferas de sílica (SiO<sub>2</sub>) e sílica aminofuncionalizada (SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>). A Figura 25 mostra as imagens de MET e MEV dos compósitos de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> sintetizadas pelo Método 01. É possível observar que as esferas são altamente monodispersas e que os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> foram eficientemente recobertos pelas esferas de sílica. O diâmetro médio das esferas de sílica é de aproximadamente 262 nm.



**Figura 25** – Imagens de MET (a-b) e MEV (c) dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>. (e) Distribuição do tamanho médio dos compósitos.

A Figura 26 mostra as imagens de MET dos compósitos de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> sintetizados pelo Método 02. Os compósitos apresentaram um tamanho médio de 174,3 nm, conforme pode ser observado pelo gráfico da distribuição do tamanho médio (Fig. 26.D). Assim, a síntese de esferas de sílica pelo Método 02 produz partículas com diâmetro médio inferior às partículas sintetizadas pelo Método 01. Nesta amostra, utilizou-se, também, a técnica de EDS para caracterizar a superfície dos compósitos (o espectro de EDS encontra-se disponível nos arquivos anexos ao trabalho). Observa-se que foi possível detectar a presença de átomos de silício e oxigênio, provenientes das esferas de sílica, além dos átomos de ítrio, flúor, itérbio e hólmio, oriundos dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>.

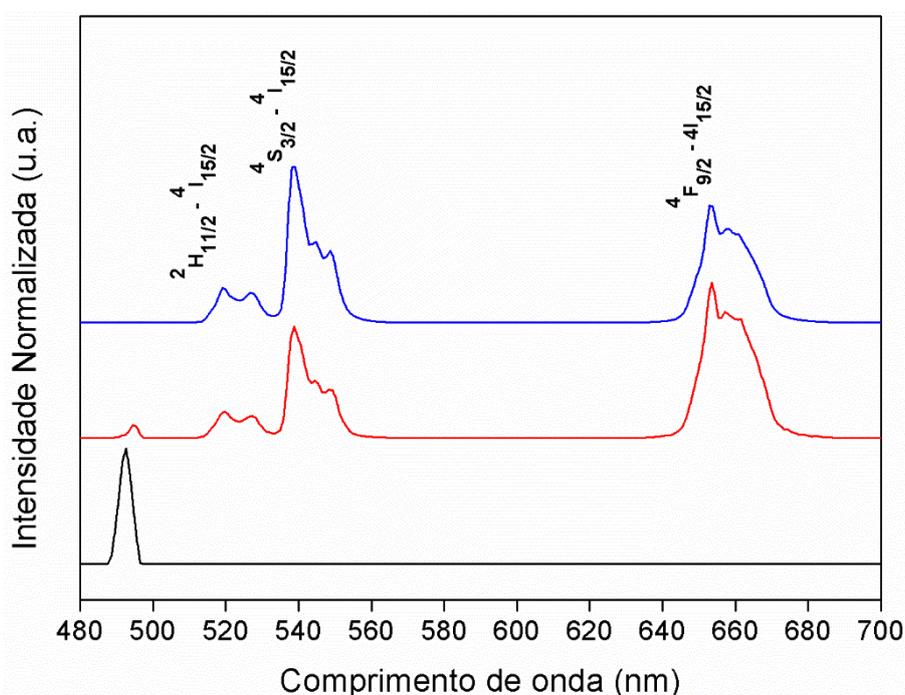


**Figura 26** – Imagens de MET (A, B e C) dos compósitos de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> sintetizados pelo Método 02. (D) Distribuição do tamanho médio dos compósitos.

#### 4.1.2 – Medidas de Fluorescência pelo Processo Upconversion

Com o objetivo principal de obter cristais que emitem luz pelo processo *upconversion*, diversos dopantes foram testados, tais como Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Gd<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>.

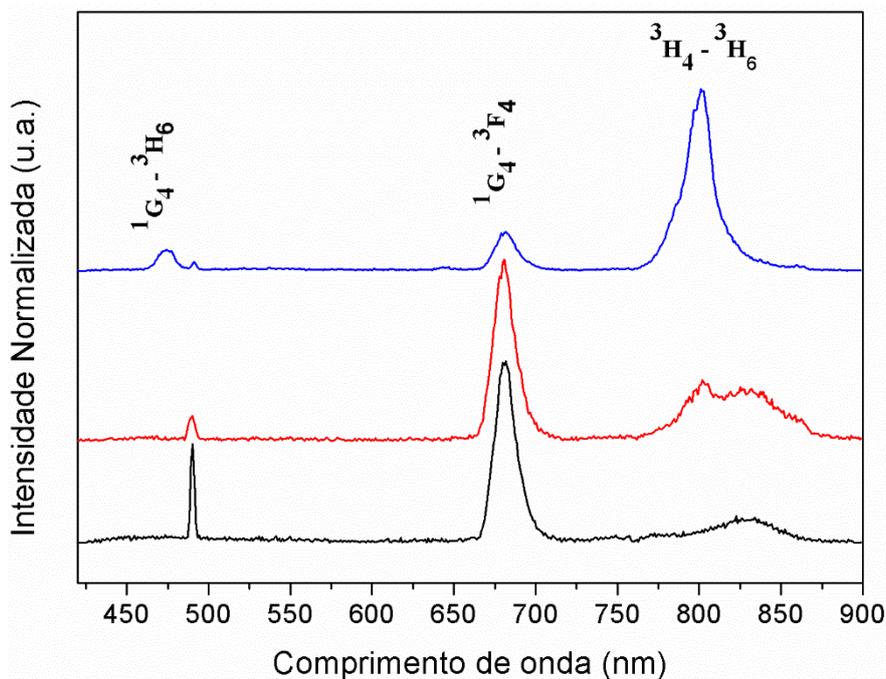
A Figura 27 mostra os espectros de emissão *upconversion* dos cristais de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> sintetizados pelos três métodos sintéticos, excitados com um *laser* com comprimento de onda de excitação igual a 980 nm. Observa-se que as bandas na região do verde do espectro eletromagnético com intensidades máximas em 520 e 539 nm correspondem às transições <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2 e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2 dos íons Er<sup>3+</sup>, respectivamente. A banda na região do vermelho com intensidade máxima em 653 nm corresponde à transição <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>4</sup>I<sub>15/2 dos íons Er<sup>3+</sup>. É possível observar também que os cristais α-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, não apresentaram nenhuma banda de emissão *upconversion*. O pico presente em 490 nm corresponde ao espalhamento de luz gerado pelo *laser*.</sub></sub></sub>



**Figura 27** – Espectros de emissão *upconversion* dos cristais de (—) α-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, (—) α→β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> e (—) β-NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>. (λ<sub>ex</sub> = 980 nm).

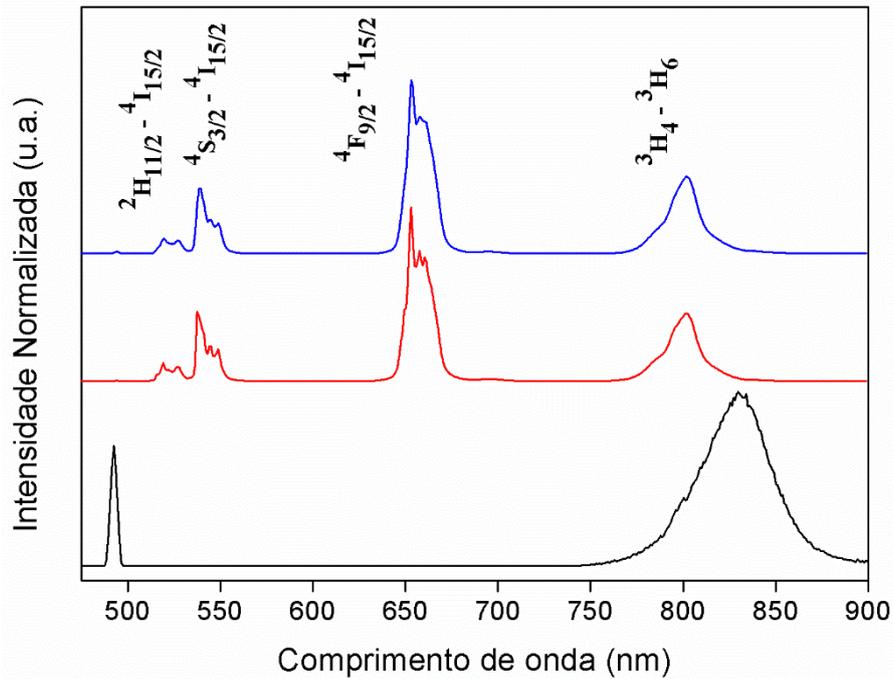
Os espectros de emissão *upconversion* dos cristais de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>, sintetizados pelos três métodos sintéticos, podem ser observados na Figura 28. Observa-se que a banda na região do azul do espectro eletromagnético com intensidade máxima em 474 nm corresponde à transição <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>. A banda na região do vermelho com intensidade máxima em 680 nm corresponde à transição <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub>. A emissão na região do infravermelho próximo em, aproximadamente, 800 nm corresponde à transição <sup>3</sup>H<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub>. Essas

transições, em ambas as regiões do espectro eletromagnético, correspondem às emissões dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ . O pico presente em 490 nm corresponde ao espalhamento de luz gerado pelo *laser*.



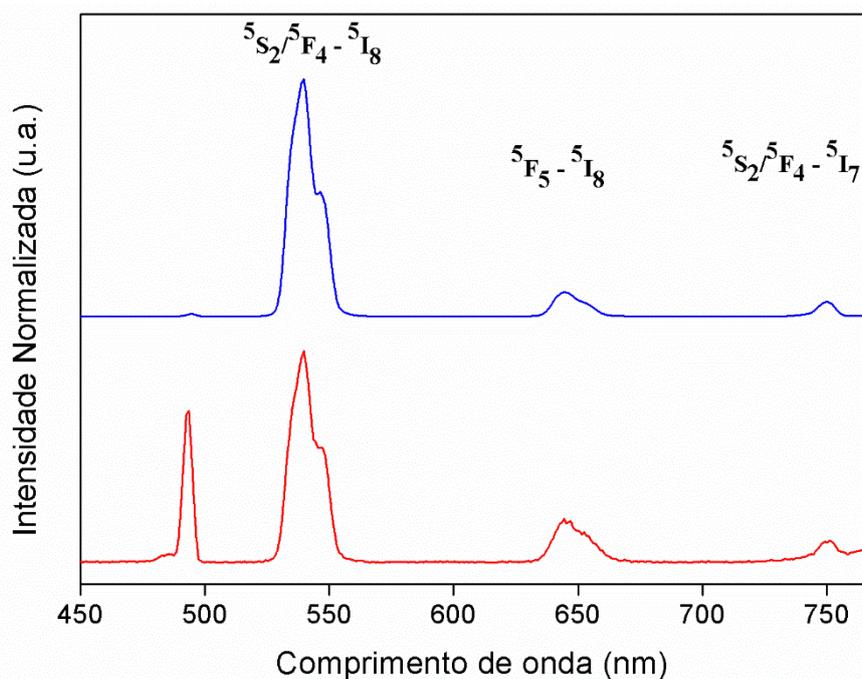
**Figura 28** – Espectros de emissão *upconversion* dos cristais de (—)  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ , (—)  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  e (—)  $\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . ( $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$ ).

A Figura 29 mostra os espectros de emissão *upconversion* dos cristais de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ . É possível observar que as bandas na região do verde do espectro eletromagnético com intensidades máximas em 520 e 536 nm correspondem às transições  $^2\text{H}_{11/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . A banda na região do vermelho com intensidade máxima em 654 nm corresponde à transição  $^4\text{F}_{9/2}\rightarrow^4\text{I}_{15/2}$  dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . O pico presente em 490 nm corresponde ao espalhamento de luz gerado pelo *laser*.



**Figura 29** – Espectros de emissão *upconversion* dos cristais de (—)  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, (—)  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> e (—)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>. ( $\lambda_{exc} = 980$  nm).

Os espectros de emissão *upconversion* dos cristais de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> podem ser observados na Figura 30. A banda na região do verde com intensidade máxima em 540 nm corresponde à transição  $^5S_2/^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ . As bandas na região do vermelho com intensidades máximas em 645 e 750 nm correspondem às transições  $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$  e  $^5S_2/^5F_4 \rightarrow ^5I_7$ . Ambas as transições observadas correspondem às emissões dos íons Ho<sup>3+</sup>.<sup>98</sup> O pico presente em 490 nm corresponde ao espalhamento de luz gerado pelo *laser*.

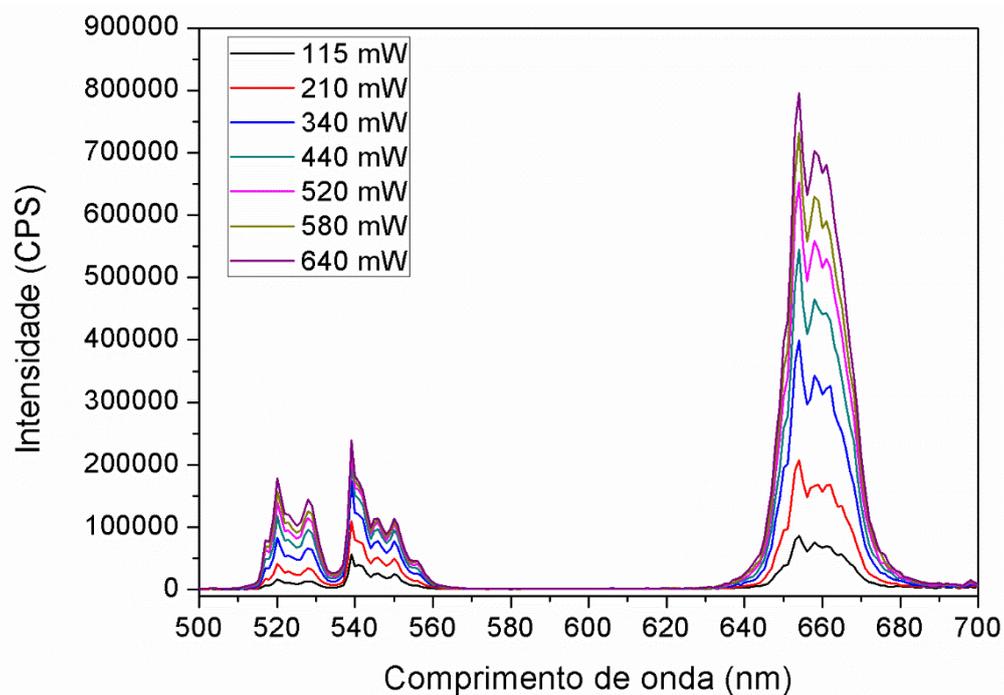


**Figura 30** – Espectros de emissão *upconversion* dos (—) cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> e (—) dos cristais de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>. ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ).

#### 4.1.3 – Mecanismo de Emissão *Upconversion*

Com o objetivo de investigar o mecanismo de emissão *upconversion*, a dependência entre a potência do *laser* de excitação ( $\lambda_{\text{ex}} = 980 \text{ nm}$ ) e a emissão *upconversion* foi medida.

Os espectros de emissão *upconversion* dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> excitados com *laser* com potências iguais a 115, 210, 340, 440, 520, 580 e 640 mW podem ser visualizados na Figura 31. Observa-se que a intensidade de emissão *upconversion* é diretamente proporcional a potência do *laser*. Os espectros de emissão de outras amostras também podem ser visualizados nos anexos do trabalho.



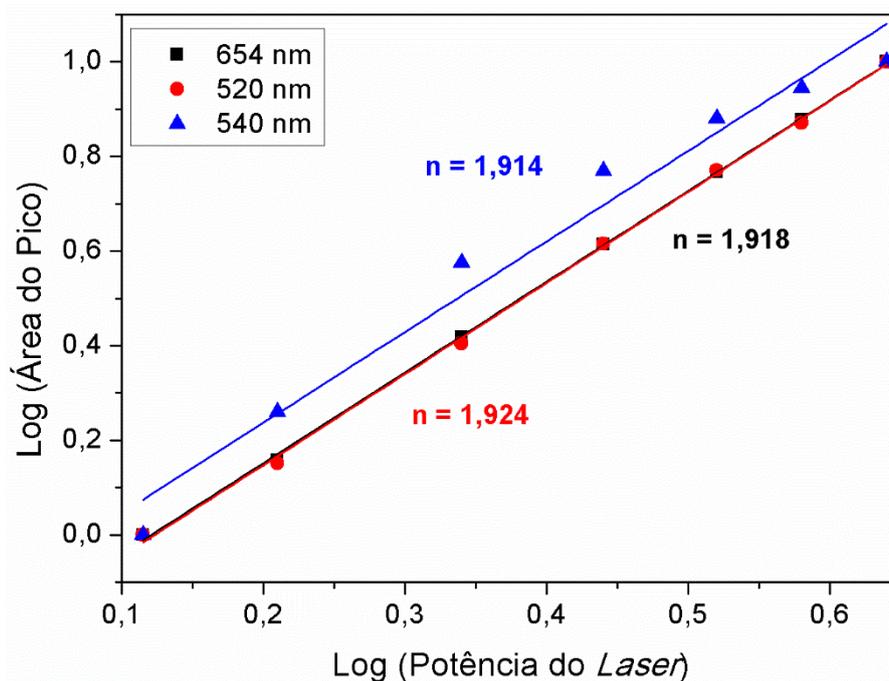
**Figura 31** – Espectros de emissão *upconversion* dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> mostrando a dependência entre a potência do *laser* e a intensidade de emissão *upconversion* ( $\lambda_{\text{ex}} = 980$  nm).

A intensidade ou área do pico da emissão *upconversion* ( $I_{\text{UC}}$ ) é diretamente proporcional a potência da fonte de excitação infravermelha ( $I_{\text{IR}}$ ), assim:

$$(I_{\text{UC}}) \propto (I_{\text{IR}})^n$$

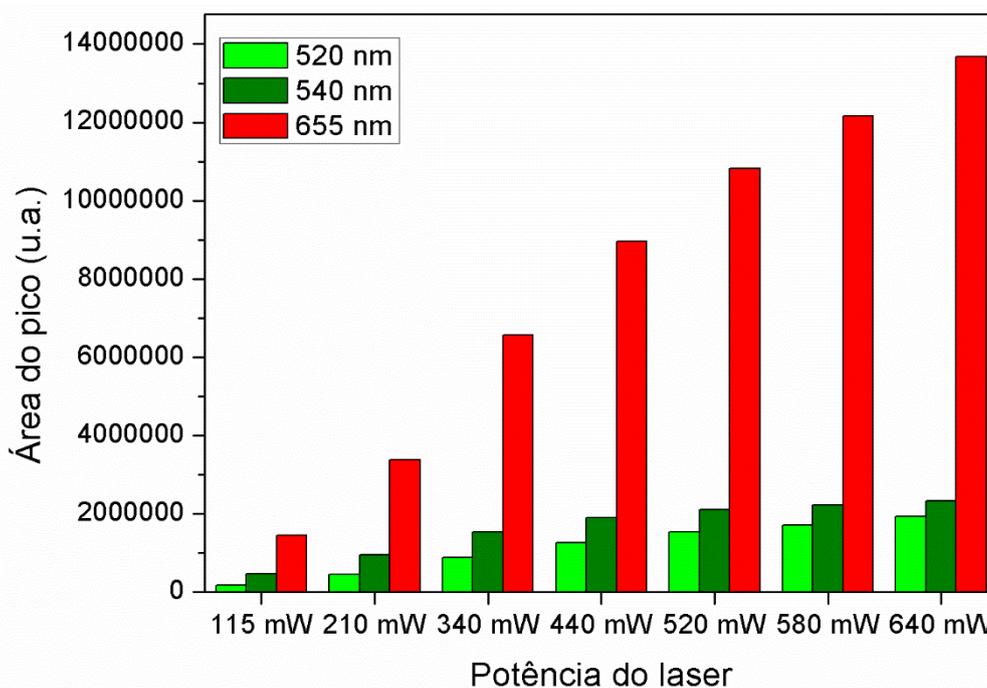
Onde  $n$  é a razão entre o número de fótons absorvidos pelo número de fótons emitidos, o qual pode ser encontrado a partir do valor da inclinação (*slope*) da reta obtida a partir do logaritmo de  $I_{\text{UC}}$  pelo logaritmo  $I_{\text{IR}}$ . A dependência entre a área de cada pico de emissão *upconversion* (520, 540 e 654 nm) dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> e a potência do *laser* pode ser observada na Figura 32. A emissão em 520 nm, correspondente à transição  $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , possui inclinação igual a 1,924. A emissão em 540 nm, correspondente à transição  $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , possui inclinação igual a 1,914. A emissão em 655 nm, correspondente à transição  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ , possui inclinação igual a 1,918. Os três valores obtidos da inclinação sugerem que houve a absorção de dois fótons para cada uma das

emissões *upconversion* dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>. Esse resultado está de acordo com os resultados encontrados na literatura.<sup>99,36</sup>



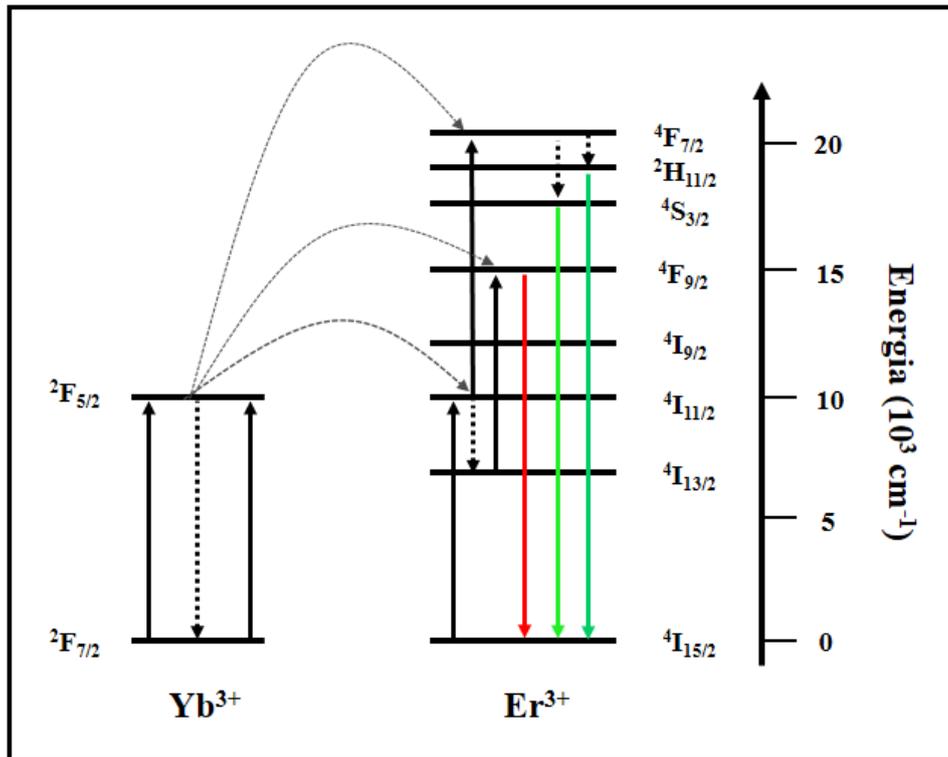
**Figura 32** – Relação entre a potência do laser (980 nm) e as áreas das bandas de emissão do  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>.

A Figura 33 mostra a dependência das áreas das emissões nas regiões do verde e do vermelho (520, 540 e 655 nm) dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> com a potência do *laser* (980 nm). É possível observar que as áreas das emissões aumentam nitidamente com o aumento da potência do *laser*, principalmente a emissão na região do vermelho, em 655 nm. As emissões na região do verde sofrem aumentos mais discretos a partir de uma potência de *laser* igual a 520 mW.



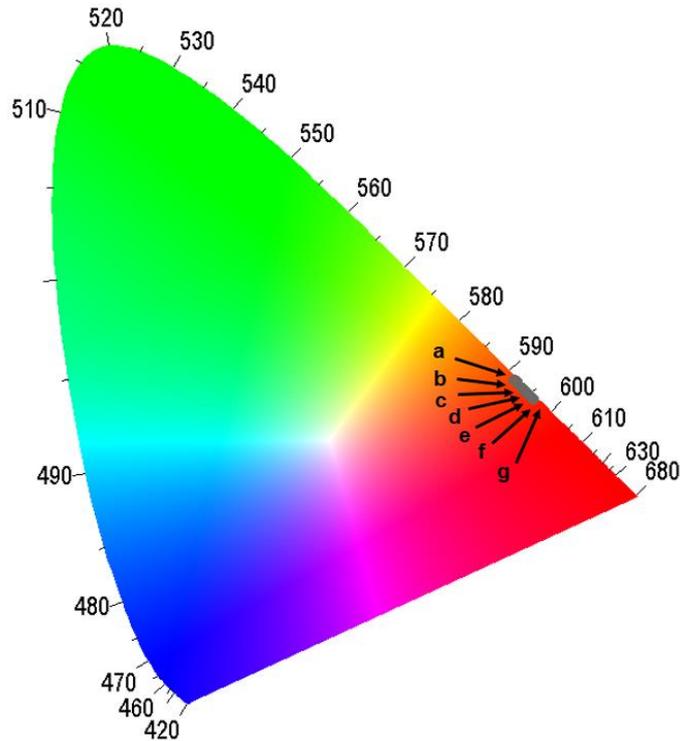
**Figura 33** – Dependência das emissões dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> com o aumento da potência do *laser* ( $\lambda_{ex} = 980$  nm).

O mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> pode ser observado na Figura 34. É possível notar que, de acordo com os dados apresentados anteriormente, para as emissões em 520, 540 e 654 nm, é necessário um processo de dois fótons para popular os níveis <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> e <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>. Inicialmente, os elétrons do estado fundamental são excitados ao estado intermediário <sup>4</sup>I<sub>11/2</sub> do íon Er<sup>3+</sup> e, em seguida, excitados ao estado <sup>4</sup>F<sub>7/2</sub> a partir da transferência de energia do estado excitado <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> do íon Yb<sup>3+</sup>. Esses elétrons excitados sofrem decaimento não-radioativo aos estados excitados <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> e <sup>4</sup>S<sub>3/2</sub> do íon Er<sup>3+</sup> que, por sua vez, emitem luz na região do verde do espectro eletromagnético ao retornarem ao estado fundamental. Os elétrons excitados também podem popular o estado excitado <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub> e, conseqüentemente, sofrer decaimento radiativo ao estado fundamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> do íon Er<sup>3+</sup>, emitindo luz na região do vermelho do espectro eletromagnético. Os processos de emissão *upconversion* ocorrem pelo mecanismo de absorção no estado excitado (ESA) e/ou por conversão ascendente por transferência de energia (ETU).<sup>36,100</sup> Os mecanismos de transferência de energia proposto para os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>,  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> e  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> podem ser visualizados nos arquivos em anexo.



**Figura 34** – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .

O diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  a partir da variação da potência do *laser* pode ser observado na Figura 35. Observa-se que conforme a potência do *laser* vai aumentando, a cor vermelha sofre leves deslocamentos. A caracterização da cor vermelha pode ser feita a partir das seguintes coordenadas no diagrama de cromaticidade CIE 1931: (x: 0,580; y: 0410), (x: 0,582; y: 0407), (x: 0,590; y: 0,399), (x: 0,593; y: 396), (x: 0,597; y: 0,392), (x: 0,600; y: 0,389); (x: 0,603; y: 0,386), correspondentes às potências iguais a 115, 210, 340, 440, 520, 580 e 640 mW, respectivamente. Os diagramas de cromaticidade CIE 1931 dos cristais  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  (deslocamento para região do azul),  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  (deslocamento para região do vermelho) e  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$  (deslocamento para região do vermelho) podem ser visualizados nos arquivos em anexo.



**Figura 35** – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser: (a) 115 mW; (b) 210 mW; (c) 340 mW; (d) 440 mW; (e) 520 mW; (f) 580 mW; (g) 640 mW.

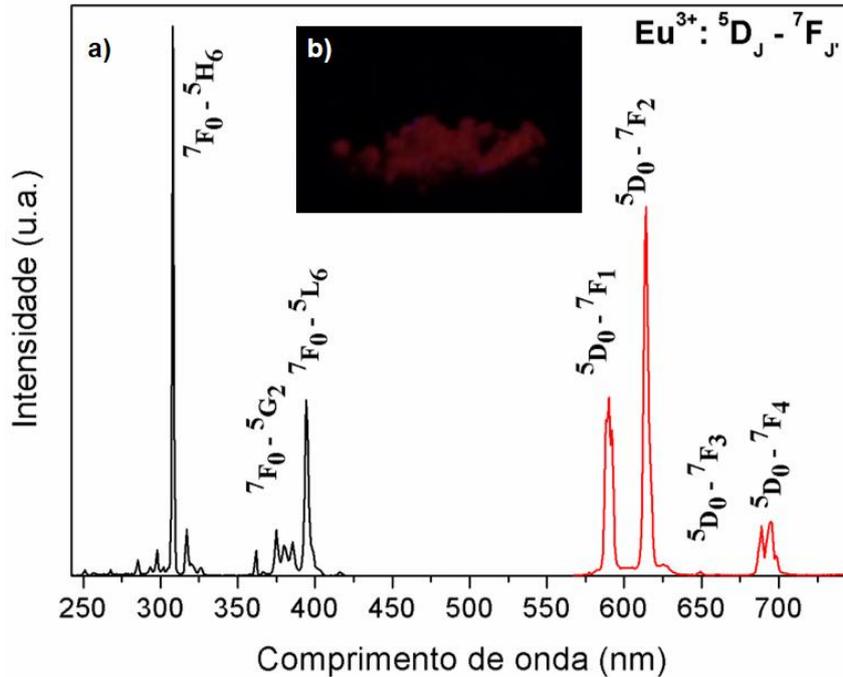
Os mecanismos de emissão *upconversion* dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> e dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> também foram investigados. As principais emissões observadas em ambas as amostras ocorrem a partir da absorção de dois fótons, de maneira semelhante ao processo observado pelos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>. Os espectros de emissão *upconversion* e a dependência entre a área de cada emissão e a potência do laser podem ser observados nos arquivos anexados ao trabalho.

#### 4.1.4 – Medidas de Fluorescência pelo Processo Downconversion

Com o objetivo principal de obter cristais que emitem luz pelo processo *downconversion*, a matriz de NaYF<sub>4</sub> também foi dopada com os íons Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup>.

A Figura 36 mostra os espectros de excitação e emissão *downconversion* dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> e a respectiva imagem da luminescência dos nanocristais sob radiação UV. No espectro de excitação é possível observar as bandas correspondentes às transições <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>H<sub>6</sub> (310 nm), <sup>7</sup>F<sub>0</sub>→<sup>5</sup>G<sub>2</sub> (380 nm)

e  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (395 nm) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na configuração  $4f^6$ . No espectro de emissão é possível observar as bandas correspondentes às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (590 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (614 nm),  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (650 nm) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (693 nm) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>101</sup>

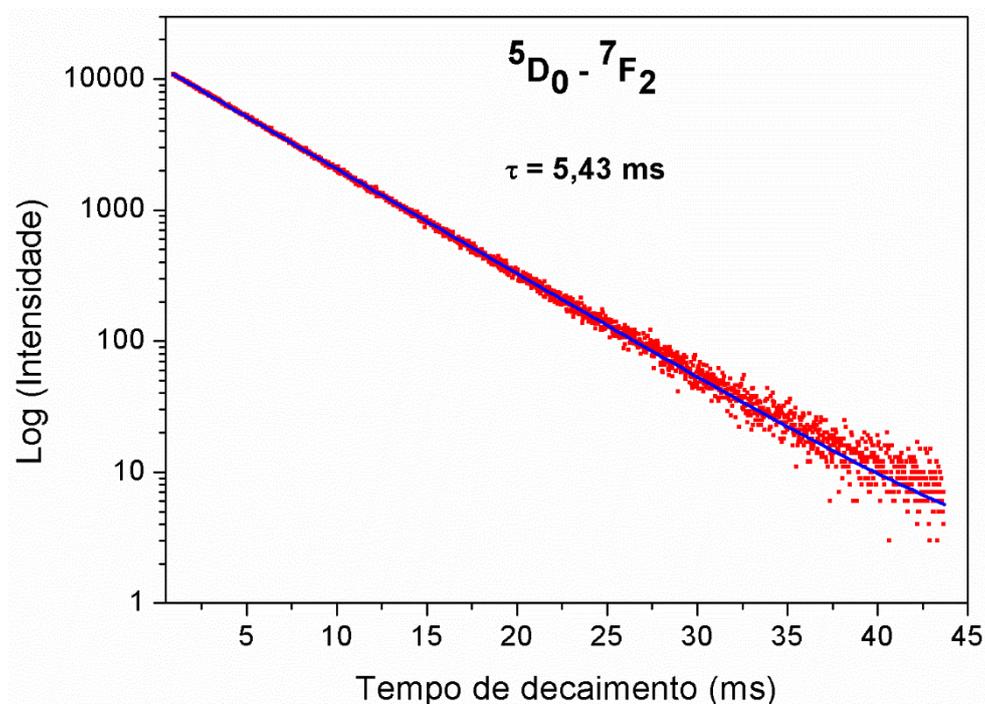


**Figura 36** – (a) Espectros de excitação (—) e emissão *downconversion* (—) dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ). (b) Fotografia dos nanocristais excitados com uma lâmpada UV ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

A curva de decaimento da luminescência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  pode ser observada na Figura 37. O tempo de vida obtido foi igual a 5,43 ms para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . A curva de decaimento da luminescência dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos cristais de  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  pode ser observada nos arquivos anexos ao trabalho. Essa amostra apresentou três tempos de vida distintos (2,003, 5,053 e 0,867 ms) devido ao fato dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  estarem em ambientes com simetrias diferentes. O tempo de vida médio ( $\langle \tau \rangle$ ) para essa amostra foi calculado pela equação abaixo<sup>102</sup>

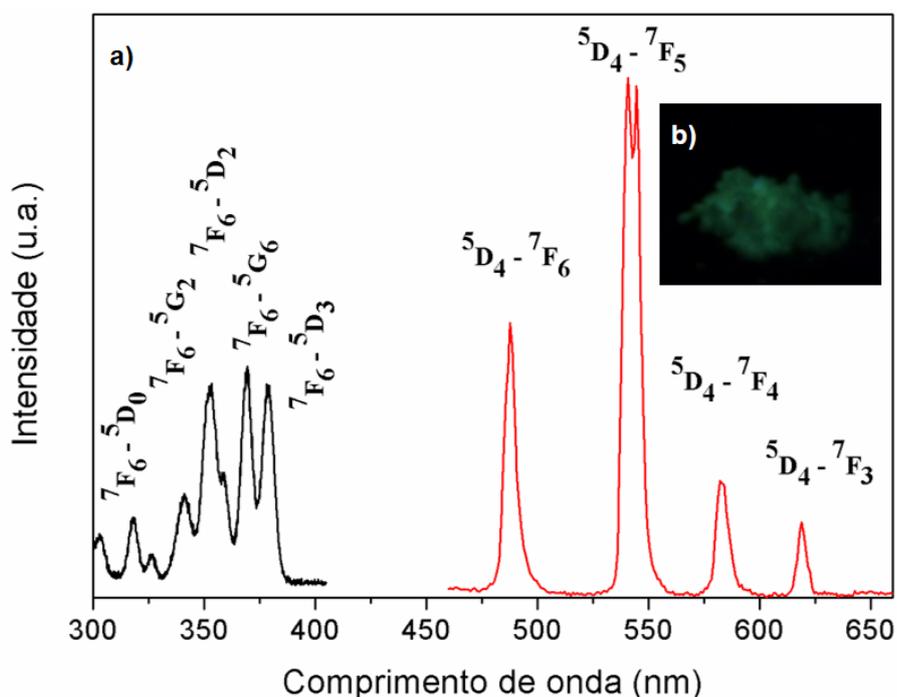
$$\langle \tau \rangle = \frac{\int_{t_0}^{\infty} I(t) \cdot dt}{\int_{t_0}^{\infty} I_0 \cdot dt}$$

onde  $I$  é intensidade de fotoluminescência e  $t$  é o tempo. O tempo de vida médio calculado foi igual a 4,259 ms. Os tempos de vida medidos para as duas amostras estão em concordância com os valores reportados na literatura.<sup>101</sup>



**Figura 37** – Curva de decaimento da transição  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

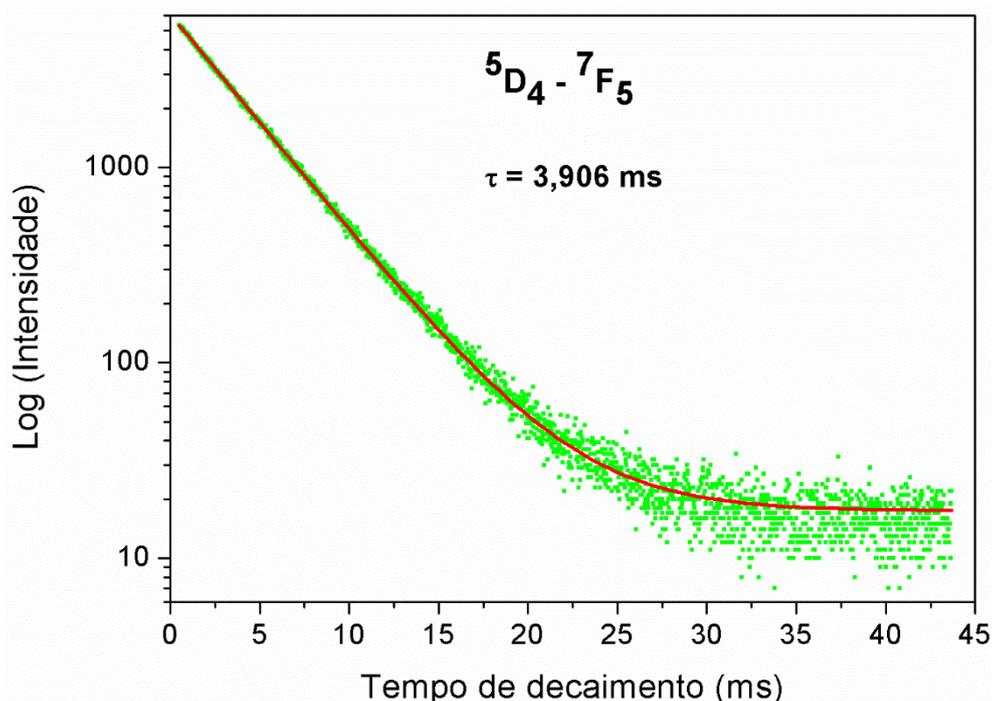
A Figura 38 mostra os espectros de excitação e emissão *downconversion* dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> e a respectiva imagem da luminescência dos nanocristais sob radiação UV. No espectro de excitação é possível observar as bandas correspondentes às transições  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_0$  (318 nm),  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_2$  (340 nm),  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$  (353 nm),  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$  (368 nm) e  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$  (378 nm) dos íons Tb<sup>3+</sup>. No espectro de emissão é possível observar as bandas correspondentes às transições  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$  (488 nm),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  (542 nm),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$  (583 nm),  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$  (619 nm) dos íons Tb<sup>3+</sup>.<sup>103</sup>



**Figura 38** – (a) Espectros de excitação (—) e emissão *downconversion* (—) dos nanocristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ ). (b) Fotografia dos nanocristais excitados com uma lâmpada UV ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

A curva de decaimento da luminescência dos íons Tb<sup>3+</sup> nos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> pode ser observada na Figura 39. O tempo de vida obtido foi igual a 3,906 ms para a transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  dos íons Tb<sup>3+</sup>. A curva de decaimento da luminescência dos íons Tb<sup>3+</sup> nos cristais de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> pode ser observada nos arquivos anexos ao trabalho. O tempo de vida obtido para essa amostra foi igual a 2,994 ms. Os valores medidos de tempo de vida estão de acordo com os valores reportados na literatura.<sup>104</sup>

Os espectros de excitação e emissão e as curvas de decaimento dos cristais de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> e  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> encontram-se disponíveis nos arquivos anexados ao trabalho.



**Figura 39** – Curva de decaimento da transição  $^5D_4 - ^7F_5$  dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>.

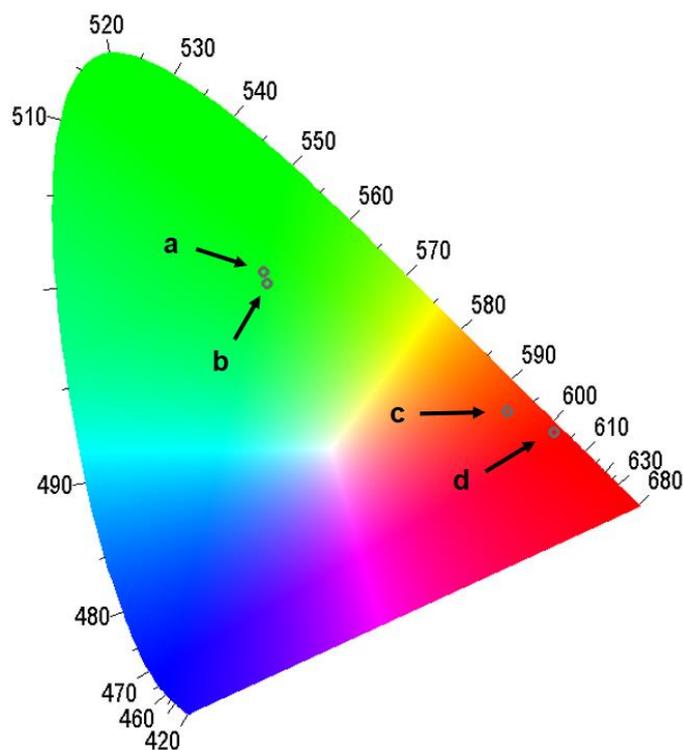
Os cristais com propriedades *downconversion* também foram caracterizados quanto às suas propriedades luminescentes, conforme pode ser visualizado na Tabela 6. Os cristais de NaYF<sub>4</sub>, em ambas as fases, dopados tanto com Eu<sup>3+</sup> quanto Tb<sup>3+</sup> apresentaram rendimentos quânticos inferiores a 10 %. É possível observar que os cristais na transição entre as fases cúbica e hexagonal ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) apresentaram rendimentos quânticos mais altos do que os respectivos cristais na fase cúbica ( $\alpha$ ). Esse efeito pode ser explicado pelo fato dos cristais aumentarem de tamanho durante a mudança de fase cristalina, dessa maneira, a intensidade de emissão é proporcional ao tamanho dos cristais, pois quanto maior o cristal, maior será a presença de defeitos na superfície dos cristais.<sup>105</sup> Os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> apresentaram um valor de eficiência quântica igual a 87,86 % e uma taxa de decaimento não-radiativo igual a 22,35 s<sup>-1</sup>, enquanto os  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> apresentaram uma eficiência quântica igual a 63,91 % e uma taxa de decaimento não-radiativo igual a 84,72 s<sup>-1</sup>. É possível notar que as propriedades luminescentes dos materiais são diretamente influenciadas pelos parâmetros sintéticos utilizados.

**Tabela 6** – Propriedades luminescentes dos cristais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ .

Amostra	Q (%)	$\eta$ (%)	$A_{\text{RAD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{\text{NRAD}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$	1,24	63,91	150,06	84,72
$\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$	0,38	-	-	-
$\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$	9,29	87,86	161,80	22,35
$\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$	0,86	-	-	-

Q: Rendimento quântico;  $\eta$ : Eficiência quântica;  $A_{\text{RAD}}$ : Decaimento Radioativo;  $A_{\text{NRAD}}$ : Decaimento não-radioativo.

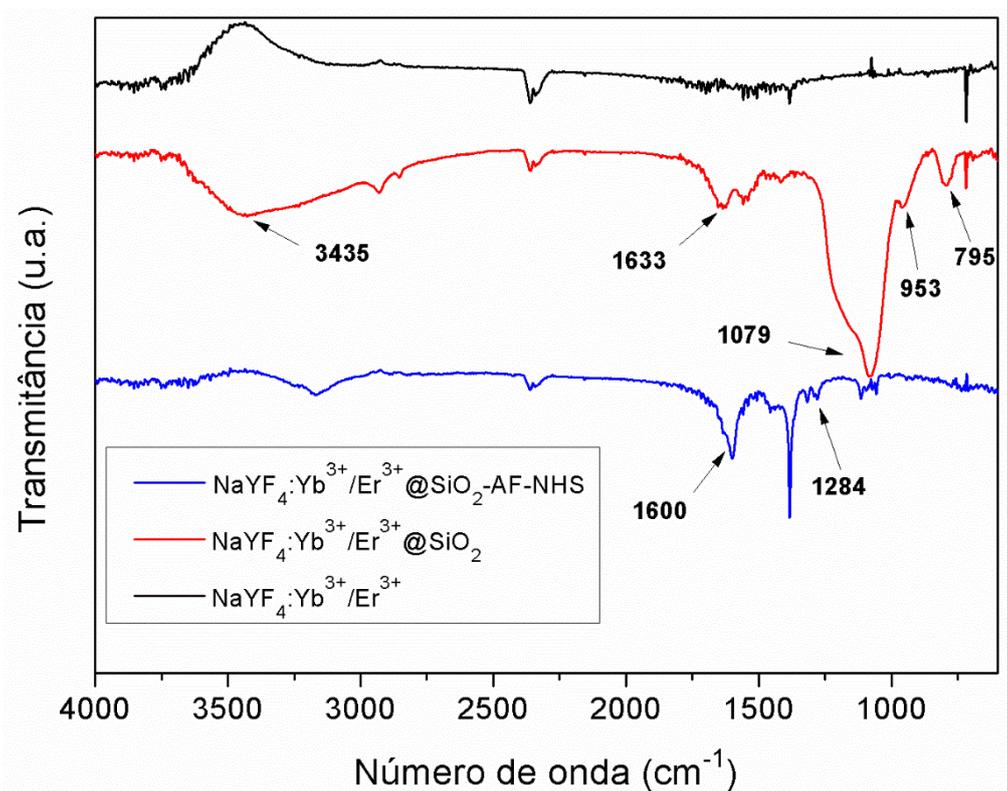
O diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  pode ser observado na Figura 40. A cor verde correspondente aos cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$  e  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$  pode ser caracterizada com as coordenadas (x: 0,270; y:0,542) e (x: 0,266; y: 0,577), respectivamente. A cor vermelha correspondente aos cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$  e  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$  pode ser caracterizada com as coordenadas (x: 0,567; y: 0,382) e (x: 0,626; y: 0,355).



**Figura 40** – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de (a)  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$ , (b)  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Tb}^{3+}$ , (c)  $\alpha\text{-NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ , (d)  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4\text{:Eu}^{3+}$ .

#### 4.1.5 – Bioconjugação com Ácido Fólico

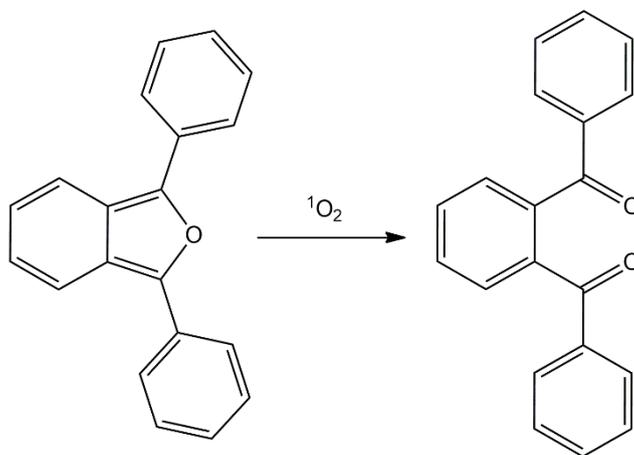
Os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> conjugados com AF-NHS foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FTIR) para confirmar a conjugação. Os espectros de FTIR dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub> e  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-AF-NHS podem ser observados na Figura 41. O espectro de FTIR dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> foi colocado a título de comparação. As bandas presentes em 1079 e 795 cm<sup>-1</sup> podem ser atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos Si-O-Si, respectivamente. A banda presente em 953 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento simétrico dos grupos Si-OH.<sup>106</sup> A banda em 3435 cm<sup>-1</sup> ocorre devido a presença de grupos OH. A banda em 1633 cm<sup>-1</sup> é atribuída a ligação N-H. A banda em 1600 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento das ligações C=C do anel aromático do ácido fólico. A banda em 1284 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento dos grupos amina de anéis aromáticos do ácido fólico, indicando assim, a conjugação do ácido fólico com os cristais recobertos com sílica ( $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-AF-NHS).<sup>96,106,107</sup>



**Figura 41** – Espectros de FTIR dos cristais (—)  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , (—)  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2$  e (—)  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{SiO}_2\text{-AF-NHS}$ .

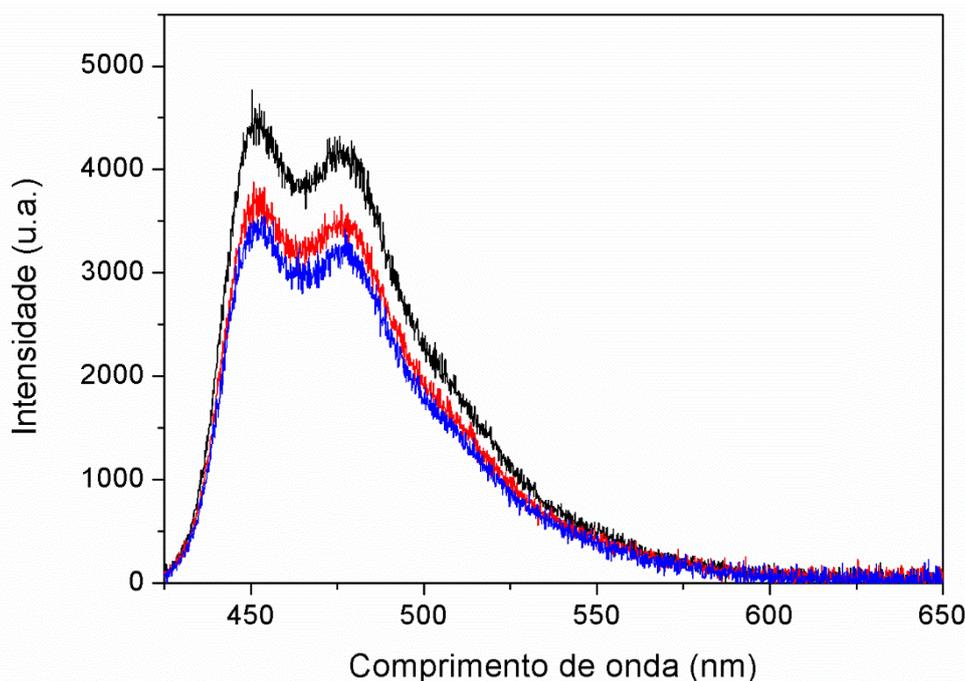
#### 4.2 – Geração de espécies $^1\text{O}_2$

A produção de espécies  $^1\text{O}_2$  foi monitorada por um método químico indireto usando o 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF), o qual reage irreversivelmente com espécies  $^1\text{O}_2$  formando o produto 1,2-dibenzoilbenzeno,<sup>108</sup> conforme pode ser observado na Figura 42.



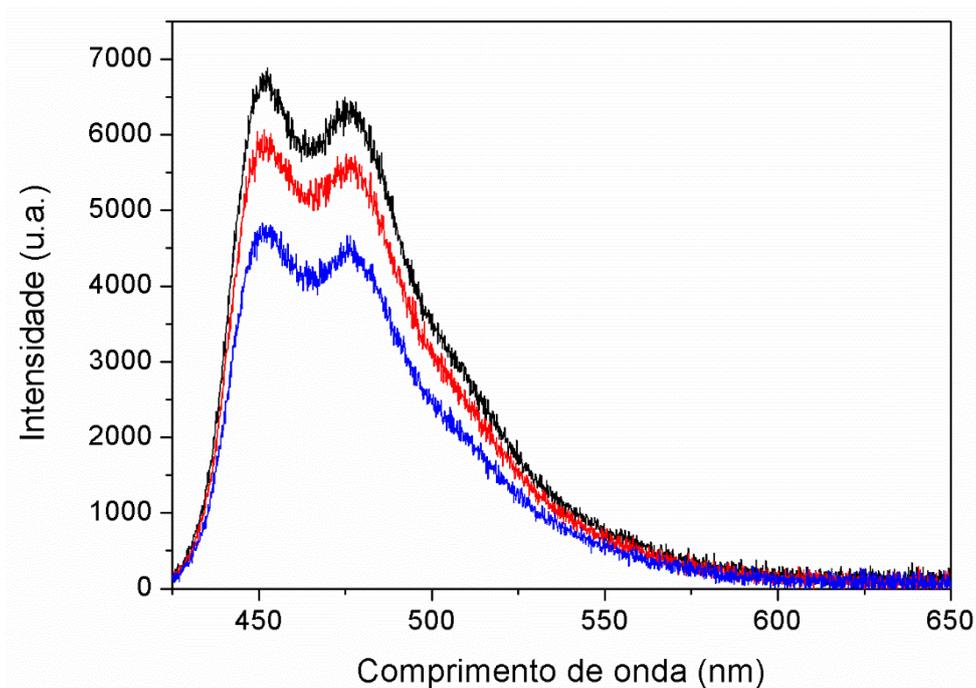
**Figura 42** – Reação de formação do 1,2-dibenzoilbenzeno.

As amostras de  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ , sintetizadas pelos três métodos sintéticos, foram utilizadas no processo de geração de espécies  $^1\text{O}_2$ . A Figura 43 mostra os espectros de emissão do DPBF antes e após 30 minutos de reação, utilizando os cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . É possível observar que, após 30 minutos de reação, houve uma diminuição de 27% da área da banda de emissão do DPBF. Esse fato está relacionado com a geração de espécies  $^1\text{O}_2$  e subsequente produção de 1,2-dibenzoilbenzeno.



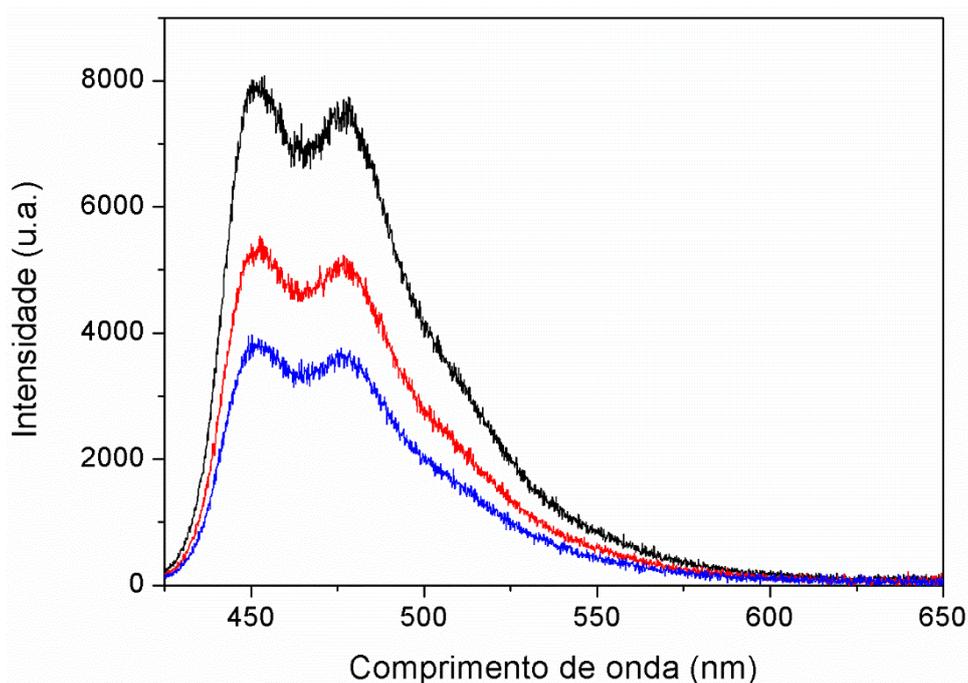
**Figura 43** – Espectros de emissão do DPBF em 0 min de reação (—), 15 min de reação (—) e 30 min de reação (—), utilizando os cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ .

A Figura 44 mostra os espectros de emissão do DPBF antes e após a reação com as espécies de  $^1\text{O}_2$ , utilizando os cristais de  $\alpha\rightarrow\beta\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ . É possível observar que, a partir dos cálculos das áreas das bandas de emissão do DPBF, houve um decréscimo de 30% da concentração de DPBF, devido a produção de 1,2-dibenzoilbenzeno.



**Figura 44** – Espectros de emissão do DPBF em 0 min de reação (—), 15 min de reação (—) e 30 min de reação (—), utilizando os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>.

A Figura 45 mostra os espectros de emissão do DPBF antes e após a reação com as espécies de <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, utilizando os cristais de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>. Observa-se que, a partir dos cálculos das áreas das bandas de emissão do DPBF, houve um decréscimo de 51% em relação a concentração inicial de DPBF devido a produção de 1,2-dibenzoilbenzeno.



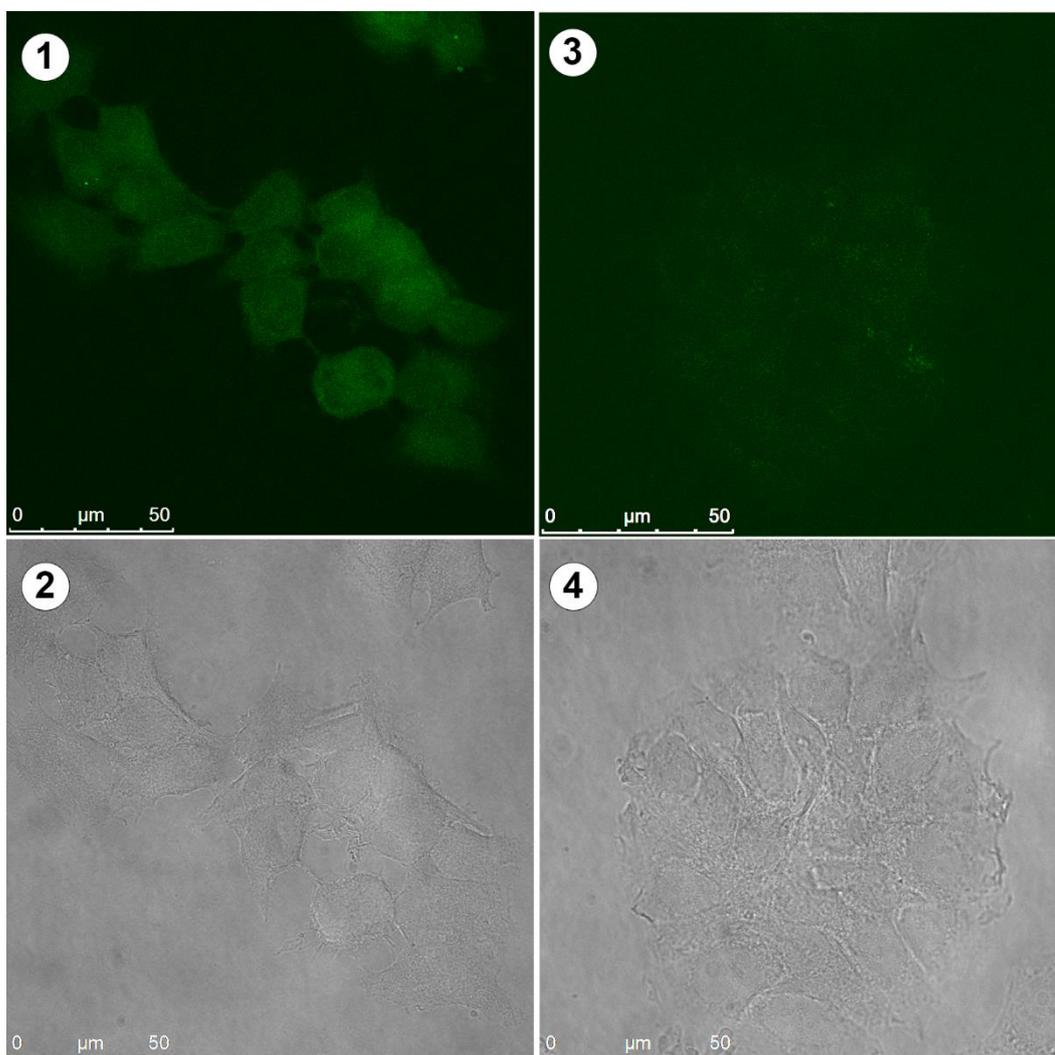
**Figura 45** – Espectros de emissão do DPBF em 0 min de reação (—), 15 min de reação (—) e 30 min de reação (—), utilizando os cristais de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>.

Apesar dos cristais de  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> apresentarem o melhor resultado no teste de geração de espécies <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, seu uso direto como agente de terapia fotodinâmica *in vivo* não é adequado, pois os cristais apresentam diâmetro médio muito elevado, o que pode provocar, por exemplo, entupimentos de vasos sanguíneos em animais e, conseqüentemente, provocar suas mortes. Por esse motivo, os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> são mais adequados para a utilização como agentes de terapia fotodinâmica, pois apresentam diâmetro médio ideal para a aplicação terapia fotodinâmica.

### 4.3 – Bioimageamento Celular

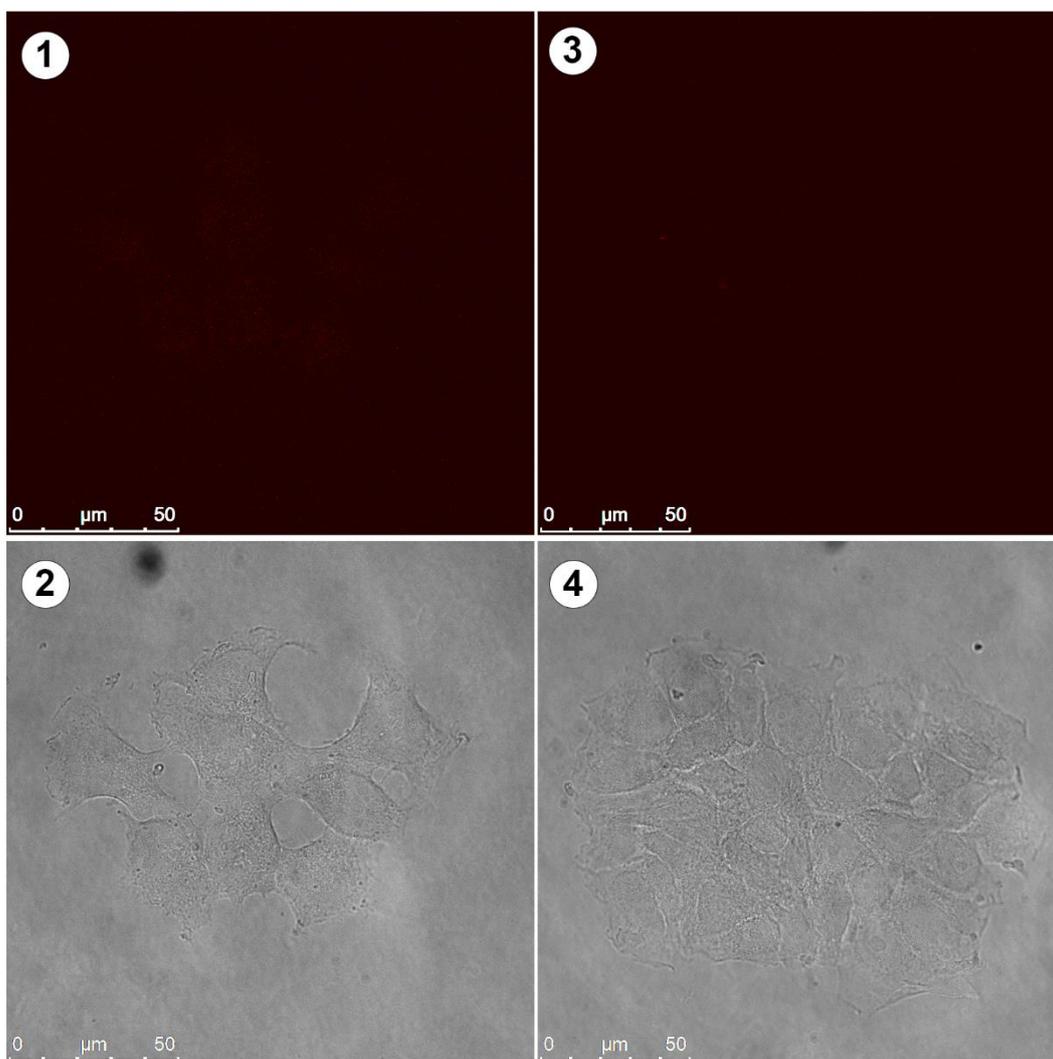
Os testes de bioimageamento celular foram realizados utilizando as células MCF-7, provenientes de câncer de mama, e os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> e  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>. A Figura 46 mostra as imagens de microscopia confocal e de campo claro dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> em células MCF-7. É possível observar que as células vivas ficaram muito bem marcadas, enquanto as células fixadas não ficaram. Esse efeito se deve, provavelmente, a retenção

dos cristais provocada pela atividade celular ou o estado natural das moléculas presentes nas células.



**Figura 46** – Imagens de microscopia confocal (1 e 3) e de campo claro (2 e 4) dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> em células MCF-7. As imagens da esquerda correspondem às células MCF-7 vivas e as imagens correspondem às células MCF-7 fixadas.

A marcação das células MCF-7 com os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> pode ser visualizada na Figura 47. Ao contrário da marcação com os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, as células MCF-7 ficaram pouco marcadas com os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, apresentando assim, baixa eficiência na marcação em células vivas quanto em células fixadas.



**Figura 47** – Imagens de microscopia confocal (1 e 3) e de campo claro (2 e 4) dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> em células MCF-7. As imagens da esquerda correspondem às células MCF-7 vivas e as imagens correspondem às células MCF-7 fixadas.

Os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, apesar de apresentarem um rendimento quântico maior que os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup>, mostraram-se pouco eficientes na marcação de células MCF-7 vivas e fixadas. Esse fato pode ser explicado pela possível supressão da luminescência dos íons Eu<sup>3+</sup> por moléculas presentes no ambiente celular e/ou por moléculas de águas, consideradas um dos canais supressores mais efetivos de íons Eu<sup>3+</sup>, o que conseqüentemente pode favorecer o aumento da taxa de decaimento não-radioativo.<sup>109</sup>

# **5. Conclusões e Perspectivas**

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A utilização dos métodos da coprecipitação e hidrotérmico para a síntese de cristais de NaYF<sub>4</sub> dopados com íons terras raras mostrou-se reprodutível. A síntese realizada apenas pelo método da coprecipitação produziu cristais predominantemente na fase cúbica ( $\alpha$ ). A síntese realizada utilizando o método hidrotérmico resultou em mistura de cristais na transição entre as fases cúbica ( $\alpha$ ) e hexagonal ( $\beta$ ), enquanto a utilização de um segundo tratamento hidrotérmico subsequente ao primeiro, produziu cristais predominantemente na fase hexagonal ( $\beta$ ). A variação dos métodos sintéticos produziu cristais de NaYF<sub>4</sub> com diâmetro médio entre 20 nm a 6,4  $\mu$ m.

A variação dos íons dopantes durante a síntese dos cristais resultou em materiais que podem emitir luz pelo processo *upconversion* ou pelo processo *downconversion*. As dopagens com íons Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> produzem cristais que emitem luz pelo processo *upconversion*, enquanto as dopagens com íons Eu<sup>3+</sup> ou Tb<sup>3+</sup> produzem cristais que emitem luz pelo processo *downconversion*.

A análise espectroscópica dos cristais com propriedades *upconversion* revelou que a absorção de dois ou três fótons está envolvida no processo de emissão de luz.

A funcionalização dos cristais com esferas de sílica pôde ser realizada em reações simples e de uma única etapa, utilizando dois precursores de sílica diferentes (TEOS e APTS), resultando em esferas de sílica com diâmetro médio em torno de 262 nm.

Os cristais com propriedades *downconversion* ( $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> e  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>) puderam ser utilizados como marcadores em sistemas de bioimageamento celular. Os cristais dopados com íons Tb<sup>3+</sup> apresentaram uma melhor eficiência na marcação de células MCF-7 vivas, enquanto os cristais dopados com íons Eu<sup>3+</sup> apresentaram uma baixa eficiência na marcação de células MCF-7 vivas e fixadas.

Os cristais de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>,  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> e  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> apresentaram bons resultados na produção de espécies <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, fator crucial para a aplicação como agentes de terapia fotodinâmica. Apesar dos cristais na fase hexagonal ( $\beta$ ) apresentarem os melhores resultados, os cristais

ideais para utilização na produção de espécies  $^1\text{O}_2$  são os cristais na transição entre as fases cúbica e hexagonal ( $\alpha \rightarrow \beta$ ), pois apresentam o melhor diâmetro médio, na ordem de 30 nm.

Neste trabalho foi demonstrado a síntese de cristais de  $\text{NaYF}_4$  nas fases cúbica, hexagonal e na transição entre as duas fases. Os materiais apresentaram propriedades luminescentes *downconversion* ou *upconversion*, dependendo do tipo de íon dopante, e apresentam alta potencialidade de aplicação nas áreas médica e biomédica, como em bioimageamento celular e terapia fotodinâmica.

### **5.1 – Perspectivas do Trabalho**

As principais perspectivas do trabalho são:

- Funcionalizar os cristais de  $\text{NaYF}_4$  com outros grupos funcionais biocompatíveis, tais como PEG e PEI.
- Realizar testes de bioimageamento celular utilizando outros tipos de células e cristais dopados com outros tipos de íons.
- Aplicar os cristais com propriedades *upconversion* como agentes de terapia fotodinâmica para o tratamento de câncer e doenças de pele, como a leishmaniose.

### **5.2 – Publicação em Periódico**

O capítulo em questão resultou na publicação do artigo “*The Effect of Hydrothermal Treatment on the Morphologies and Optical Properties of Upconversion  $\text{NaYF}_4:\text{Ln}^{3+}$  Crystals*” no periódico *The Journal of Brazilian Chemical Society*, conforme mostrado nos arquivos anexos.

# **6. Referências Bibliográficas**

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Hannah, W.; Thompson, P. B. *Journal of Environmental Monitoring* **2008**, *10*, 291.
- (2) Barbara, K.; Stanislaus, S. W. In *Sustainable Nanotechnology and the Environment: Advances and Achievements*; American Chemical Society: 2013; Vol. 1124, p 1.
- (3) Lian, H.; Dai, Y.; Yang, D.; Cheng, Z.; Li, C.; Hou, Z.; Shang, M.; Lin, J. *Nanoscale* **2014**, *6*, 9703.
- (4) Tang, Y.; Di, W.; Zhai, X.; Yang, R.; Qin, W. *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 405.
- (5) Xia, A.; Deng, Y.; Shi, H.; Hu, J.; Zhang, J.; Wu, S.; Chen, Q.; Huang, X.; Shen, J. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 18329.
- (6) Sun, Y.; Zhu, X.; Peng, J.; Li, F. *ACS Nano* **2013**, *7*, 11290.
- (7) Kang, X.; Cheng, Z.; Li, C.; Yang, D.; Shang, M.; Ma, P. a.; Li, G.; Liu, N.; Lin, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 15801.
- (8) Liu, K.; Liu, X.; Zeng, Q.; Zhang, Y.; Tu, L.; Liu, T.; Kong, X.; Wang, Y.; Cao, F.; Lambrechts, S. A. G.; Aalders, M. C. G.; Zhang, H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4054.
- (9) Shen, S.; Guo, X.; Wu, L.; Wang, M.; Wang, X.; Kong, F.; Shen, H.; Xie, M.; Ge, Y.; Jin, Y. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 5775.
- (10) Zheng, W.; Zhou, S.; Chen, Z.; Hu, P.; Liu, Y.; Tu, D.; Zhu, H.; Li, R.; Huang, M.; Chen, X. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 6671.
- (11) Zeng, X.; Yuan, J.; Zhang, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 3503.
- (12) Kimani, M. M.; McMillen, C. D.; Kolis, J. W. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3588.
- (13) Zhang, F.; Wong, S. S. *ACS Nano* **2009**, *4*, 99.
- (14) Lorbeer, C.; Mudring, A.-V. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 12229.
- (15) Wang, Q.; Liu, Y.; Liu, B.; Chai, Z.; Xu, G.; Yu, S.; Zhang, J. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 8262.

- (16) Renero-Lecuna, C.; Martín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; González, J.; Rodríguez, F.; Krämer, K. W.; Güdel, H. U. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 3442.
- (17) Wang, F.; Liu, X. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5642.
- (18) Qiu, P.; Zhou, N.; Chen, H.; Zhang, C.; Gao, G.; Cui, D. *Nanoscale* **2013**, *5*, 11512.
- (19) Zeng, S.; Ren, G.; Xu, C.; Yang, Q. *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1384.
- (20) Wang, Z.-L.; Hao, J.; Chan, H. L. W.; Wong, W.-T.; Wong, K.-L. *Small* **2012**, *8*, 1863.
- (21) Ma, D.; Yang, D.; Jiang, J.; Cai, P.; Huang, S. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1650.
- (22) Gao, G.; Zhang, C.; Zhou, Z.; Zhang, X.; Ma, J.; Li, C.; Jin, W.; Cui, D. *Nanoscale* **2013**, *5*, 351.
- (23) Yang, J.; Shen, D.; Li, X.; Li, W.; Fang, Y.; Wei, Y.; Yao, C.; Tu, B.; Zhang, F.; Zhao, D. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 13642.
- (24) Wong, H.-T.; Tsang, M.-K.; Chan, C.-F.; Wong, K.-L.; Fei, B.; Hao, J. *Nanoscale* **2013**, *5*, 3465.
- (25) Voliani, V.; González-Béjar, M.; Herranz-Pérez, V.; Duran-Moreno, M.; Signore, G.; Garcia-Verdugo, J. M.; Pérez-Prieto, J. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 13538.
- (26) Zou, P.; Hong, X.; Ding, Y.; Zhang, Z.; Chu, X.; Shaymurat, T.; Shao, C.; Liu, Y. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 5787.
- (27) Wells, W. H.; Wells, V. L. In *Patty's Toxicology*; John Wiley & Sons, Inc.: 2001.
- (28) Sousa Filho, P. C. d.; Serra, O. A. *Química Nova* **2014**, *37*, 753.
- (29) Martins, T. S.; Isolani, P. C. *Química Nova* **2005**, *28*, 111.
- (30) McGill, I. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
- (31) Cotton, S. In *Lanthanide and Actinide Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: 2006, p 1.
- (32) Bai, G.; Tsang, M.-K.; Hao, J. *Advanced Optical Materials* **2014**, n/a.

- (33) Ronda, C. R. In *Luminescence*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007, p 1.
- (34) Sedlmeier, A.; Gorris, H. H. *Chemical Society Reviews* **2014**.
- (35) Ramasamy, P.; Manivasakan, P.; Kim, J. *RSC Advances* **2014**, *4*, 34873.
- (36) Han, Y.; Gai, S.; Ma, P. a.; Wang, L.; Zhang, M.; Huang, S.; Yang, P. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 9184.
- (37) Auzel, F. *Chemical Reviews* **2003**, *104*, 139.
- (38) Duan, P.; Yanai, N.; Kimizuka, N. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 19056.
- (39) Wang, R.; Zhang, F. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 2422.
- (40) Chen, G.; Qiu, H.; Prasad, P. N.; Chen, X. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 5161.
- (41) Wang, F.; Liu, X. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 976.
- (42) Dexter, D. L. *Physical Review* **1957**, *108*, 630.
- (43) Cates, E. L.; Chinnapongse, S. L.; Kim, J.-H.; Kim, J.-H. *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 12316.
- (44) Zhou, J.; Teng, Y.; Zhou, S.; Qiu, J. *International Journal of Applied Glass Science* **2012**, *3*, 299.
- (45) Niu, N.; He, F.; Gai, S.; Li, C.; Zhang, X.; Huang, S.; Yang, P. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 21613.
- (46) He, M.; Huang, P.; Zhang, C.; Ma, J.; He, R.; Cui, D. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 5954.
- (47) He, M.; Huang, P.; Zhang, C.; Hu, H.; Bao, C.; Gao, G.; He, R.; Cui, D. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 4470.
- (48) Assaaoudi, H.; Shan, G.-B.; Dyck, N.; Demopoulos, G. P. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4739.
- (49) Lu, D.; Cho, S. K.; Ahn, S.; Brun, L.; Summers, C. J.; Park, W. *ACS Nano* **2014**, *8*, 7780.
- (50) Boyer, J.-C.; Cuccia, L. A.; Capobianco, J. A. *Nano Letters* **2007**, *7*, 847.
- (51) Liu, X.; Zhang, X.; Tian, G.; Yin, W.; Yan, L.; Ruan, L.; Yang, Z.; Xiao, D.; Gu, Z. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 5650.

- (52) Mahalingam, V.; Vetrone, F.; Naccache, R.; Speghini, A.; Capobianco, J. A. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 3149.
- (53) Vetrone, F.; Mahalingam, V.; Capobianco, J. A. *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 1847.
- (54) Yin, W.; Zhao, L.; Zhou, L.; Gu, Z.; Liu, X.; Tian, G.; Jin, S.; Yan, L.; Ren, W.; Xing, G.; Zhao, Y. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 9239.
- (55) Chen, Z.; Wu, X.; Hu, S.; Hu, P.; Yan, H.; Tang, Z.; Liu, Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 153.
- (56) He, M.; Huang, P.; Zhang, C.; Chen, F.; Wang, C.; Ma, J.; He, R.; Cui, D. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 9510.
- (57) Mi, C.; Tian, Z.; Cao, C.; Wang, Z.; Mao, C.; Xu, S. *Langmuir* **2011**, *27*, 14632.
- (58) Hazra, C.; Samanta, T.; Asaithambi, A. V.; Mahalingam, V. *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 6623.
- (59) Li, F.; Li, C.; Liu, J.; Liu, X.; Zhao, L.; Bai, T.; Yuan, Q.; Kong, X.; Han, Y.; Shi, Z.; Feng, S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6950.
- (60) Sui, Y.; Tao, K.; Tian, Q.; Sun, K. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *116*, 1732.
- (61) Shao, B.; Zhao, Q.; Jia, Y.; Lv, W.; Jiao, M.; Lu, W.; You, H. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 12706.
- (62) Gu, Z.; Yan, L.; Tian, G.; Li, S.; Chai, Z.; Zhao, Y. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 3758.
- (63) Tadros, T. In *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces*; John Wiley & Sons, Inc.: 2012, p 153.
- (64) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *Journal of Colloid and Interface Science* **1968**, *26*, 62.
- (65) Liu, J.; Bu, W.; Zhang, S.; Chen, F.; Xing, H.; Pan, L.; Zhou, L.; Peng, W.; Shi, J. *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 2335.
- (66) Wang, M.; Mi, C.-C.; Wang, W.-X.; Liu, C.-H.; Wu, Y.-F.; Xu, Z.-R.; Mao, C.-B.; Xu, S.-K. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1580.
- (67) Wong, H.-T.; Vetrone, F.; Naccache, R.; Chan, H. L. W.; Hao, J.; Capobianco, J. A. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 16589.
- (68) Tang, S.-H.; Wang, J.; Yang, C.-X.; Dong, L.-X.; Kong, D.; Yan, X.-P. *Nanoscale* **2014**, *6*, 8037.

- (69) Hu, Y.; Sun, Y.; Li, Y.; Sun, S.; Huo, J.; Zhao, X. *RSC Advances* **2014**, *4*, 43653.
- (70) Jin, J.; Gu, Y.-J.; Man, C. W.-Y.; Cheng, J.; Xu, Z.; Zhang, Y.; Wang, H.; Lee, V. H.-Y.; Cheng, S. H.; Wong, W.-T. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7838.
- (71) Dyck, N. C.; van Veggel, F. C. J. M.; Demopoulos, G. P. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 11661.
- (72) Qiu, H.; Chen, G.; Sun, L.; Hao, S.; Han, G.; Yang, C. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 17202.
- (73) Gnach, A.; Lipinski, T.; Bednarkiewicz, A.; Rybka, J.; Capobianco, J. A. *Chemical Society Reviews* **2015**.
- (74) Cheng, L.; Wang, C.; Feng, L.; Yang, K.; Liu, Z. *Chemical Reviews* **2014**.
- (75) Thakor, A. S.; Gambhir, S. S. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* **2013**, *63*, 395.
- (76) Wang, X.; Yang, L.; Chen, Z.; Shin, D. M. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* **2008**, *58*, 97.
- (77) Liu, T.; Wang, C.; Cui, W.; Gong, H.; Liang, C.; Shi, X.; Li, Z.; Sun, B.; Liu, Z. *Nanoscale* **2014**, *6*, 11219.
- (78) Yuan, Y.; Min, Y.; Hu, Q.; Xing, B.; Liu, B. *Nanoscale* **2014**, *6*, 11259.
- (79) Agostinis, P.; Berg, K.; Cengel, K. A.; Foster, T. H.; Girotti, A. W.; Gollnick, S. O.; Hahn, S. M.; Hamblin, M. R.; Juzeniene, A.; Kessel, D.; Korbelik, M.; Moan, J.; Mroz, P.; Nowis, D.; Piette, J.; Wilson, B. C.; Golab, J. *CA: A Cancer Journal for Clinicians* **2011**, *61*, 250.
- (80) Celli, J. P.; Spring, B. Q.; Rizvi, I.; Evans, C. L.; Samkoe, K. S.; Verma, S.; Pogue, B. W.; Hasan, T. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 2795.
- (81) Soukos, N. S.; Goodson, J. M. *Periodontology 2000* **2011**, *55*, 143.
- (82) Allison, R. R.; Downie, G. H.; Cuenca, R.; Hu, X.-H.; Childs, C. J. H.; Sibata, C. H. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* **2004**, *1*, 27.
- (83) Ethirajan, M.; Chen, Y.; Joshi, P.; Pandey, R. K. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 340.
- (84) Kelkar, S. S.; Reineke, T. M. *Bioconjugate Chemistry* **2011**, *22*, 1879.

- (85) Plaetzer, K.; Krammer, B.; Berlanda, J.; Berr, F.; Kiesslich, T. *Lasers Med Sci* **2009**, *24*, 259.
- (86) Idris, N. M.; Jayakumar, M. K. G.; Bansal, A.; Zhang, Y. *Chemical Society Reviews* **2014**.
- (87) Cui, S.; Yin, D.; Chen, Y.; Di, Y.; Chen, H.; Ma, Y.; Achilefu, S.; Gu, Y. *ACS Nano* **2012**, *7*, 676.
- (88) Wen, H.; Wang, F. In *Nanocrystalline Materials (Second Edition)*; Tjong, S.-C., Ed.; Elsevier: Oxford, 2014, p 121.
- (89) Bisby, R. H.; Morgan, C. G.; Hamblett, I.; Gorman, A. A. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103*, 7454.
- (90) Ogilby, P. R. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 3181.
- (91) Pokhrel, M.; Mimun, L. C.; Yust, B.; Kumar, G. A.; Dhanale, A.; Tang, L.; Sardar, D. K. *Nanoscale* **2014**, *6*, 1667.
- (92) Zhu, H.; Ding, Y.; Wang, A.; Sun, X.; Wu, X.-C.; Zhu, J.-J. *Journal of Materials Chemistry B* **2015**.
- (93) Zheng, W.; Huang, P.; Tu, D.; Ma, E.; Zhu, H.; Chen, X. *Chemical Society Reviews* **2015**.
- (94) Feng, W.; Han, C.; Li, F. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 5287.
- (95) Zhang, F.; Shi, Q.; Zhang, Y.; Shi, Y.; Ding, K.; Zhao, D.; Stucky, G. D. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 3775.
- (96) Song, Y.; Shi, W.; Chen, W.; Li, X.; Ma, H. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 12568.
- (97) He, X.; Wu, X.; Wang, K.; Shi, B.; Hai, L. *Biomaterials* **2009**, *30*, 5601.
- (98) Gao, W.; Zheng, H.; Han, Q.; He, E.; Wang, R. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6697.
- (99) Ding, M.; Lu, C.; Cao, L.; Ni, Y.; Xu, Z. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 8366.
- (100) Park, Y. I.; Lee, K. T.; Suh, Y. D.; Hyeon, T. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 1302.
- (101) Li, C.; Zhang, C.; Hou, Z.; Wang, L.; Quan, Z.; Lian, H.; Lin, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 2332.

(102) Feijo de Melo, E.; Santana, N. d. C.; Bezerra Alves, K. G.; de Sa, G. F.; Pinto de Melo, C.; Rodrigues, M. O.; Junior, S. A. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 7574.

(103) Shao, B.; Zhao, Q.; Lv, W.; Jiao, M.; Lu, W.; You, H. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 1091.

(104) Li, C.; Yang, J.; Quan, Z.; Yang, P.; Kong, D.; Lin, J. *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4933.

(105) Kim, S. Y.; Woo, K.; Lim, K.; Lee, K.; Jang, H. S. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9255.

(106) Chen, X.; Zhao, Z.; Jiang, M.; Que, D.; Shi, S.; Zheng, N. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 1782.

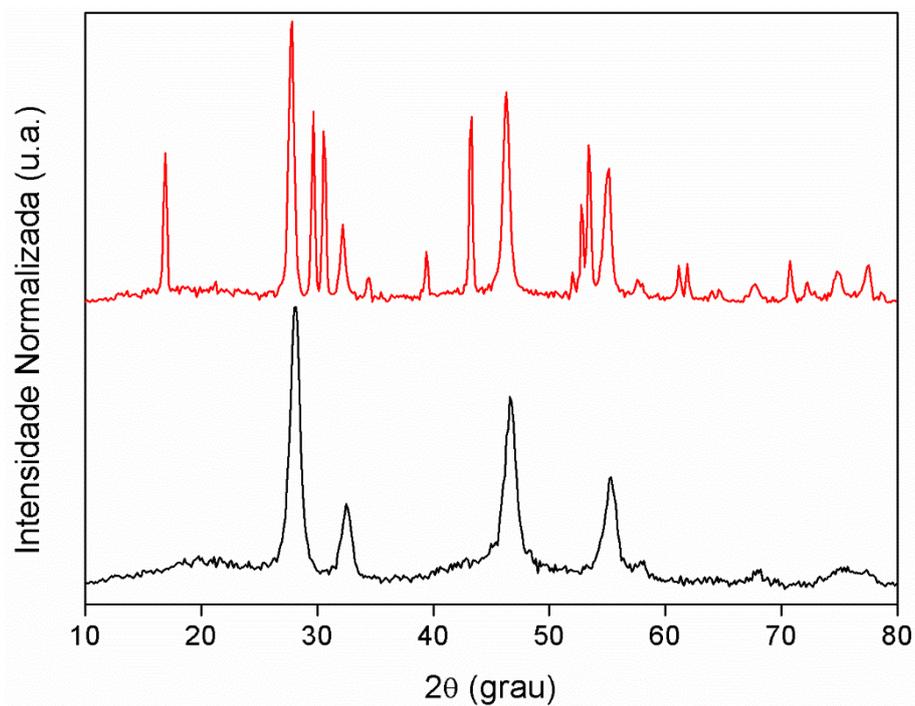
(107) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1126.

(108) Chen, X.; Zhao, Z.; Jiang, M.; Que, D.; Shi, S.; Zheng, N. *New Journal of Chemistry* **2013**, *37*, 1782.

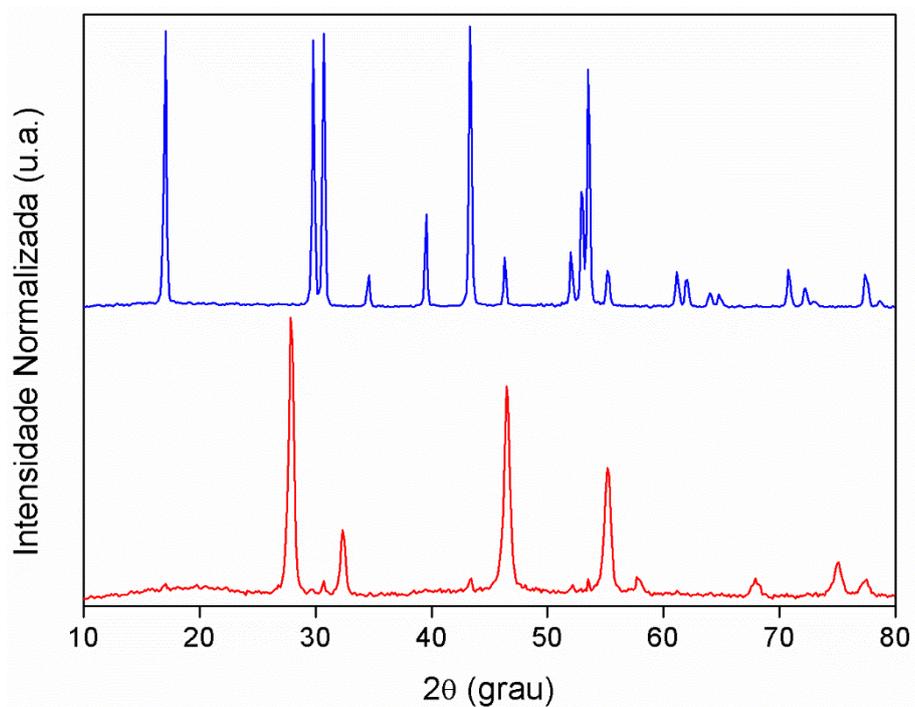
(109) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 1126.

# 7. Anexos

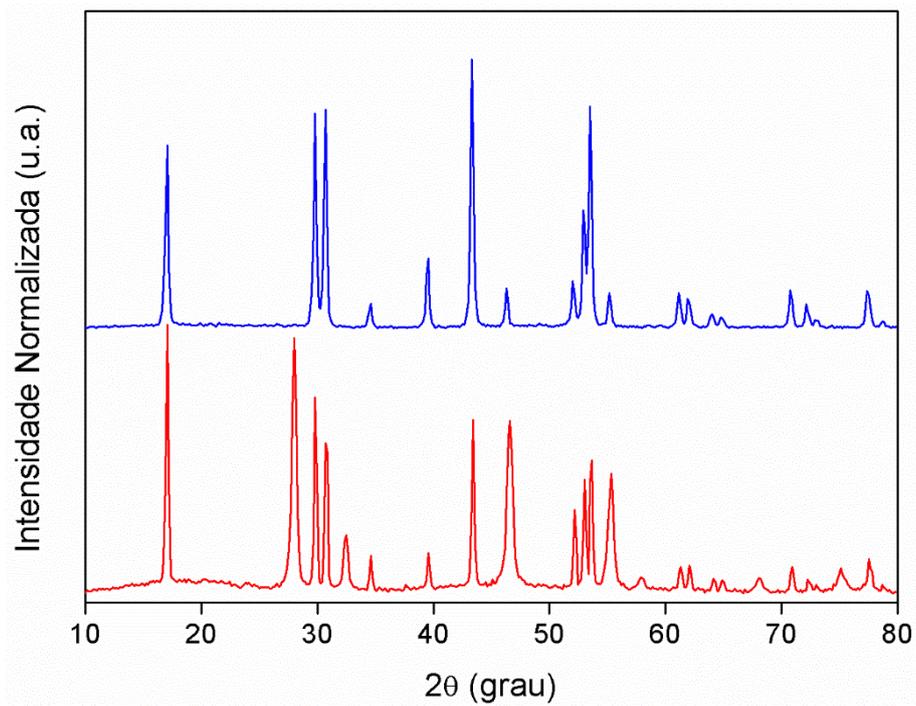
## 7. ANEXOS



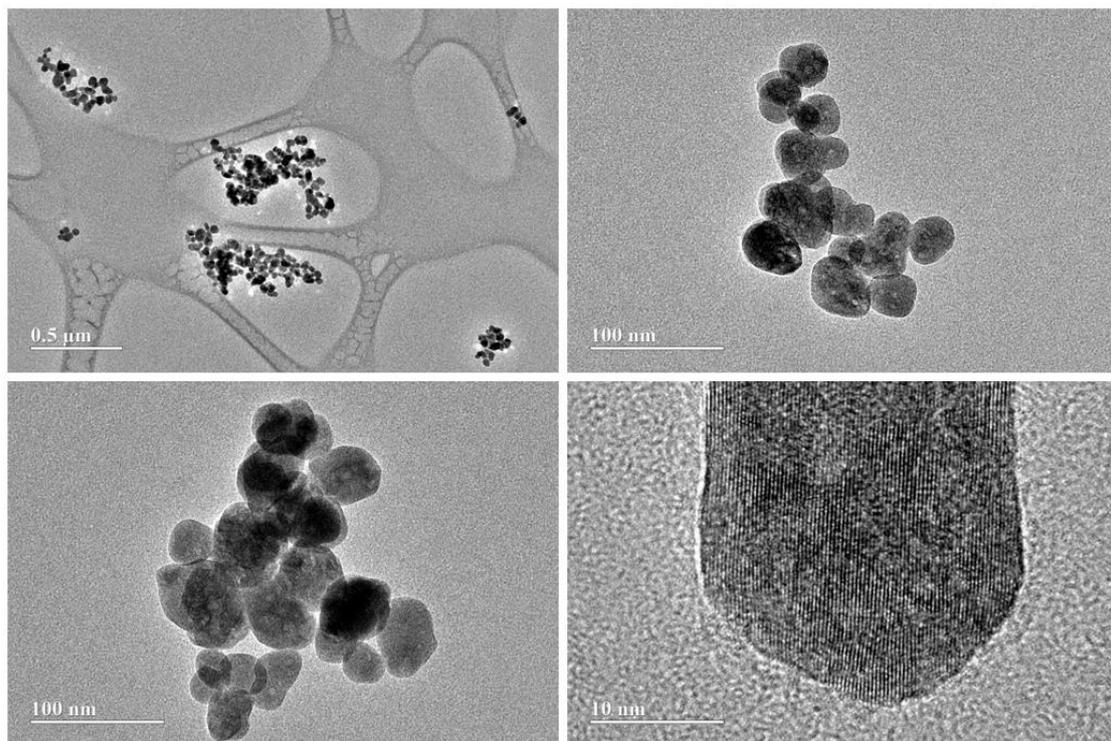
**Figura 48** – Difractogramas de raios X de pó das amostras de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> sem tratamento hidrotérmico (—) e com apenas um tratamento hidrotérmico (—).



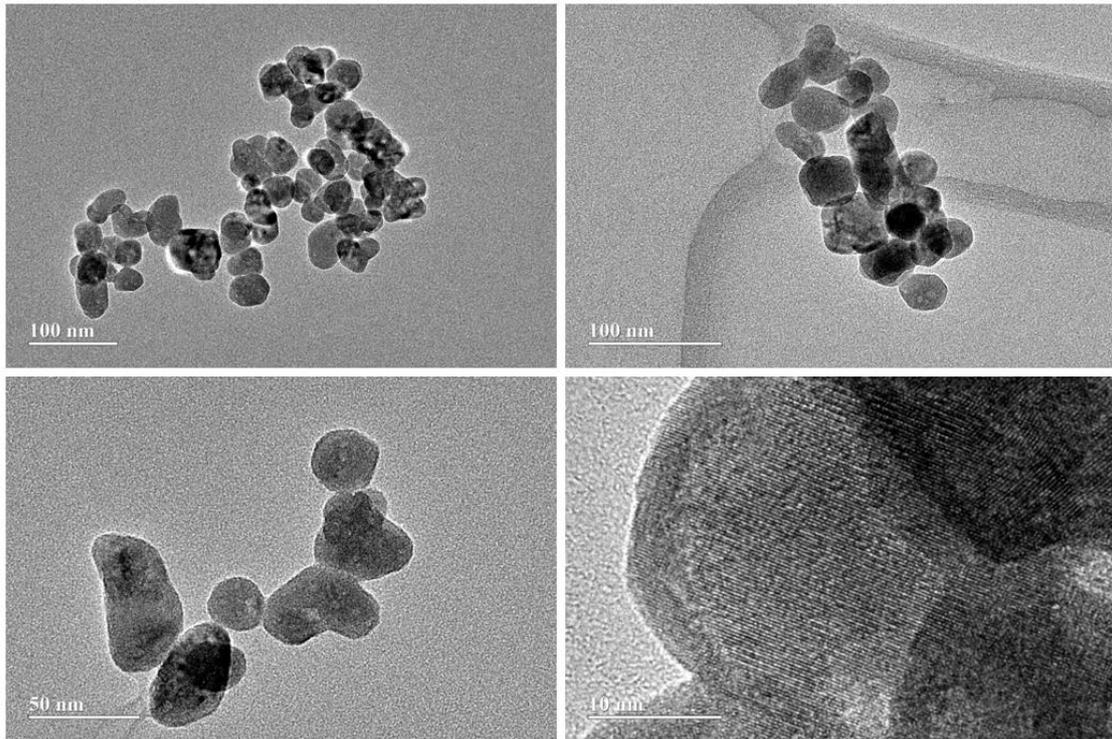
**Figura 49** – Difractogramas de raios X de pó das amostras de NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> com apenas um tratamento hidrotérmico (—) e com dois tratamentos hidrotérmicos (—).



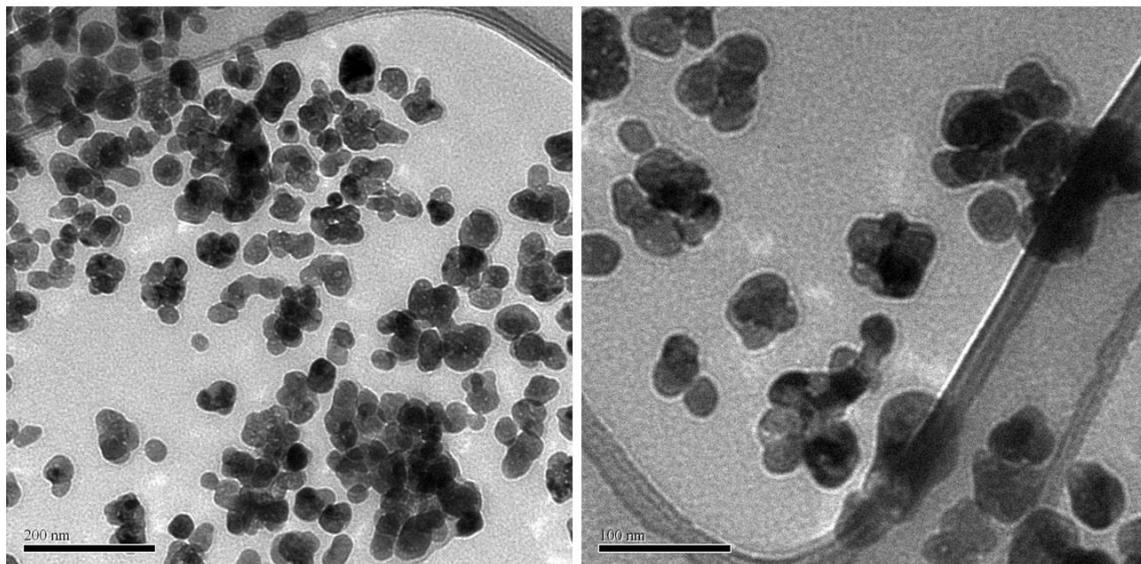
**Figura 50** – Difratogramas de raios X de pó das amostras de (—)  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> e (—)  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>.



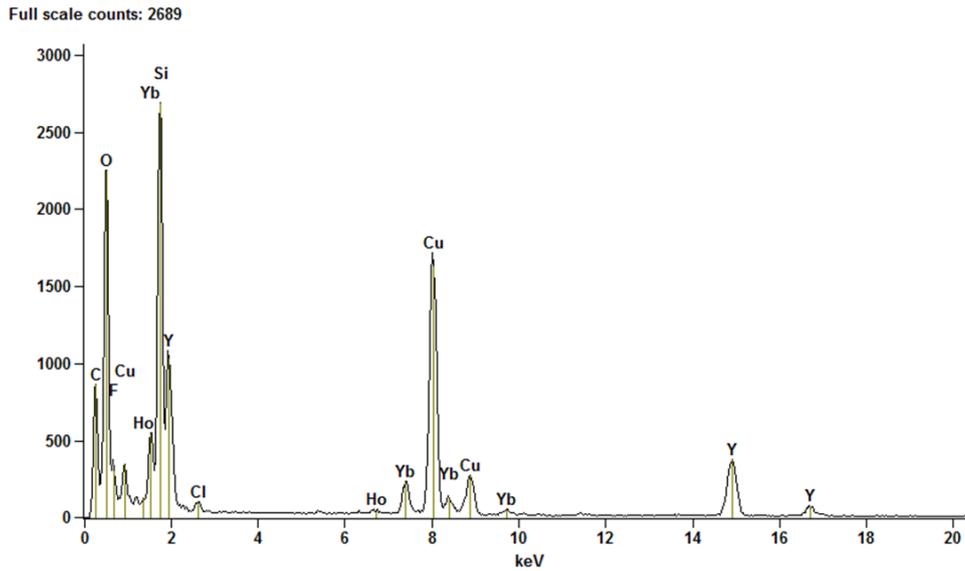
**Figura 51** – Imagens de MET em diferentes magnificações dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>.



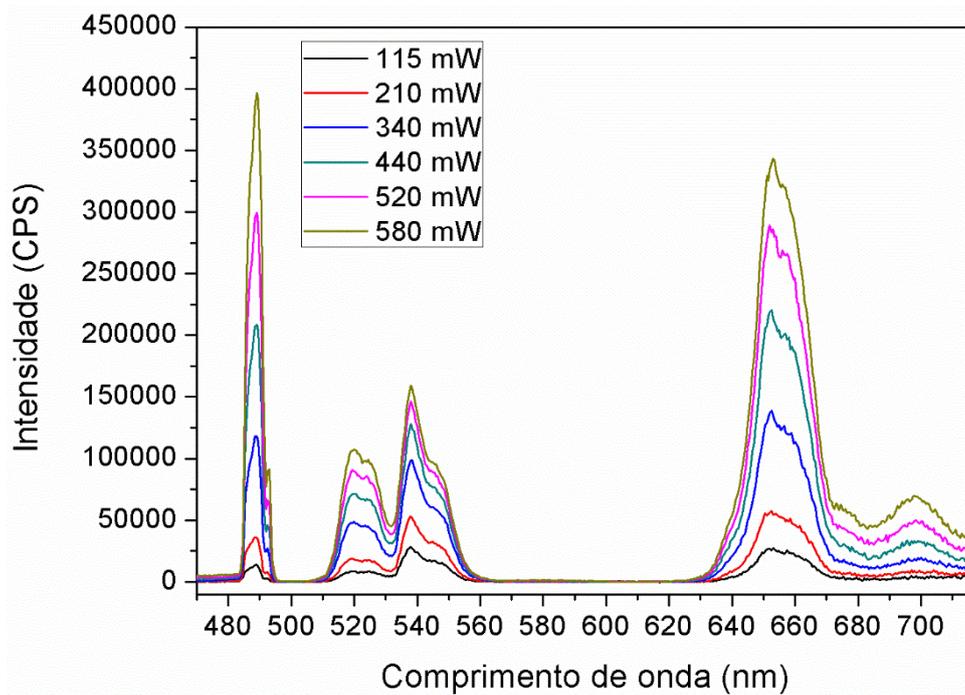
**Figura 52** – Imagens de MET em diferentes magnificações dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ .



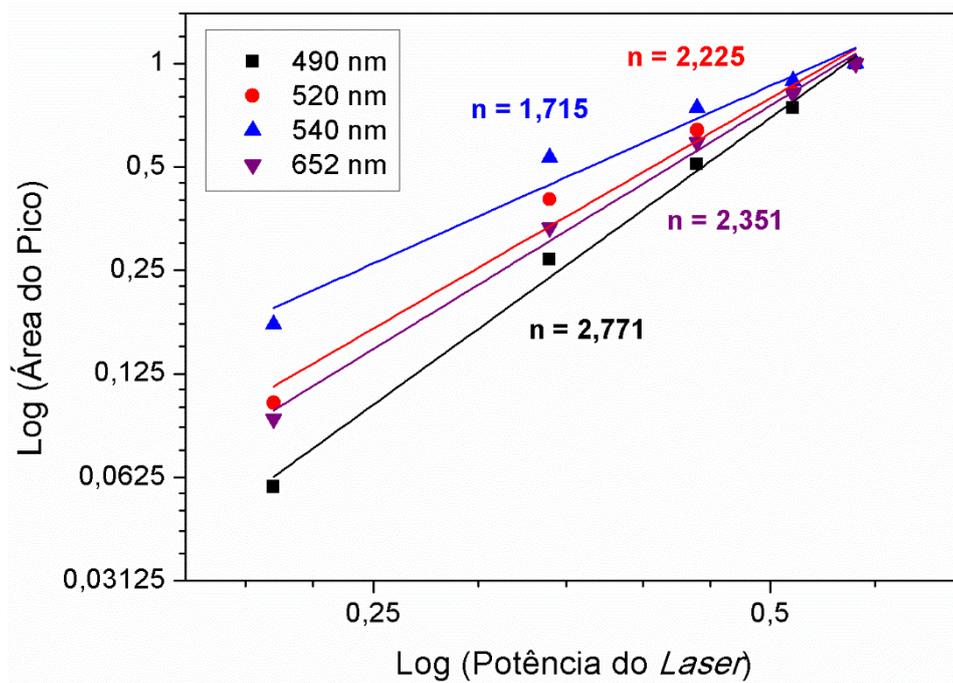
**Figura 53** – Imagens de MET em diferentes magnificações dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ .



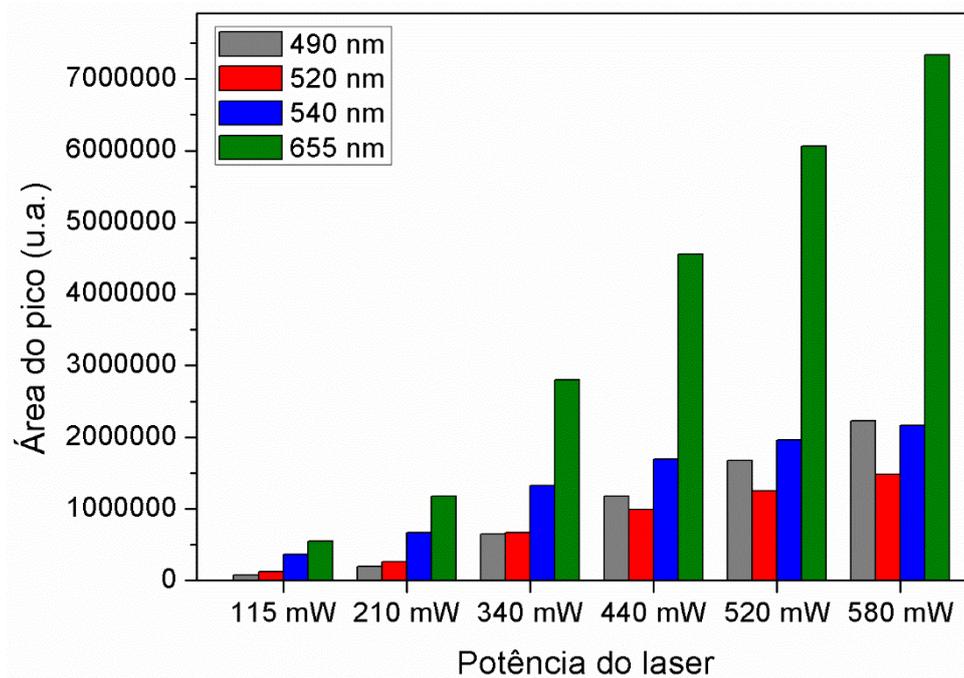
**Figura 54** – Espectro de EDS dos compósitos de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>.



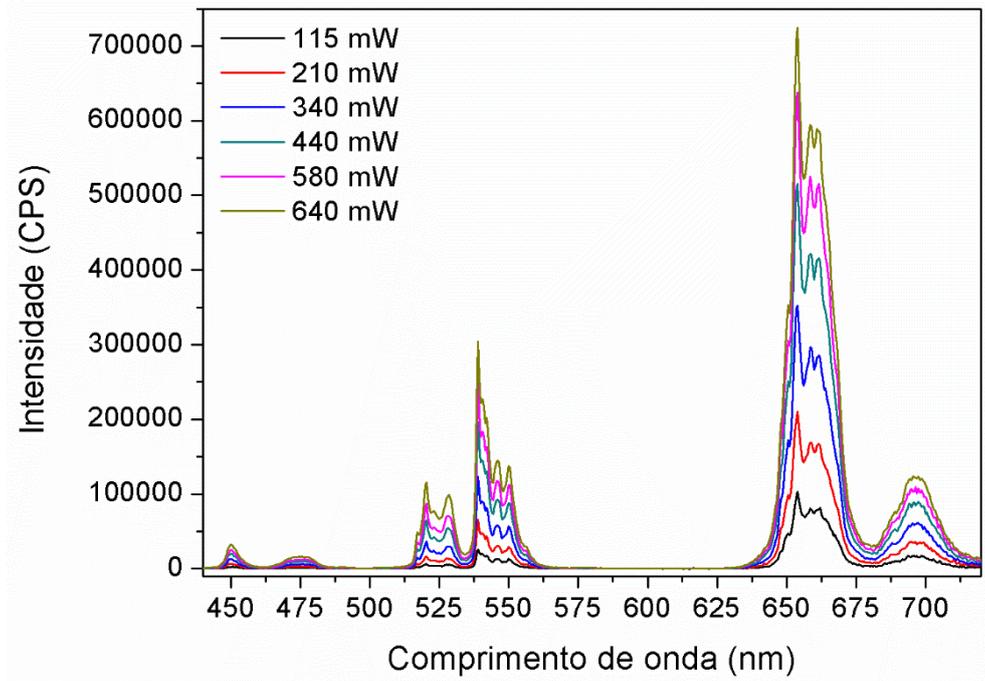
**Figura 55** – Espectros de emissão upconversion dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> mostrando a dependência entre a potência do laser e a intensidade de emissão upconversion ( $\lambda_{ex} = 980$  nm). (Amostra contendo contaminação por íons Er<sup>3+</sup> proveniente dos reagentes precursores).



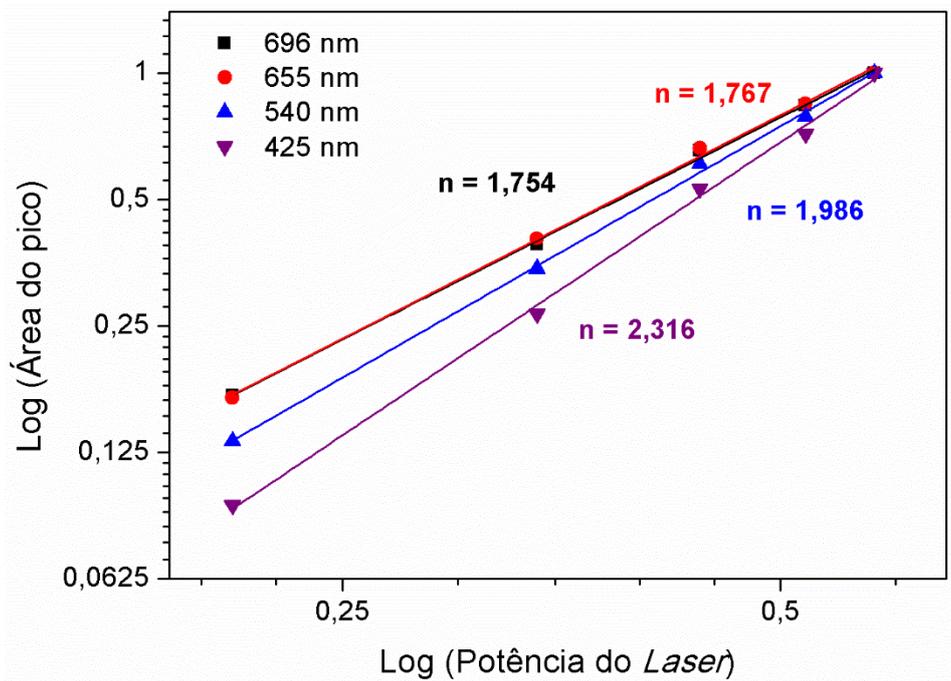
**Figura 56** – Relação entre a potência do *laser* (980 nm) e as áreas das bandas de emissão do  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>.



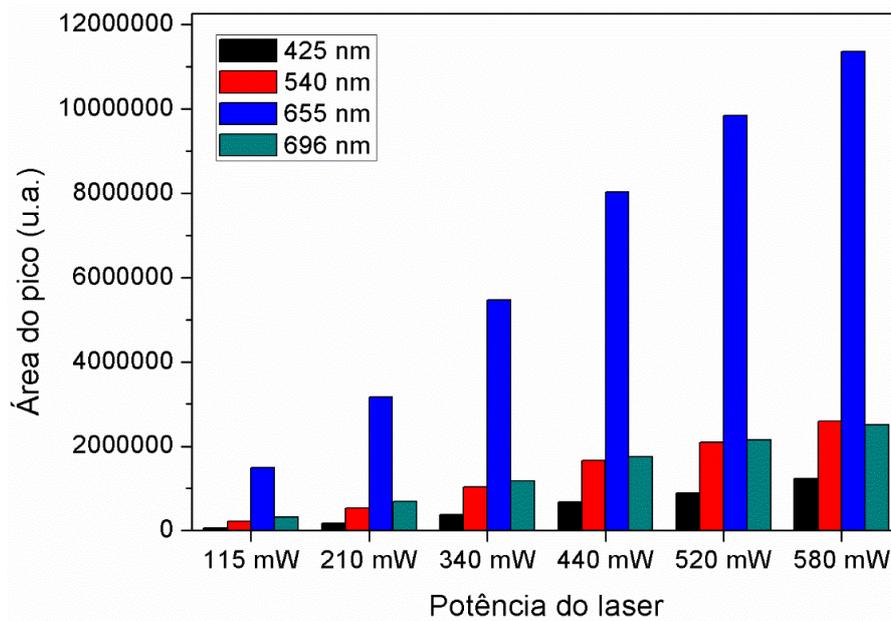
**Figura 57** – Dependência das emissões dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> com o aumento da potência do *laser* ( $\lambda_{exc} = 980$  nm).



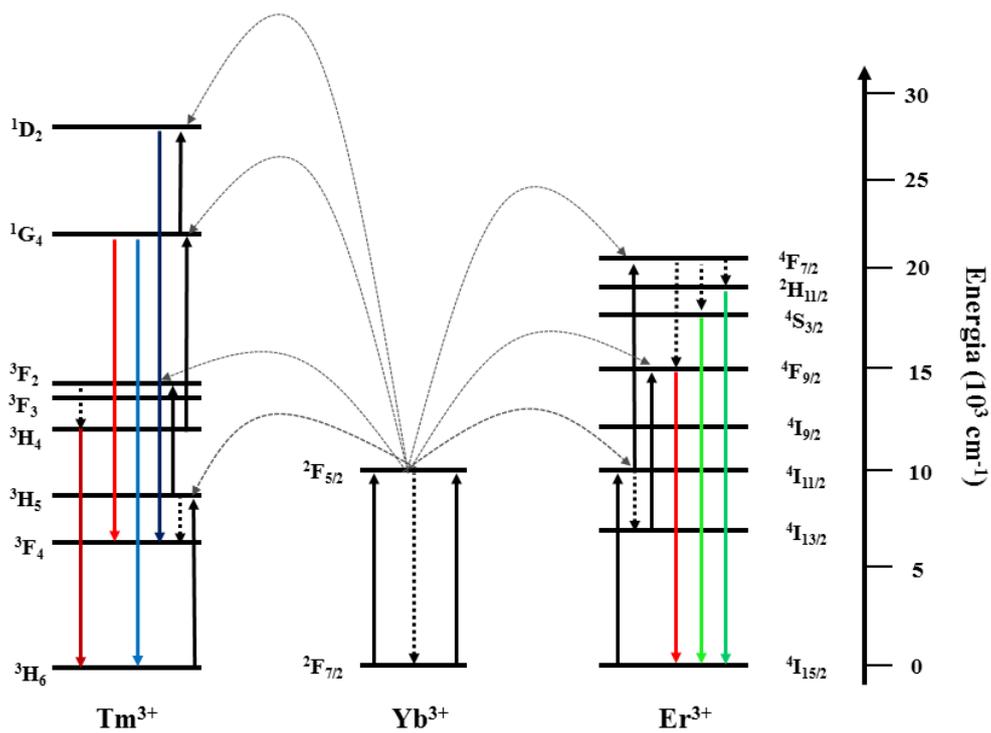
**Figura 58** – Espectros de emissão upconversion dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> mostrando a dependência entre a potência do laser e a intensidade de emissão upconversion ( $\lambda_{ex} = 980$  nm).



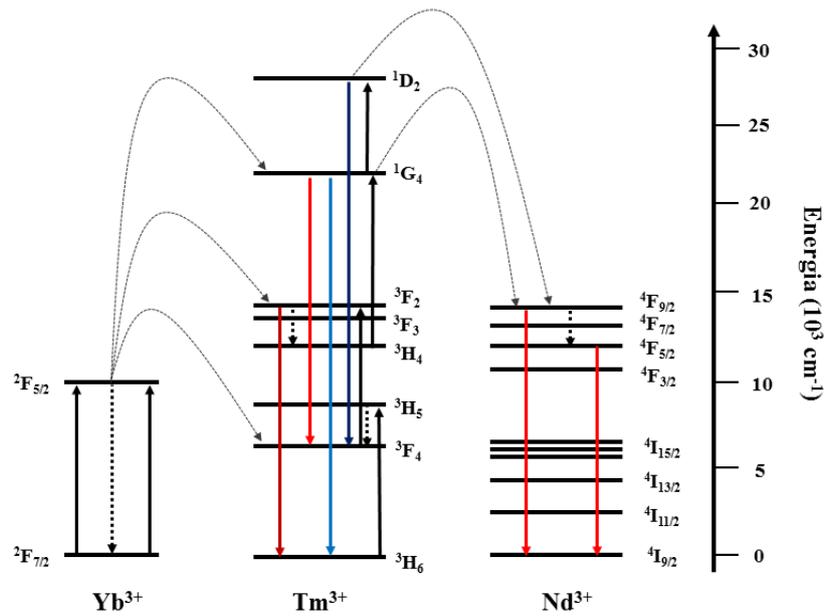
**Figura 59** – Relação entre a potência do laser (980 nm) e as áreas das bandas de emissão do  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>.



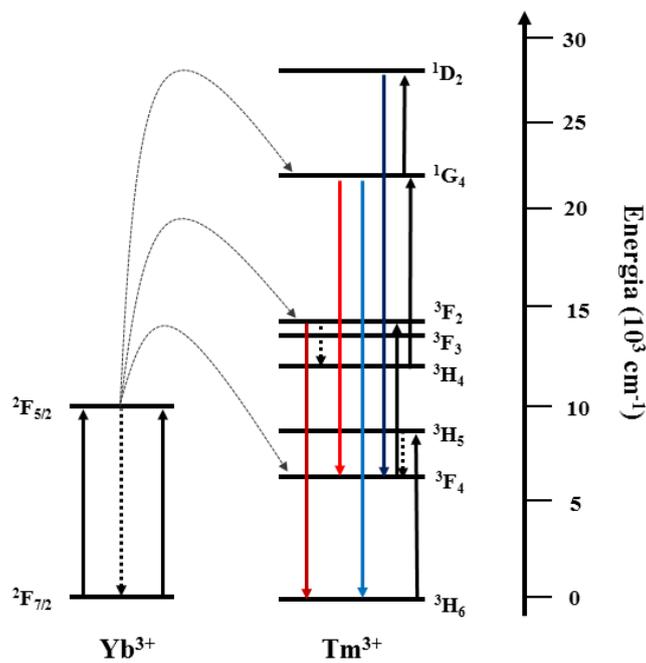
**Figura 60** – Dependência das emissões dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> com o aumento da potência do laser ( $\lambda_{exc} = 980$  nm).



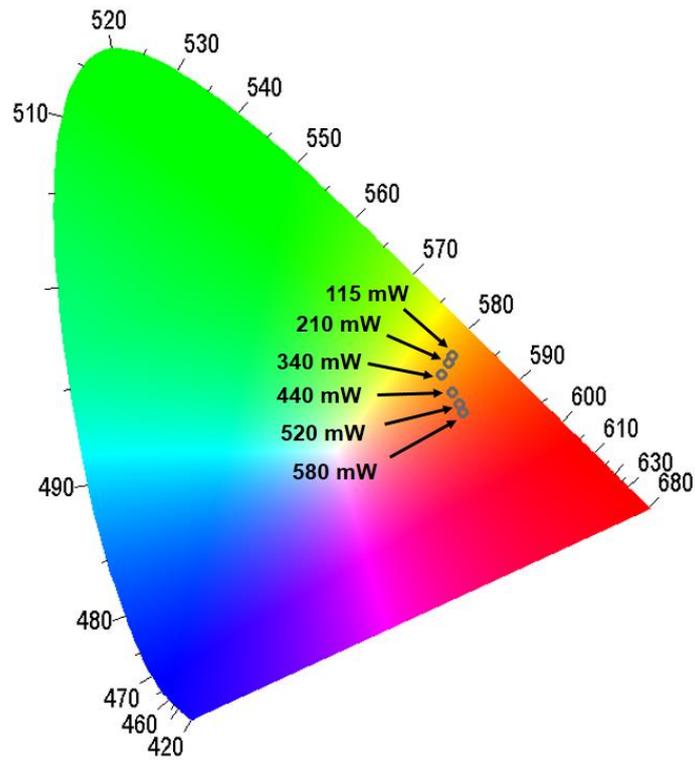
**Figura 61** – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>.



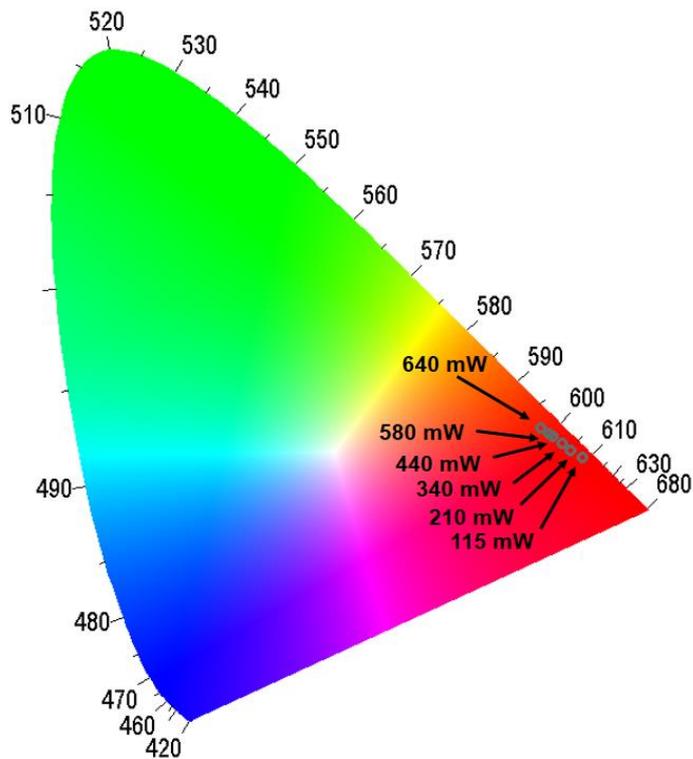
**Figura 62** – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ .



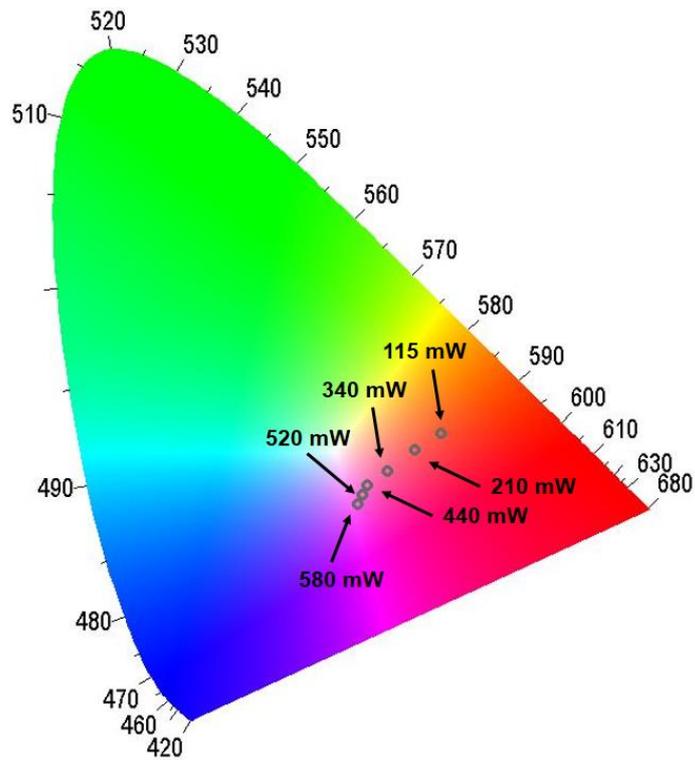
**Figura 63** – Mecanismo de transferência de energia proposto para os cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ .



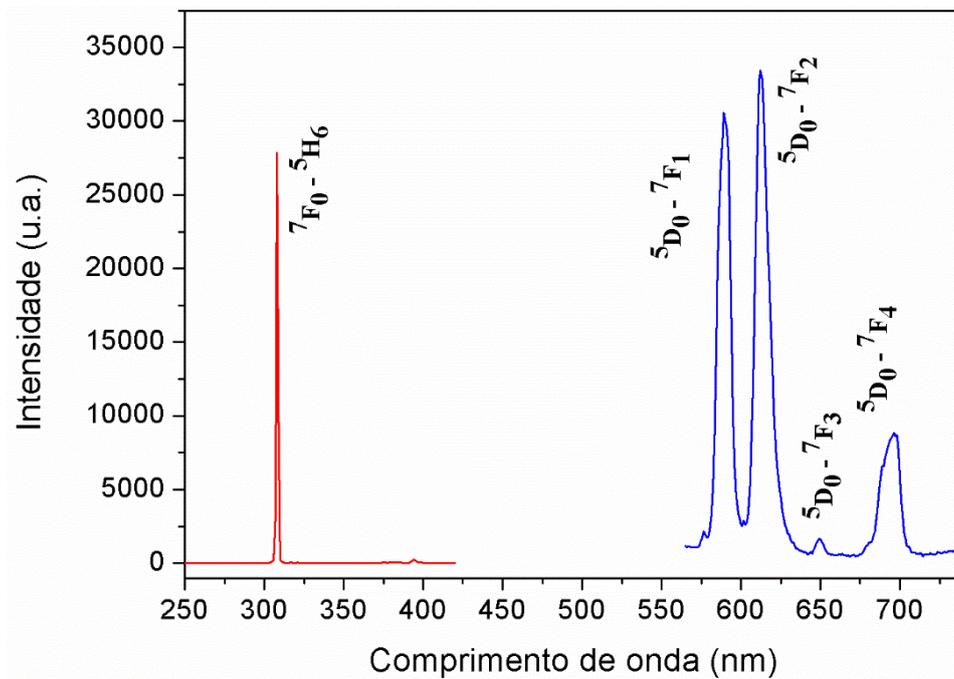
**Figura 64** – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser.



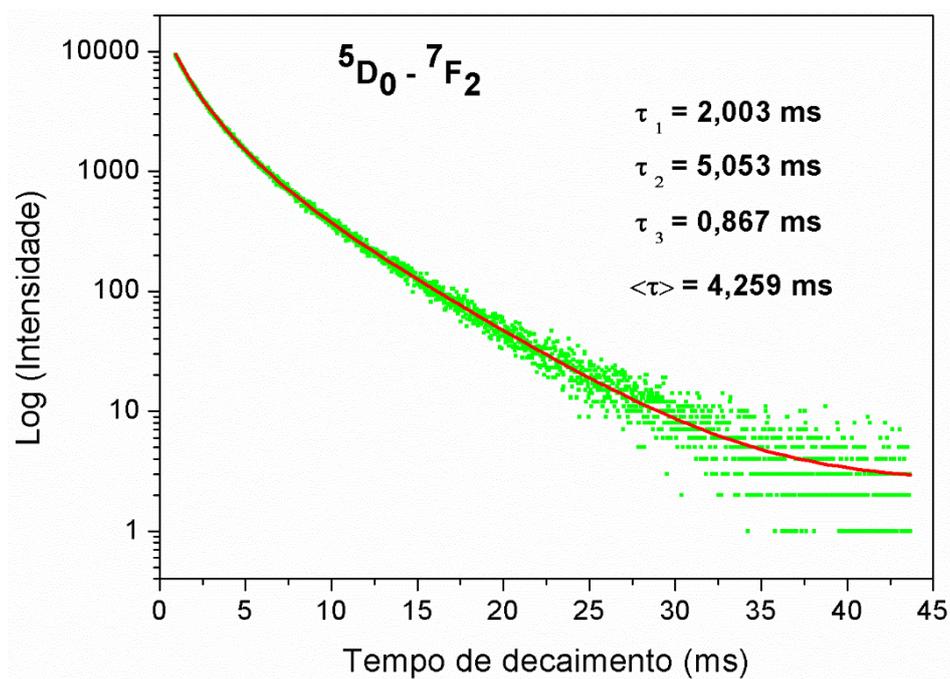
**Figura 65** – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser.



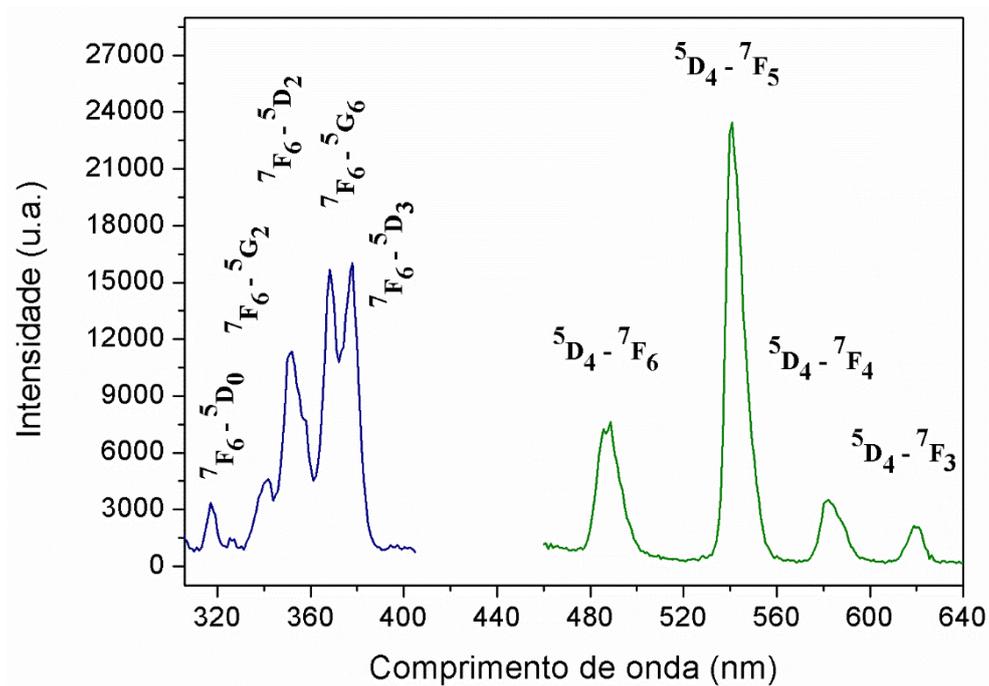
**Figura 66** – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 dos cristais de  $\alpha \rightarrow \beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> a partir da variação da potência do laser.



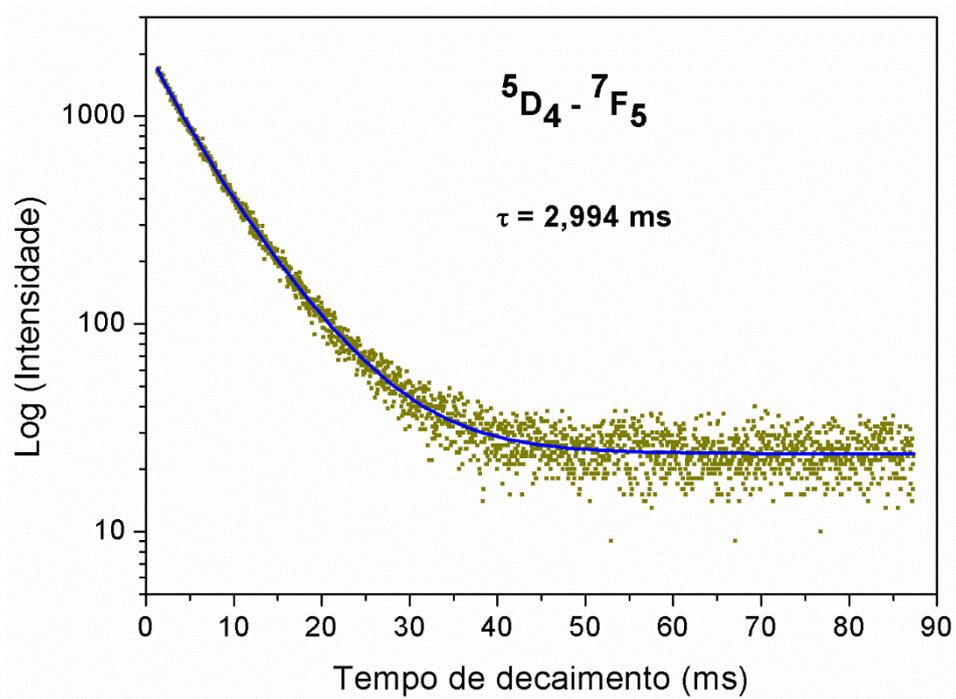
**Figura 67** – Espectros de excitação (—) e emissão downconversion (—) dos cristais de  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ).



**Figura 68** – Curva de decaimento da transição  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  dos cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 69** – Espectros de excitação (—) e emissão downconversion (—) dos nanocristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$ ).



**Figura 70** – Curva de decaimento da transição  ${}^5D_4 - {}^7F_5$  dos cristais de  $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Tb}^{3+}$ .



## The Effect of Hydrothermal Treatment on the Morphologies and Optical Properties of Upconversion NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> Crystals

Marcos A. Calil Júnior,<sup>\*,a,b</sup> Átala A. C. Melo,<sup>b</sup> Emille M. Rodrigues,<sup>c</sup> Fernando A. Sigoli<sup>c</sup> and Marcelo O. Rodrigues<sup>\*,b</sup>

<sup>a</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Campus Valparaíso de Goiás, BR-040, km 6, 72876-601 Valparaíso de Goiás-GO, Brazil

<sup>b</sup>Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70904-970 Brasília-DF, Brazil

<sup>c</sup>Laboratório de Materiais Funcionais, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970 Campinas-SP, Brazil

This work deals with the synthesis and characterization of upconversion NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> crystals. Co-precipitation and hydrothermal methods were used to synthesize NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> crystals. The experimental procedures were modified to obtain crystals in the cubic ( $\alpha$ ) phase, hexagonal ( $\beta$ ) phase or a mixture between cubic and hexagonal ( $\alpha/\beta$ ) phases. Reaction temperature was maintained at 200 °C and the time of hydrothermal treatments were maintained at 24 and 48 h. The average diameter of the crystals ranged from 25 nm to 6.4  $\mu$ m, depending on the chosen synthetic route. These materials can be applied in areas such as photodynamic therapy and bioimaging.

**Keywords:** upconversion, lanthanides, luminescence, NaYF<sub>4</sub> crystals

### Introduction

Inorganic crystals doped with lanthanide ions emerged in the late 1990s and thenceforward they have been intensively investigated due to their potential application in nanotechnology.<sup>1,2</sup> Among the diversity of Ln-doped nanoparticles (NPs) reported, sodium yttrium fluoride (NaYF<sub>4</sub>) has been considered as one of the most promising host matrices, because it presents a high refractive index (1.430-1.470), low lattice phonon energy (< 400 cm<sup>-1</sup>) and high transparency in the ultraviolet and visible regions.<sup>3,4</sup> For these reasons NaYF<sub>4</sub>:Ln NPs with various well-defined morphologies have been considered as excellent choices for the development of upconversion and downconversion nanomaterials.<sup>5</sup>

The control of structures, shape and size of inorganic crystals is of paramount importance to tune their optical properties.<sup>1</sup> Manipulating the morphologies of these crystals is not a simple task due to limitations involving the control of complex process, such as nucleation and crystal growth, during the reactions.<sup>6</sup> Several research groups

have devoted efforts to develop synthetic protocols for controlling the crystallization processes, aiming to obtain crystals with well-defined size distribution, shapes and specific spectroscopic properties. Gao *et al.*<sup>7</sup> reported the synthesis of  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> crystals with controlled size and morphology using ethylenediaminetetraacetic acid as a chelator. There are a wide number of reports that describe syntheses of inorganic crystals via co-precipitation, solvo/hydrothermal, microwave and thermal decomposition routes.<sup>8-11</sup>

NaYF<sub>4</sub> may crystallize as cubic ( $\alpha$ ) or hexagonal ( $\beta$ ) structures. However, a mixture of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phases can be produced depending on the synthetic route.<sup>12</sup> Therefore, NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup> = trivalent lanthanide ion) crystals have been considered as excellent choices for the production of materials for upconversion systems. Normally, organic molecules such as oleic, citric and ethylenediamine acids, polyethyleneimine (PEI), poly(ethylene glycol) (PEG), or polyvinylpyrrolidone (PVP) have been explored as capping agents to control the morphologies and size of the crystals.<sup>13-15</sup>

The crystals doped with lanthanide ions, when functionalized with biocompatible agents, become invisible

\*e-mail: macaliljr@hotmail.com; marcelozohio@unb.br

to the immune system and can easily cross biological barriers. In this way, they can be applied in several areas of biology, biomedicine and medicine. The main areas of application of these materials are in photodynamic therapy and bioimaging.<sup>16</sup>

In this work, NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup>=Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>; Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>; Yb<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup>; Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>; Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>) crystals were synthesized by a co-precipitation method and by a hydrothermal method, using tartaric acid as capping agent for controlling the particle size and morphology. We focused on the investigation of the luminescence properties of  $\alpha$ -,  $\alpha/\beta$ -,  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> phases.

## Experimental

In a typical synthesis of monodisperse  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals, NaOH (8.7 mmol), NaF (2.4 mmol) and tartaric acid (0.47 mmol) were dissolved in distilled water (10 mL) to obtain a transparent solution. Then, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.44 mmol), Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.11 mmol), Tm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.01 mmol) and Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.01 mmol) were dissolved in 1.6 mL of distilled water. Both solutions were mixed together under vigorous stirring at room temperature. After stirring for 1 h, the mixture was transferred into a 23 mL Teflon-lined autoclave, sealed and maintained at 200 °C (with a ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>) for 24 h. After slowly cooling to room temperature, the product was collected by centrifugation and washed with distilled water and ethanol several times, and then dried at room temperature. The same procedure was used to synthesize  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup>, but without the hydrothermal treatment; all reagents were mixed together and no hydrothermal treatment was performed.

To synthesize  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals, 22 mg of  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals were dispersed into a solution containing Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (0.44 mmol) in 1.6 mL of distilled water. A second solution with NaOH (8.7 mmol), NaF (2.4 mmol) and tartaric acid (0.47 mmol) dissolved in 10 mL of distilled water was prepared. Both solutions were mixed together and vigorously stirred at room temperature for 1 h and then transferred into a Teflon-lined autoclave, sealed and maintained at 200 °C for 24 h. The as-synthesized crystals were collected, washed and dried as cited previously.

The same procedure was used to synthesize crystals doped with Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>.

### Crystals characterization

X-ray powder diffraction (XRD) patterns were recorded with a Bruker D8-Focus Discover diffractometer using

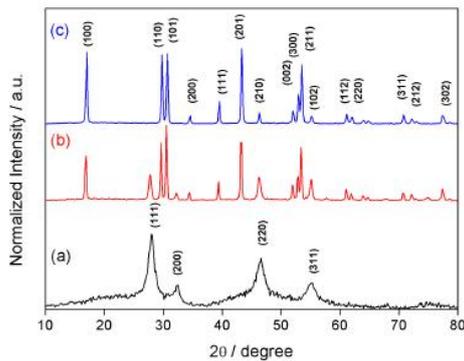
radiation of 1.541 Å (40 kV and 30 mA). High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were obtained on a JEOL JEM-2100 microscope operating at an accelerating voltage of 200 kV. High-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) images were obtained after depositing the sample on copper stripes. The samples were sputtered with gold using a Denton Vacuum Desk V. The images were obtained with a JEOL JSM-6610 microscope. The fluorescence spectra of the crystals were obtained using a Horiba iHR-320 fluorescence spectrometer.

## Results and Discussion

### Structural and morphological characterization

The reaction temperature and time are parameters that play important role in controlling the NaYF<sub>4</sub> crystal phase and morphology. Figure 1 shows the XRD patterns of  $\alpha$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>,  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>,  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals. These XRD patterns are representative of the other NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> crystals synthesized and clearly illustrate the formation of  $\alpha$ -,  $\alpha/\beta$ - and  $\beta$ -phases. It is found that  $\alpha$ -phase crystals can be obtained from the synthetic route without hydrothermal treatment, as presented in Figure 1a. The  $\alpha/\beta$ -phase can be obtained by a single hydrothermal treatment step at 200 °C and pure  $\beta$ -phase crystals can be obtained with an additional second hydrothermal treatment step at 200 °C (Figures 1b and 1c). The crystallinity of the crystals increases with the application of hydrothermal treatments. The intensity and position of 28.05° (111), 32.57° (200), 46.62° (220) and 55.30° (311) diffraction peaks can be assigned to the  $\alpha$ -phase and the intensity and position of 17.12° (100), 29.79° (110), 30.66° (101), 34.56° (200), 39.51° (111), 43.32° (201), 46.15° (210), 51.89° (002), 52.85° (300), 53.52° (211), 55.16° (102), 61.02° (112), 61.98° (220), 70.85° (311), 72.21° (212) and 77.40° (302) diffraction peaks can be assigned to the  $\beta$ -phase. The diffraction peaks of cubic and hexagonal phases of NaYF<sub>4</sub> crystals agree with values found in the literature.<sup>17</sup> In the cubic phase of NaYF<sub>4</sub> crystals, the cation sites are equal, since the sodium and yttrium atoms are allocated randomly in the cationic sublattice. In the hexagonal phase, the cation sites are not equal, since there are three different types of cations sites.<sup>18</sup>

Figure 2 shows the representative HRTEM and HRSEM images of NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> crystals in different crystalline phases. In the  $\alpha$ -phase, the crystals are agglomerated (Figure 2a) and its morphology is not well-determined, while the  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals are monodispersed, spherical and have an average diameter of 27.2 nm (Figures 2b-2d). The HRSEM



**Figure 1.** XRD patterns of (a)  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ , (b)  $\alpha/\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  and (c)  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$  crystals. Reaction conditions: reaction temperature (a) room temperature, (b) 200 °C, (c) 200 °C; reaction time (a) 30 min, (b) 24 h, (c) 24 h plus 24 h.

images shown in the Figures 2e and 2f clearly indicate the formation of  $\text{NaYF}_4$  crystals with a morphology of hexagonal hollow micro-rods. The average diameter of the crystals in the  $\beta$ -phase is about 3  $\mu\text{m}$  and the average length is about 6.4  $\mu\text{m}$ . Yang *et al.*<sup>17</sup> also reported the synthesis of  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$  crystals using tartaric acid as capping agent and obtained hexagonal tablets with an average diameter of 4.6  $\mu\text{m}$  and an average length of 1.3  $\mu\text{m}$ . The difference of average diameter of our synthesized crystals and those reported by Yang *et al.*<sup>17</sup> can be explained by reaction time; we used a 24 plus 24 h route to synthesized hexagonal crystals, while Yang *et al.* used a route of 12 h. This additional time was essential for crystal growth. Also, we found that the phase transition process can be controlled by the reaction time at the same

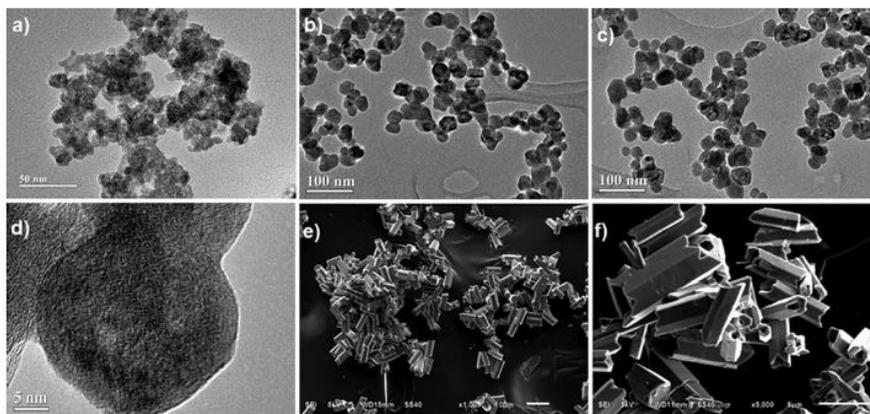
hydrothermal temperature (200 °C). When the reaction time is increased, a hexagonal phase emerges.

#### Upconversion photoluminescence properties

$\text{NaYF}_4$ : $\text{Ln}^{3+}$  crystals can show upconversion photoluminescence in all  $\alpha$ -,  $\alpha/\beta$ - and  $\beta$ -phases (see Figure S1 in Supplementary Information). The photoluminescence measurements were performed in the solid state. Under 980 nm laser excitation,  $\alpha/\beta$ - and  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  crystals show bands in the green emission region with maxima at 519 nm ( ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ) and 538 nm ( ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ). The band in the red emission region with maximum at 653 nm is attributable to the  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  transition of the  $\text{Er}^{3+}$  ions. No upconversion emission is emitted by the  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  crystals because cubic crystals are more symmetrical than cubic/hexagonal and hexagonal crystals, since the photoluminescence is inversely proportional to the symmetry of the crystals. In this work, the discussion about  $\alpha/\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  crystals is representative.

The excitation power-dependent upconversion of  $\alpha/\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  crystals was investigated (Figure 3). These crystals were chosen because of the small size of the crystals associated with good emission luminescence, which are essential for applications in the medical and biomedical fields. The bands in red emission region are more favored with increasing laser power in both  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -,  $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ - and  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ -doped crystals. In the case of  $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ -doped crystals, the band in blue emission region is more favored with increasing laser power.

It is found that the upconversion emission intensity ( $I_{UC}$ ) is directly proportional to the infrared laser power ( $I_{IR}$ ),



**Figure 2.** Representative HRTEM images of (a)  $\alpha$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$  and (b, c, d)  $\alpha/\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ . Representative HRSEM images of (e, f)  $\beta$ - $\text{NaYF}_4$ : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ .

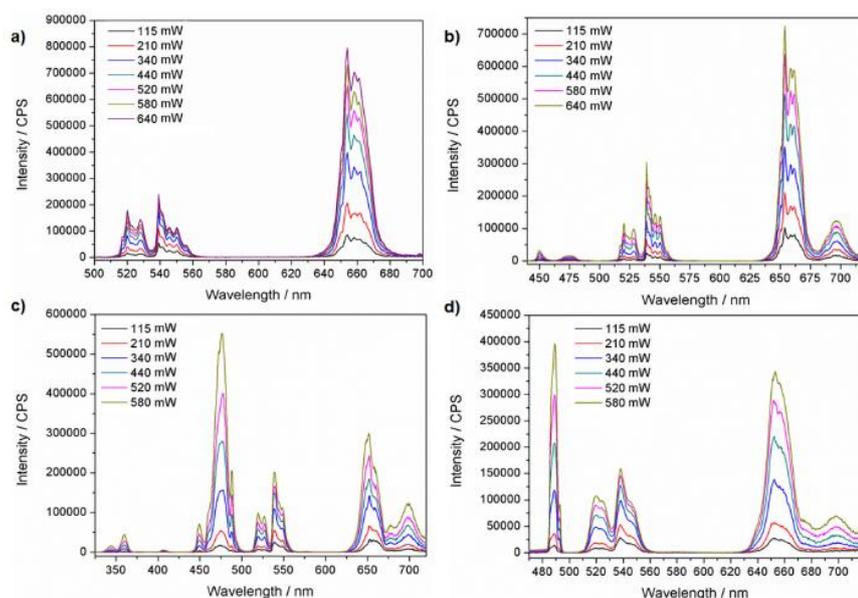


Figure 3. Upconversion emission spectra of (a)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, (b)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, (c)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals excited with different laser powers.

and in this way the number of absorbed photons can be calculated.<sup>19</sup> The laser power dependence of the upconverted emissions was obtained by fitting the experimental data (Figure 4). All four Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup>-doped crystals show two- or three-photon excitation processes. In the case of NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> crystals, a slope of 2 for the green emission in 520 nm, 2 for the green emission in 540 nm and 2 for the red emission in 654 nm were obtained (these values have been approximated to an integer). The peak areas of the upconverted emission bands (see Figure S2 in Supplementary Information) show that the intensity of the emission bands are changed when the laser power is increased.

Figure 5 shows the CIE 1931 chromaticity diagrams of the laser power dependence of the synthesized crystals. For the  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>,  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals, as the laser power increases, the emission color of the crystals dislocates to the red region, since  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  transition is more favored in both  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> and  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> crystals,  $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$  transition is more favored in the  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals. Moreover, for the  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> crystals, the emission color dislocates to the blue region, since  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  transition is more favored with increasing laser power.

The energy level diagrams and proposed energy transfer mechanisms of the synthesized crystals are shown in the Supplementary Information (Figures S3-S6), according to the literature.<sup>20-23</sup> For the  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> (Figure S3), both red and green emissions need two-photon process to populate the  $^2H_{11/2}$ ,  $^4S_{3/2}$  and  $^4F_{9/2}$  levels. Initially, the ground state electrons are excited to the  $^4I_{11/2}$  intermediate state of the Er<sup>3+</sup> ion and then excited to the  $^4F_{7/2}$  state via energy transfer from the Yb<sup>3+</sup> ions to the Er<sup>3+</sup> ions. Secondly, a nonradiative decay occurs from the  $^2H_{11/2}$  and  $^4S_{3/2}$  excited state levels and then these electrons return to ground state and the green (520 and 540 nm) UC emission is generated. Subsequently, the excited electrons also can populate the  $^4F_{9/2}$  excited state level and then decay to the  $^4I_{15/2}$  ground state level to produce the red (654 nm) UC emission.

## Conclusions

The lanthanide-doped NaYF<sub>4</sub> crystals with controlled sizes have been synthesized by co-precipitation and hydrothermal methods. The morphology of the  $\alpha$ ,  $\alpha/\beta$  and  $\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> crystals was discussed. The use of the co-precipitation method produced crystals in the  $\alpha$ -phase, while the use of 24 h hydrothermal treatment produced crystals in the  $\alpha/\beta$ -phase and the use of two subsequent hydrothermal treatments (24 plus 24 h) produced crystals

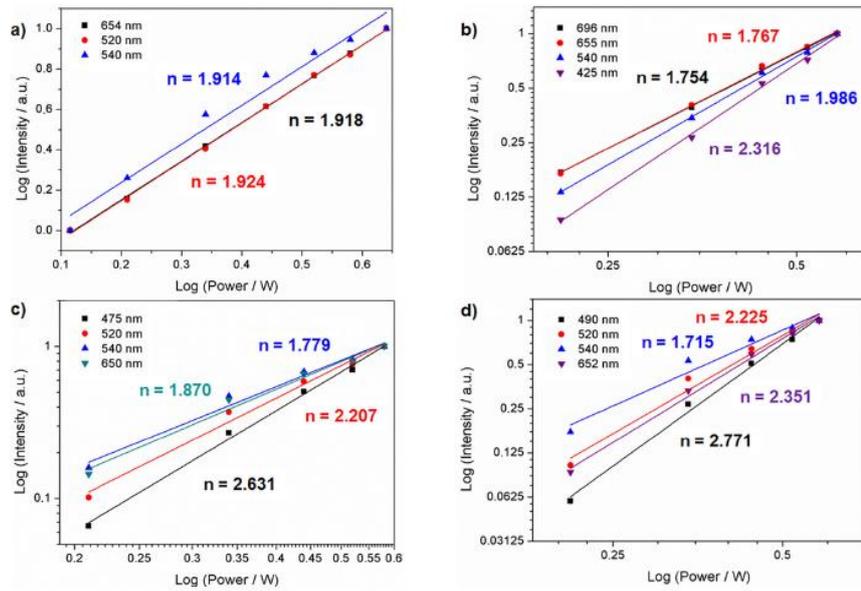


Figure 4. Laser power dependence of the upconverted emissions of (a)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, (b)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, (c)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals.

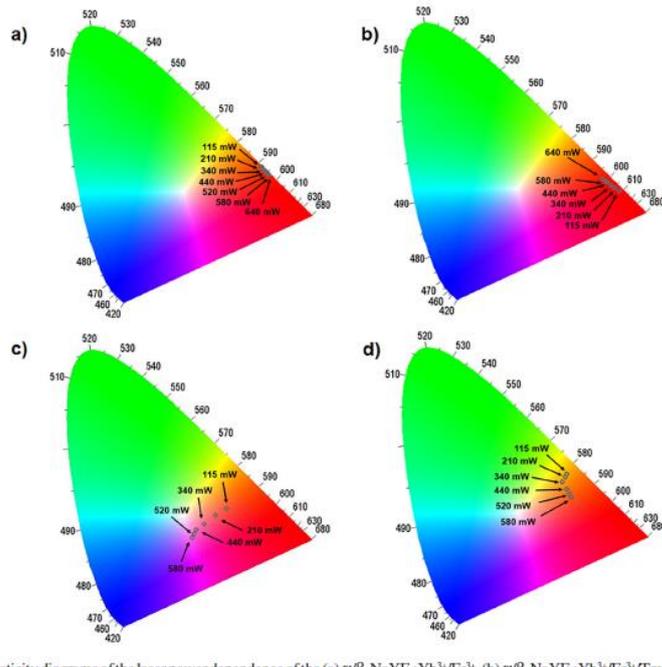


Figure 5. CIE 1931 chromaticity diagrams of the laser power dependence of the (a)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>, (b)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>, (c)  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup> and  $\alpha/\beta$ -NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Nd<sup>3+</sup> crystals.

in the  $\beta$ -phase. In addition, the UC luminescence properties of the NaYF<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> crystals under 980 nm excitation were thoroughly investigated. We found that the UC luminescence properties are dependent on the size and morphology of the crystals. In general, the  $\beta$ -phase crystals showed higher luminescence intensity than  $\alpha$ -phase and  $\alpha/\beta$ -phase crystals, since the  $\beta$ -phase is less symmetric than the  $\alpha$ - and  $\alpha/\beta$ -phases. Furthermore, these materials are expected to have potential applications in biological areas, such as in photodynamic therapy and bioimaging.

### Supplementary Information

Supplementary data are available free of charge at <http://jbcs.sbq.org.br> as PDF file.

### Acknowledgments

The authors thank National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES), Foundation for Scientific and Technological Enterprises (FINATEC), the Research and Graduate School of the University of Brasilia (DPP-UnB), INCT-Inami and Research Support Foundation of the Federal District (FAP-DF) for partial financial support.

### References

1. Qiu, P.; Zhou, N.; Chen, H.; Zhang, C.; Gao, G.; Cui, D.; *Nanoscale* **2013**, *5*, 11512.
2. Zheng, W.; Zhou, S.; Chen, Z.; Hu, P.; Liu, Y.; Tu, D.; Zhu, H.; Li, R.; Huang, M.; Chen, X.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6671.
3. Renero-Lecuna, C.; Martín-Rodríguez, R.; Valiente, R.; González, J.; Rodríguez, F.; Krämer, K. W.; Güdel, H. U.; *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3442.
4. Thoma, R. E.; Herbert, G. M.; Insley, H.; Weaver, C. F.; *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1005.
5. Wang, F.; Liu, X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5642.
6. Zeng, S.; Ren, G.; Xu, C.; Yang, Q.; *CrystEngComm* **2011**, *13*, 1384.
7. Gao, W.; Zheng, H.; Han, Q.; He, E.; Wang, R.; *CrystEngComm* **2014**, *16*, 6697.
8. Xia, A.; Deng, Y.; Shi, H.; Hu, J.; Zhang, J.; Wu, S.; Chen, Q.; Huang, X.; Shen, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 18329.
9. Assaaoudi, H.; Shan, G.-B.; Dyck, N.; Demopoulos, G. P.; *CrystEngComm* **2013**, *15*, 4739.
10. Hazra, C.; Samanta, T.; Asaithambi, A. V.; Mahalingam, V.; *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6623.
11. Mahalingam, V.; Vetrone, F.; Naccache, R.; Speghini, A.; Capobianco, J. A.; *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3149.
12. Sui, Y.; Tao, K.; Tian, Q.; Sun, K.; *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 1732.
13. Wong, H.-T.; Vetrone, F.; Naccache, R.; Chan, H. L. W.; Hao, J.; Capobianco, J.; *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16589.
14. Tang, S.-H.; Wang, J.; Yang, C.-X.; Dong, L.-X.; Kong, D.; Yan, X.-P.; *Nanoscale* **2014**, *6*, 8037.
15. Hu, Y.; Sun, Y.; Li, Y.; Sun, S.; Huo, J.; Zhao, X.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 43653.
16. Gnach, A.; Lipinski, T.; Bednarkiewicz, A.; Rybka, J.; Capobianco, J. A.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1299.
17. Yang, J.; Shen, D.; Li, X.; Li, W.; Fang, Y.; Wei, Y.; Yao, C.; Tu, B.; Zhang, F.; Zhao, D.; *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13642.
18. Wang, Z.; Hao, J.; Chan, H. L. W.; Wong, W. T.; Wong, K. L.; *Small* **2012**, *8*, 1863.
19. Pollnau, M.; Gamellin, D. R.; Lüthi, S. R.; Güdel, H. U.; Hehlen, M. P.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 3337.
20. Park, Y. I.; Lee, K. T.; Suh, Y. D.; Hyeon, T.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1302.
21. Glaspell, G.; Anderson, J.; Wilkins, J. R.; El-Shall, M. S.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11527.
22. Li, C.; Quan, Z.; Yang, J.; Yang, P.; Lin, J.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6329.
23. Lv, R.; Yang, G.; He, F.; Dai, Y.; Gai, S.; Yang, P.; *Nanoscale* **2014**, *6*, 14799.

Submitted: September 30, 2016

Published online: April 11, 2017

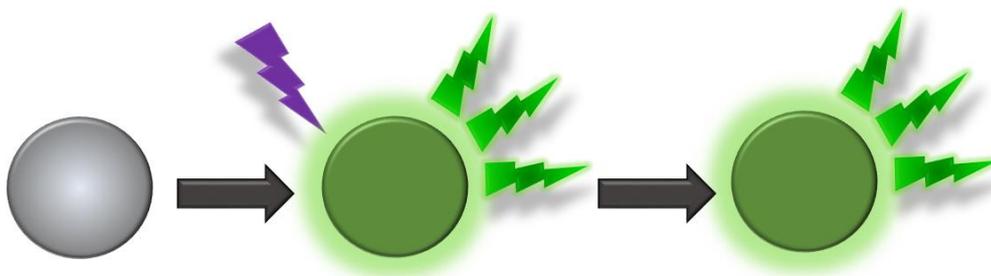
# **Capítulo 2**

## **Materiais com Luminescência Persistente**

# **1. Revisão Bibliográfica**

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A luminescência persistente é um fenômeno apresentado por alguns materiais fotônicos que possuem a capacidade de emitir luz após a remoção da fonte de excitação. O processo de emissão de luz pode durar desde alguns segundos a até mesmo horas.<sup>110</sup> Esses materiais podem ser empregados em diversas áreas, tais como armazenamento óptico, decoração, sinais de trânsito e de emergência, células solares, bioimageamento, diagnóstico médico, dentre outras.<sup>111-115</sup> A Figura 71 mostra a ilustração esquemática do princípio de funcionamento da luminescência persistente, na qual uma amostra foi excitada e, após a retirada da fonte de excitação, continuou emitindo luz. Diversos tipos de radiação podem ser utilizados como fontes de excitação em sistemas que apresentam o fenômeno da luminescência persistente, tais como a radiação ultravioleta e a luz visível. Enquanto o processo de excitação pode durar apenas alguns minutos, o processo de emissão de luz pode durar diversas horas, após a remoção da fonte de excitação.<sup>116</sup>



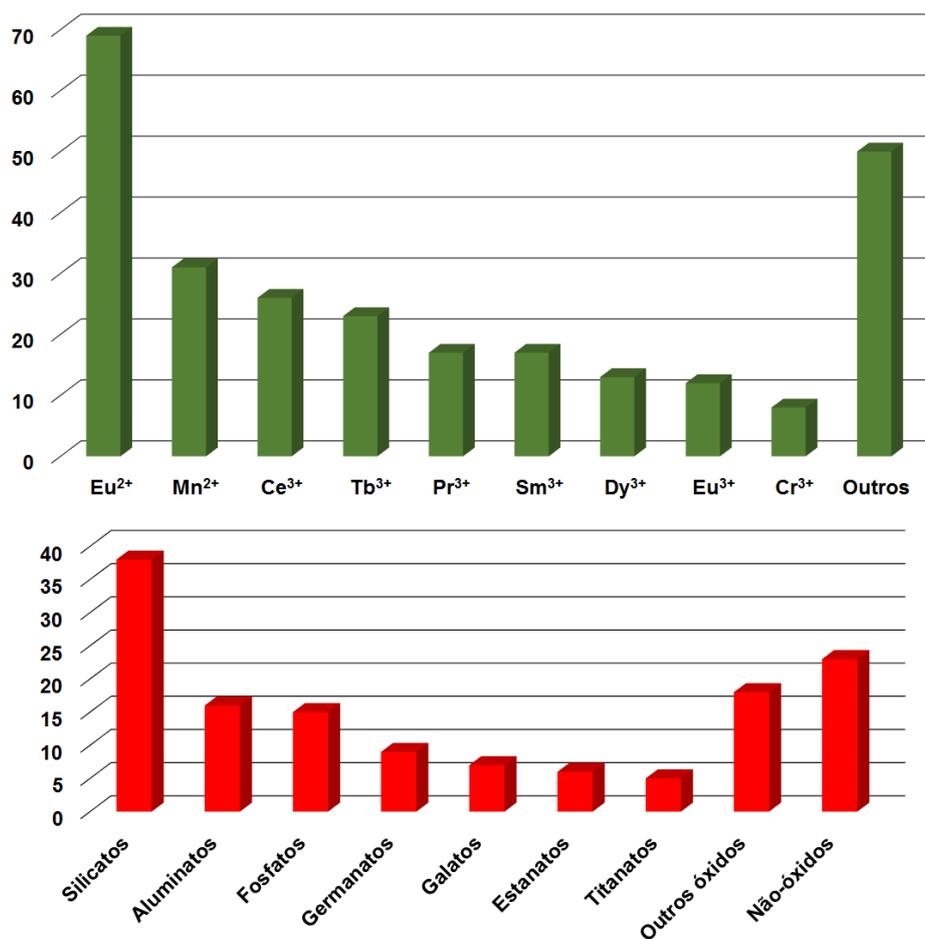
**Figura 71** – Ilustração esquemática do princípio de funcionamento da luminescência persistente.

Os primeiros relatos sistemáticos da utilização de materiais que apresentam o fenômeno da luminescência persistente datam do início do século XVII, quando o sapateiro italiano Vincenzo Casciarolo observou uma intensa luminescência de um mineral, o qual emitia luz no escuro durante, aproximadamente, 30 minutos, sem a presença de fontes de excitação. O mineral ficou conhecido como a Pedra de Bologna e, naquela época, era descrito como sendo capaz atrair a luz dourada do sol.<sup>117</sup>

Durante muitos anos acreditou-se que a Pedra de Bologna era baseada em sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ), entretanto, descobriu-se, recentemente, que se tratava de sulfeto de bário ( $\text{BaS}$ ) e a luminescência persistente estava relacionada com a presença de impurezas, sob a forma de íons cobre ( $\text{Cu}^+$ ).<sup>118,119</sup> Outros relatos, embora não-científicos, também comentam sobre a observação do fenômeno da luminescência persistente em pinturas chinesas há mais de 1000 anos.<sup>120</sup>

No século XX, as pesquisas envolvendo materiais com luminescência persistente somente se intensificaram a partir de 1996, após a publicação do trabalho envolvendo a síntese do composto  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Dy}^{3+}$ , por Matsuzawa e colaboradores.<sup>121</sup> A publicação do trabalho de Matsuzawa é considerado um marco no desenvolvimento de materiais com luminescência persistente devido as principais características apresentadas pelo material sintetizado: alta intensidade de luminescência e longo tempo de persistência da luminescência.

Após a publicação do trabalho de Matsuzawa e colaboradores, o número de matrizes e íons ativadores pesquisados cresceu significativamente. Inicialmente, as pesquisas eram baseadas, principalmente, em matrizes de aluminatos dopadas com íons  $\text{Eu}^{2+}$ . Desde então, o número de matrizes hospedeiras e íons ativadores pesquisados cresceu significativamente. A Figura 72 mostra os principais tipos de matrizes e íons dopantes pesquisados. Dentre os íons ativadores,  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  são alguns dos íons mais pesquisados, enquanto as matrizes mais pesquisadas são aquelas baseadas em silicatos.<sup>119</sup>



**Figura 72** – Principais íons metálicos e matrizes empregados em materiais luminescência persistente (adaptado de referência [119]).

### 1.1 – Métodos de Obtenção de Partículas com Luminescência Persistente

Diversas rotas sintéticas podem ser utilizadas para a obtenção de materiais com luminescência persistente. O tipo de rota sintética pode influenciar diretamente em diversos fatores, como estrutura e morfologia, tempo de vida de luminescência e distribuição de defeitos.<sup>112</sup>

As rotas sintéticas desses materiais podem ser classificadas em duas categorias diferentes; 1) a síntese das partículas e um posterior tratamento para a obtenção do fenômeno da luminescência persistente, ou, 2) a síntese direta de partículas (apenas uma etapa) com luminescência persistente, seguido de um ou mais tratamentos para alteração estrutural e/ou morfológica. De uma maneira

geral, essas rotas sintéticas necessitam de tratamentos térmicos sob temperaturas elevadas.

Os principais métodos de obtenção de partículas com luminescência persistente são: reação em estado sólido, método hidrotérmico, método sol-gel, método de combustão, *electrospinning* e coprecipitação em meio aquoso, dentre outros. A Tabela 7 mostra uma comparação entre alguns métodos de síntese de partículas com luminescência persistente.

**Tabela 7** – Comparação entre os principais métodos de síntese de partículas com luminescência persistente.

Método	Matriz	Tempo de Luminescência Persistente	Referência
Decomposição Térmica	GdO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> :Yb <sup>3+</sup>	144 h	[122]
<i>Electrospinning</i>	SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> /Dy <sup>3+</sup>	3,8 min	[123]
<i>Electrospinning</i>	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>2+</sup> /Nd <sup>3+</sup>	6 h	[124]
Estado Sólido	Sr <sub>5</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl:Eu <sup>2+</sup>	15 min	[125]
Estado Sólido	Ca <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O:Eu <sup>2+</sup>	2 h	[126]
Estado Sólido	BaZrSi <sub>3</sub> O <sub>9</sub> :Eu <sup>2+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	15 h	[127]
Hidrotérmico	ZnGa <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup>	72 h	[128]
Hidrotérmico	ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Cr <sup>3+</sup>	20 min	[115]
Sol-Gel	ZnSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup> /Dy <sup>3+</sup>	6 h	[129]
Sol-Gel	Zn <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>10</sub> :Cr <sup>3+</sup> /Pr <sup>3+</sup>	900 h	[130]

A partir da rota sintética e do tipo de matriz hospedeira escolhida, os materiais com luminescência persistente podem ser classificados em diferentes categorias. De acordo com o tipo de matriz, esses materiais podem ser classificados em silicatos, aluminatos e não-óxidos. Baseado no tipo de íon ativador, os materiais com luminescência persistente podem ser classificados em íons terras raras e íons de metais de transição, ou devido à presença de defeitos. De acordo com o comprimento de onda de emissão, esses materiais podem ser classificados em materiais com emissão na região do visível e materiais com emissão no infravermelho próximo do espectro eletromagnético.<sup>131</sup>

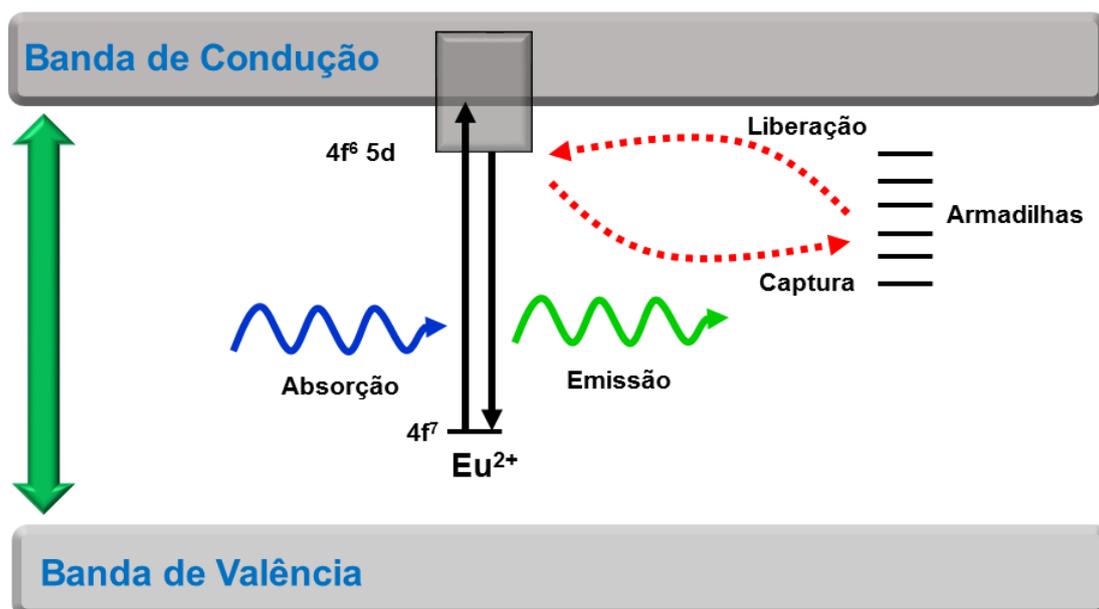
## 1.2 – Mecanismo de Luminescência Persistente

Não há um consenso sobre o tipo de mecanismo que os materiais com luminescência persistente apresentam, sendo que, na literatura, diversos mecanismos são reportados, embora alguns sejam mais aceitos que outros. Os mecanismos mais aceitos ultimamente são conhecidos como modelo da banda de condução e banda de valência, modelo do tunelamento quântico e o modelo da vacância de oxigênio. Embora diferentes matrizes e íons ativadores apresentem diferentes mecanismos de luminescência, o modelo da banda de condução e banda de valência é o mais utilizado atualmente.

Nessa classe de materiais há dois tipos de centros emissores de luz, as armadilhas e os íons ativadores. Os íons ativadores são aqueles que emitem luz exatamente após serem excitados, enquanto as armadilhas, apesar de não emitirem luz diretamente, armazenam a energia de excitação. Desta maneira, no fenômeno da luminescência persistente, o comprimento de onda de emissão é regido pelo íon ativador, enquanto a intensidade e o tempo de vida da emissão são regidos pelas armadilhas.<sup>132,133</sup>

Nos materiais com luminescência persistente, inicialmente, ocorre a excitação do material e, posteriormente, a energia é absorvida e armazenada em armadilhas presentes na matriz hospedeira. Após cessar a fonte de excitação, essa energia armazenada nos defeitos somente é liberada a partir da ativação térmica pelos centros emissores, ocorrendo, assim, a emissão de luz (podendo durar desde alguns segundos a até horas).<sup>119,131</sup>

A Figura 73 mostra a ilustração esquemática do mecanismo de luminescência persistente de uma matriz dopada com íons  $\text{Eu}^{2+}$ . Inicialmente, os íons  $\text{Eu}^{2+}$  absorvem fótons, os quais são transferidos dos orbitais 4f para os orbitais 5d. Esses elétrons excitados podem ser capturados em armadilhas presentes na matriz. Para uma certa quantidade específica de armadilhas, a energia térmica presente sob temperatura ambiente já é suficiente para provocar a liberação dos fótons presos dentro das armadilhas e, conseqüentemente, conduzir a emissão tardia de luz pelos íons  $\text{Eu}^{2+}$ .<sup>119</sup>



**Figura 73** – Ilustração esquemática do mecanismo de luminescência persistente de uma matriz dopada com íons  $\text{Eu}^{2+}$  (adaptado da referência [119]).

Um dos mecanismos de luminescência persistente mais aceitos é o mecanismo proposto por Aitasalo e colaboradores. Nesse mecanismo, desenvolvido para a matriz  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{R}^{3+}$ , os elétrons são excitados do estado fundamental 4f dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  para os níveis 5d. Logo após, os elétrons são presos da banda de condução para a vacância de átomos de oxigênio. Nessa situação, os elétrons podem migrar de uma armadilha para outra a partir do ganho ou perda de energia térmica. Quando o sentido inverso ocorre, ou seja, os elétrons passam das armadilhas para o estado fundamental 4f, ocorre o fenômeno da luminescência persistente. A presença de um outro íon de terra rara,  $\text{R}^{3+}$ , pode provocar um aumento no tempo de persistência da luminescência, a partir da geração de um número maior de armadilhas.<sup>134</sup> A Figura 74 mostra uma ilustração do mecanismo proposto Aitasalo e colaboradores.

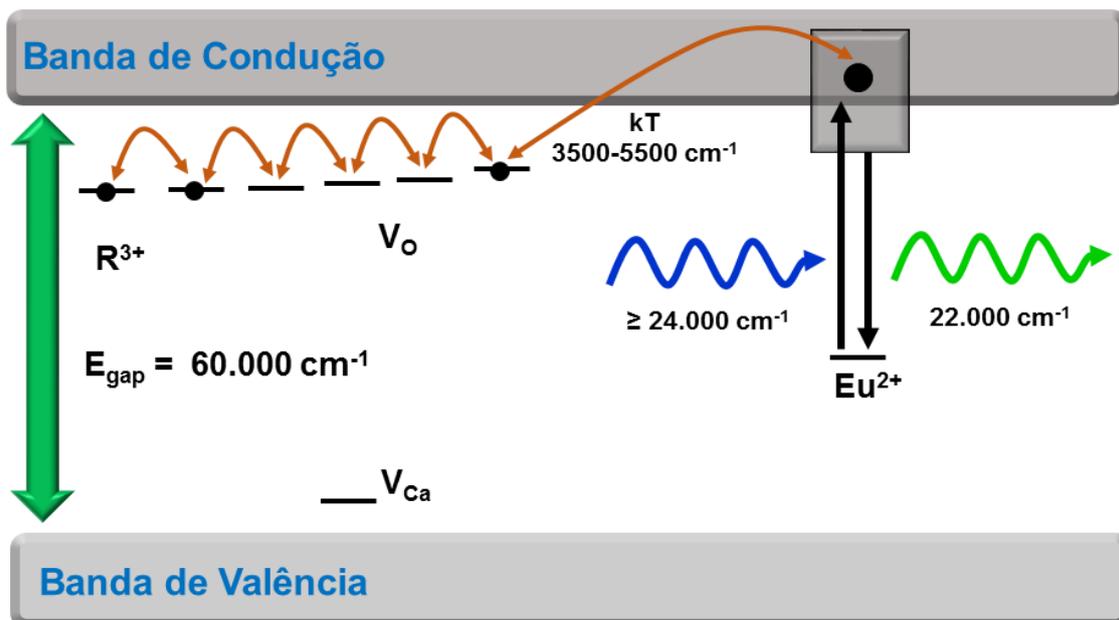
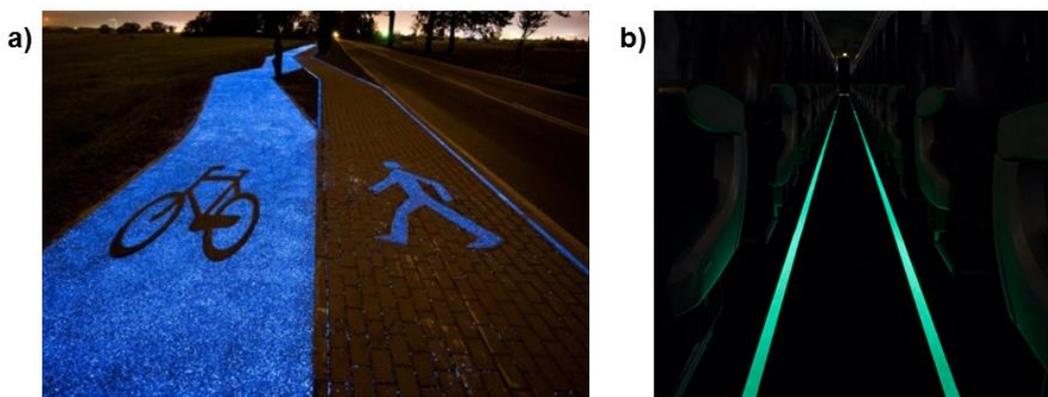


Figura 74 – Ilustração esquemática do mecanismo de luminescência persistente da matriz  $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{R}^{3+}$  (adaptado da referência [134]).

### 1.3 – Tipos de Aplicações

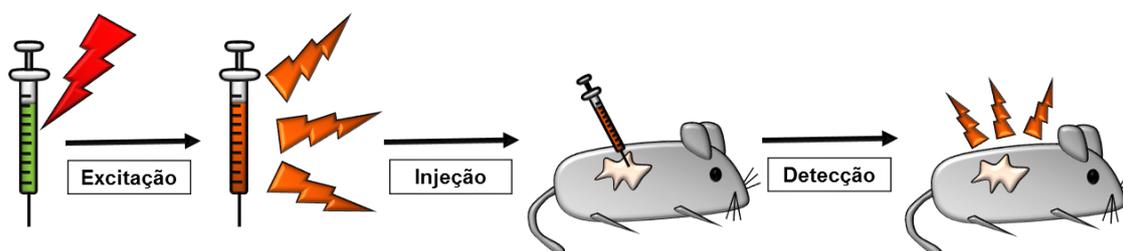
As partículas com luminescência persistente podem ser aplicadas em inúmeras áreas, sendo que o tipo de aplicação está diretamente relacionado com o tempo de vida da luminescência apresentado pelos materiais e os comprimentos de onda de emissão. As principais aplicações que esses materiais podem ter são: bioimageamento e terapia fotodinâmica, agricultura (como fonte de luz para o crescimento e fotossíntese de plantas), fotocatalise, armazenamento de energia e sinalização de segurança, sendo esta última a aplicação mais empregada.<sup>119,135-138</sup>

A utilização de materiais com luminescência persistente em sinalizações de segurança é considerada, atualmente, a principal forma de aplicação desses materiais. Nessa aplicação, os materiais são utilizados para indicar saídas de emergência, linhas de passagem de pedestres, ciclovias e linhas de orientação como, por exemplo, em aviões e estabelecimentos comerciais.<sup>119</sup> A Figura 75 mostra exemplos de aplicação da luminescência persistente em ciclovias e pistas de *cooper*, utilizadas na cidade de Lidzbark Warmiński, na Polônia, e em linhas de orientação indicando as saídas de emergência de um avião.



**Figura 75** – Luminescência persistente aplicada em (a) sinalizações de ciclovias, pista de *cooper* e (b) linhas de orientação de saídas de emergência em aviões. (Adaptado das referências [139] e [140]).

Esses materiais também podem ser aplicados como agentes no tratamento de câncer (terapia fotodinâmica) e em imageamento *in vitro* e *in vivo*, semelhantemente aos processos descritos no tópico 1.5 (Aplicações de Nanocristais nas Áreas Médica e Biomédica) do capítulo 1 deste trabalho. A principal diferença apresentada na utilização de materiais com luminescência persistente em relação aos cristais descritos no tópico 1.5 do capítulo 1 está associada a possibilidade de excitação das partículas antes da injeção do material no animal, conforme pode ser observado na Figura 76. Inicialmente, o material com luminescência persistente e biocompatível é excitado durante um certo período de tempo, logo após, o material é injetado no animal, em uma região com células doentes, e a emissão persistente pode ser utilizada tanto para gerar espécies  $^1\text{O}_2$  quanto para marcar as células doentes.<sup>136,141-144</sup>

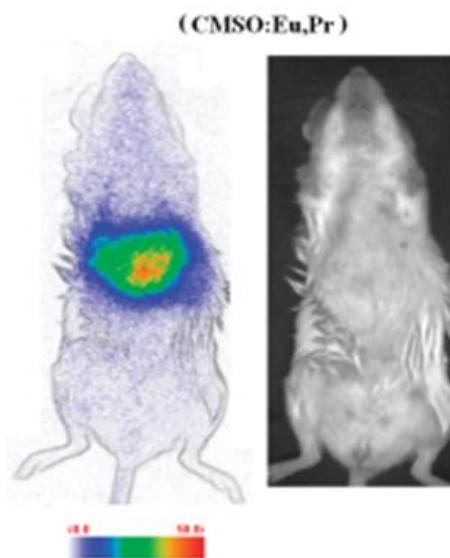


**Figura 76** – Princípio da utilização de partículas com luminescência persistente em imageamento *in vivo*.

Em se tratando de aplicações na área biológica, a excitação prévia desses sistemas com luminescência persistente pode oferecer algumas vantagens,

como: inexistência de danos provocados ao tecido do animal devido a incidência da radiação de excitação e, também, a ausência da autofluorescência de moléculas, a qual poderia dificultar a interpretação dos resultados obtidos.

Um exemplo de utilização de materiais com luminescência persistente na área biomédica é o trabalho publicado por Maldiney e colaboradores. Eles reportaram a síntese da matriz de  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (chamada de CMSO) dopadas com íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ , e sua aplicação como agente de bioimageamento *in vivo*. Os autores observaram que a matriz, ao ser dopada com íons  $\text{Pr}^{3+}$ , apresentaram uma luminescência intensa e alto tempo de vida (cerca de 10 vezes maior do que outras amostras dopadas com  $\text{Eu}^{2+}$  e outros íons terras raras), sendo possível utilizar como agente de imageamento *in vivo* em camundongos Balb/c (Figura 77). Os autores puderam concluir que a matriz dopada com íons  $\text{Eu}^{2+}/\text{Pr}^{3+}$  permite marcar tecidos vivos com alta sensibilidade de detecção, desta maneira, sendo possível utilizar doses menores de material injetável, reduzindo-se, assim, possíveis efeitos tóxicos no organismo.<sup>142</sup>



**Figura 77** – Imageamento *in vivo* da amostra CMSO:Eu<sup>2+</sup>/Pr<sup>3+</sup> em camundongo Balb/c sob sistema de contagem de fótons. (Retirado da referência [142]).

# 2. Objetivos

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 – Objetivo Geral**

O capítulo em questão tem por objetivo geral sintetizar e caracterizar partículas de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopadas com íons lantanídeos e íons de metais de transição, para apresentar o fenômeno de luminescência persistente.

### **2.2 – Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste capítulo são:

- Sintetizar partículas de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  para apresentação do fenômeno da luminescência persistente.
- Otimizar a obtenção das partículas de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  a partir da variação do íon dopante.
- Caracterizar os materiais por diferentes técnicas instrumentais.
- Comparar os materiais sintetizados.

# **3. Parte**

# **Experimental**

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 – Síntese das Partículas de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Todos os reagentes utilizados na parte experimental foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Os seguintes reagentes foram utilizados: acetato de zinco ((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn.2H<sub>2</sub>O), fluoreto de gálio (GaF<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O), nitrato de európio (Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), nitrato de térbio (Tb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), óxido de cromo III (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de manganês IV (MnO<sub>2</sub>) e tetraetilortossilicato (TEOS).

As partículas de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram sintetizadas pelo método da calcinação. Inicialmente, preparou-se uma solução contendo 5 mmol de acetato de zinco, 1 mmol de fluoreto de gálio, 1,64x10<sup>-5</sup> mol do precursor do metal dopante e 10 mL de H<sub>2</sub>O. A mistura foi deixada sob agitação vigorosa, sob temperatura ambiente, durante 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 1 mL de TEOS, nesse caso, utilizado como agente estabilizante das partículas, e a mistura foi deixada sob agitação vigorosa durante mais 30 minutos. Após isso, a mistura foi adicionada em cadinhos de alumina e aquecida a 1230 °C, durante 24 horas, em uma mufla. A Tabela 8 mostra a variação nos parâmetros sintéticos utilizados.

**Tabela 8** – Variação nos parâmetros de síntese das partículas de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Amostra	Íon Dopante	TR <sup>a</sup>	TS <sup>b</sup>
1	Cr <sup>3+</sup>	24 h	1230 °C
2	Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	24 h	1230 °C
3	Tb <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	24 h	1230 °C
4	Eu <sup>3+</sup>	24 h	1230 °C
5	Tb <sup>3+</sup>	24 h	1230 °C
6	Mn <sup>2+</sup>	24 h	1230 °C

<sup>a</sup>Tempo de reação; <sup>b</sup>Temperatura de síntese.

#### 3.2 – Caracterização dos Materiais

Toda a caracterização das amostras de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foi realizada nos mesmos equipamentos e parâmetros informados no capítulo 1.

Para a obtenção da curva de decaimento, as amostras foram excitadas durante 5 minutos e, em seguida, desligou-se a fonte de excitação e iniciou-se a aquisição dos dados. Utilizou-se os seguintes parâmetros de análise: fendas de emissão e excitação de 10 nm, tempo de integração de 0,05 s e incremento de 0,05 nm.

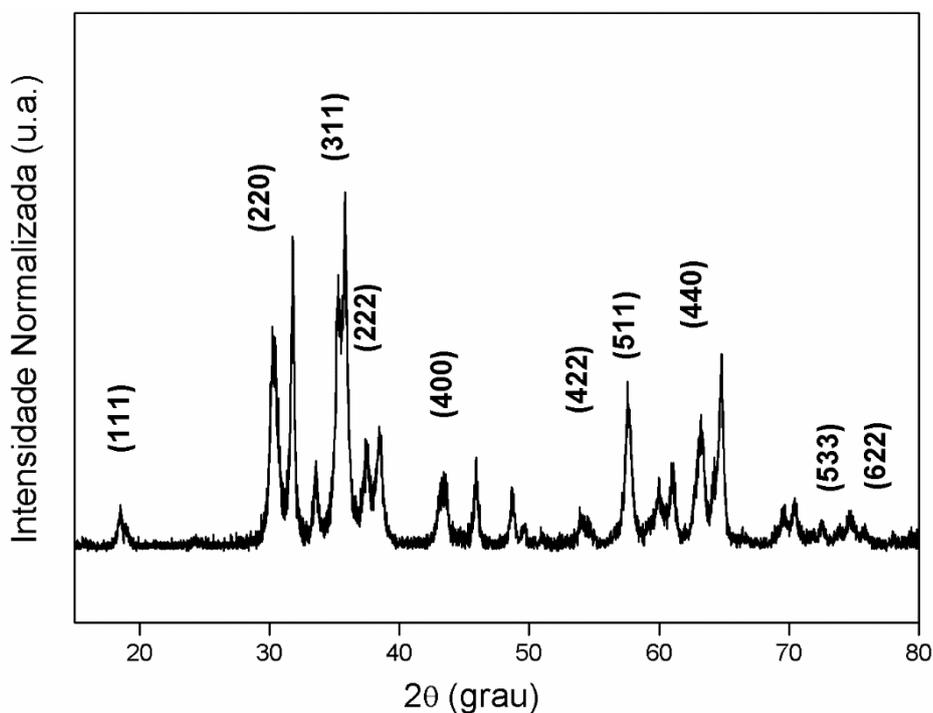
Para a realização das medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível, utilizou-se um espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 8454. Os dados foram adquiridos com as amostras em estado sólido.

# **4. Resultados e Discussões**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 – Caracterização Estrutural e Morfológica

A caracterização estrutural das partículas com luminescência persistente foi realizada pela técnica de difração de raios X de pó. O difratograma de raios X de pó da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  pode ser visualizado na Figura 78. Esse difratograma foi utilizado como representativo das demais amostras. A análise do resultado mostrou que houve a formação de uma mistura entre a fase cúbica do  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  e algumas impurezas (sob as formas de  $\text{ZnO}$  e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ). Os picos de difração em  $18,5^\circ$  (111),  $30,2^\circ$  (220),  $35,5^\circ$  (311),  $37,3^\circ$  (222),  $43,5^\circ$  (400),  $57,3^\circ$  (511),  $62,9^\circ$  (440),  $74,4^\circ$  (533) e  $75,4^\circ$  (622) correspondem aos principais picos característicos da fase cúbica de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Os picos em  $31,8^\circ$ ,  $38,5^\circ$  e  $48,6^\circ$  são característicos do  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Os picos em  $33,5^\circ$ ,  $64,8^\circ$ ,  $69,5^\circ$ ,  $70,3^\circ$  e  $72,4^\circ$  são característicos do  $\text{ZnO}$ .<sup>145,146</sup> Os difratogramas de raios X de pó representativos de outras amostras podem ser visualizados nos arquivos anexos ao trabalho.



**Figura 78** – Difratograma de raios X de pó da amostra de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ .

O tamanho médio do cristalito da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  foi calculado utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

onde D é o diâmetro médio do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio-X,  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de maior intensidade,  $\theta$  é o ângulo de difração do pico de difração considerado.<sup>147</sup> Para o cálculo do tamanho médio do cristalito utilizou-se o pico de difração em 35,5°, obtendo-se, assim, um valor igual a 9,68 nm.

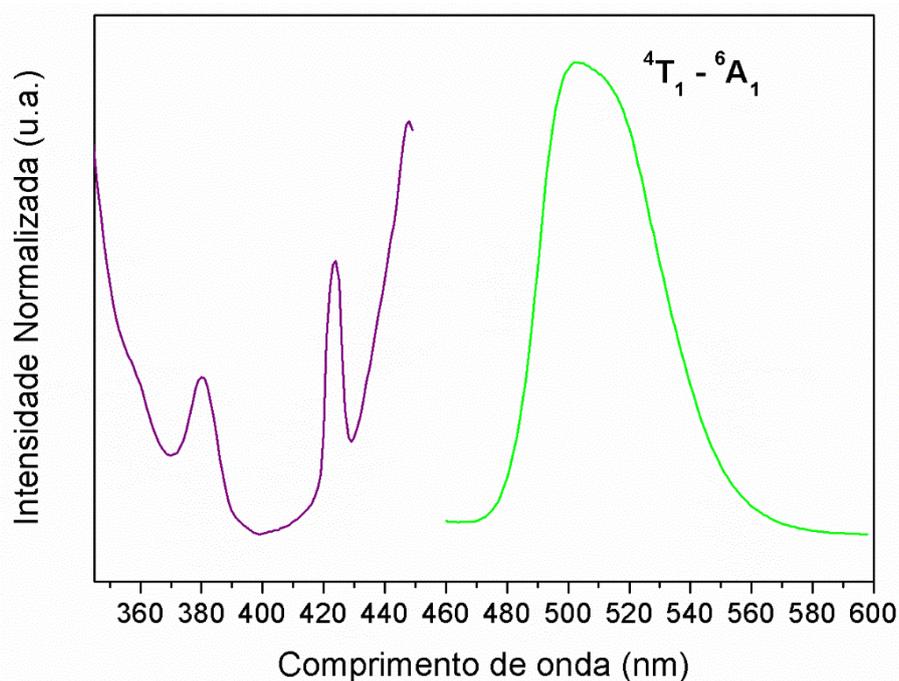
As partículas sintetizadas nesse trabalho possuem um tamanho de cristalito menor do que aquelas reportadas na literatura como, por exemplo, no trabalho publicado por Chenu e colaboradores, onde foi reportado a síntese de partículas de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> com cristalitos na ordem de 15 a 45 nm.<sup>148</sup>

## 4.2 – Caracterização Espectroscópica

A caracterização espectroscópica dos materiais com luminescência persistente foi realizada pela técnica de espectroscopia de fluorescência, obtendo-se os seguintes dados: espectros de excitação e emissão e o tempo de vida de decaimento da matriz de galato de zinco (ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) dopada com os íons Tb<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>, Eu<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> e Mn<sup>2+</sup>.

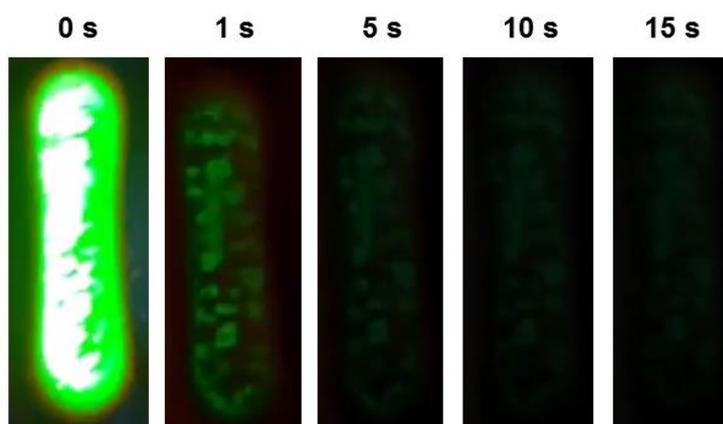
### 4.2.1 – Espectros de Excitação e Emissão

A Figura 79 mostra os espectros de excitação e emissão da amostra ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>. O espectro de excitação foi obtido a partir do monitoramento da banda de emissão em 500 nm, enquanto o espectro de emissão foi obtido a partir da excitação em 356 nm. É possível observar a banda de emissão com intensidade máxima em 500 nm correspondente à transição <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub> dos íons Mn<sup>2+</sup>, característica da emissão na região do verde do espectro eletromagnético.



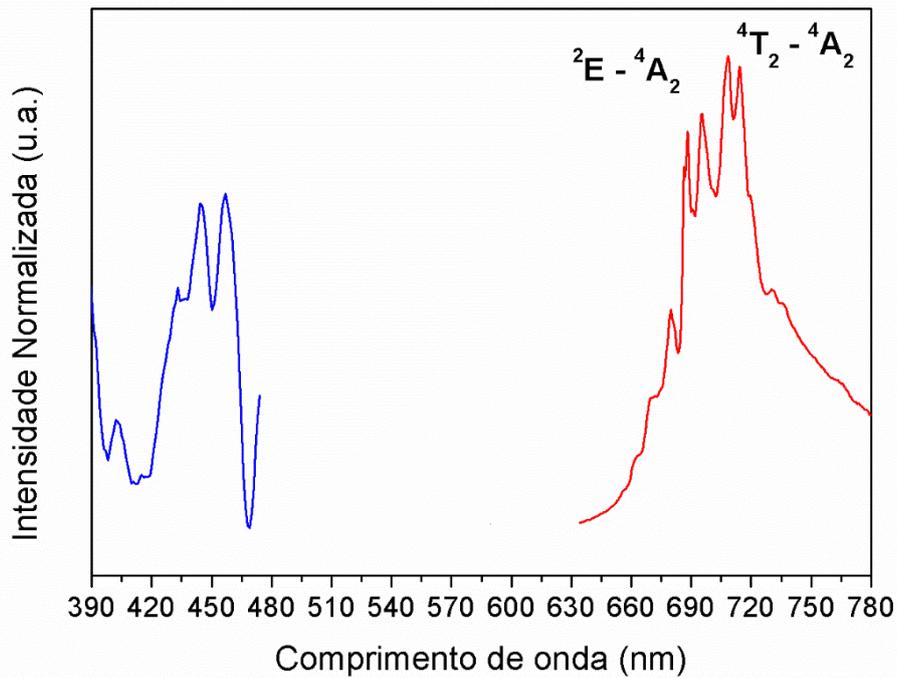
**Figura 79** – Espectros de excitação (—) e emissão (—) da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 500$  nm;  $\lambda_{\text{ex}} = 356$  nm).

A Figura 80 mostra as fotografias da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  após 5 minutos de excitação com uma lâmpada ultravioleta ( $\lambda_{\text{ex}} = 365$  nm). Durante a excitação pode-se observar a forte emissão na região do verde referente a banda de emissão em 503 nm correspondente à transição  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  dos íons  $\text{Mn}^{2+}$ . Foi possível observar a luminescência do material em até, aproximadamente, 15 segundos após a remoção da fonte de excitação. Vale ressaltar que foi possível observar, a olho nu, a luminescência do material durante períodos maiores de tempo, contudo, não foi possível registrar a luminescência com a câmera fotográfica.



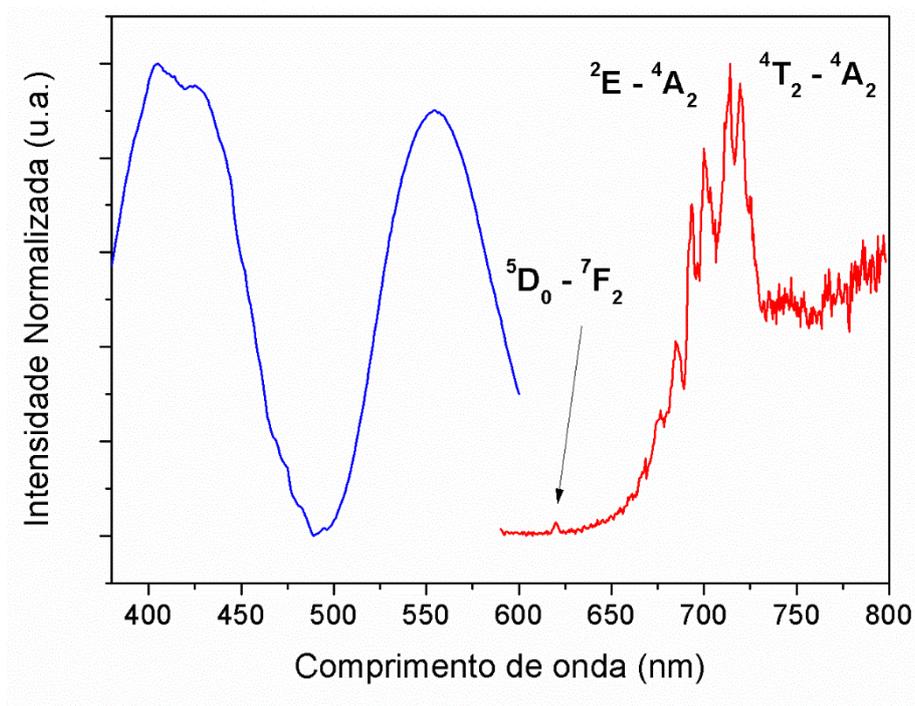
**Figura 80** – Fotografias da luminescência persistente da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  durante a excitação ( $t = 0$ ) e 1, 5, 10 e 15 segundos após a remoção da fonte de excitação. ( $\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$ ).

A Figura 81 mostra os espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ . O espectro de excitação foi obtido a partir do monitoramento da banda de emissão em 710 nm. O espectro de emissão foi obtido a partir da excitação em 560 nm. É possível observar a banda de emissão com intensidade em 694 nm correspondente à transição  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ . A banda de emissão com intensidade máxima em, aproximadamente, 713 nm é correspondente à transição  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Nessa amostra, apesar de também estar dopada com íons  $\text{Tb}^{3+}$ , não foi possível observar as bandas de emissão dos íons  $\text{Tb}^{3+}$ .



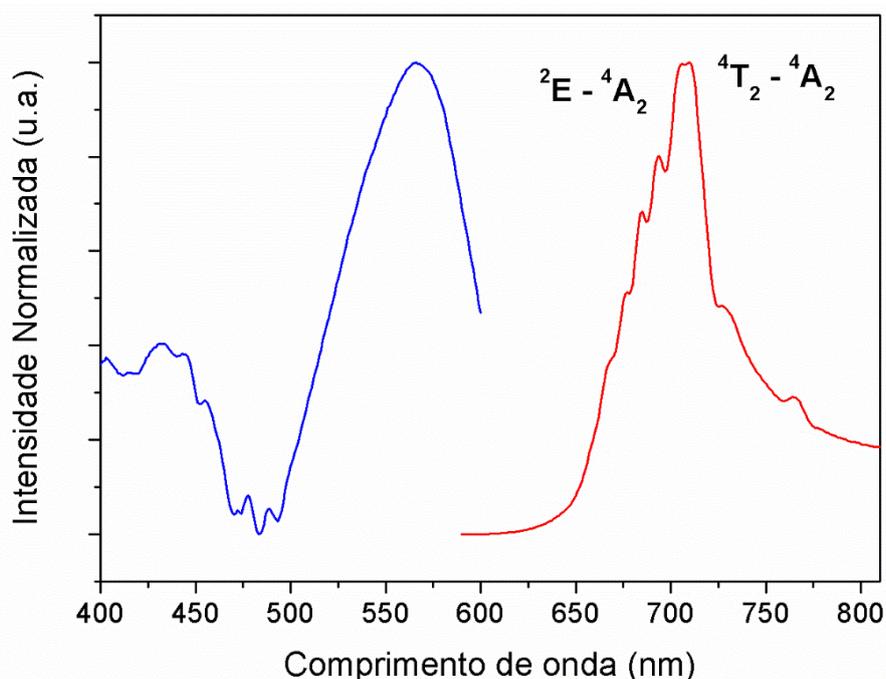
**Figura 81** – Espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 710 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 560 \text{ nm}$ ).

A Figura 82 mostra os espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ , obtido a partir da excitação em 560 nm. É possível observar as bandas de emissão em 694 e 713 nm referentes às transições  ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$  e  ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ , respectivamente, dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ . Também é possível observar uma fraca banda de emissão em 614 nm, atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .



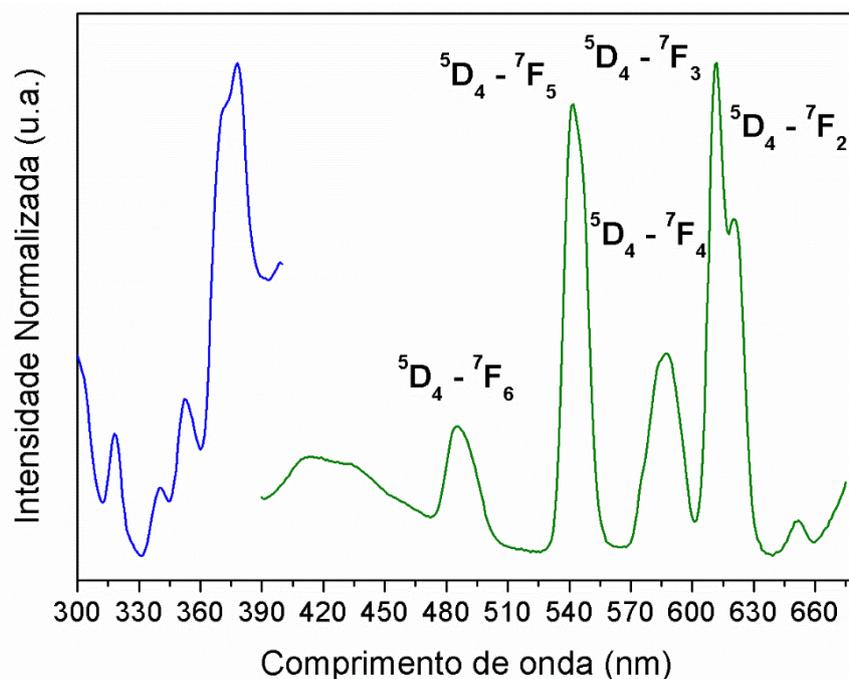
**Figura 82** – Espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 694 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 560 \text{ nm}$ ).

Os espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  podem ser observados na Figura 83. As bandas observadas no espectro de excitação com intensidades máximas em 455 e 567 nm correspondem às transições  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1$  e  $^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente. As bandas de emissão observadas em 695 e 711 nm são atribuídas às transições  $^2\text{E} \rightarrow ^4\text{A}_2$  e  $^4\text{T}_2 \rightarrow ^4\text{A}_2$  dos íons  $\text{Cr}^{3+}$ , respectivamente.



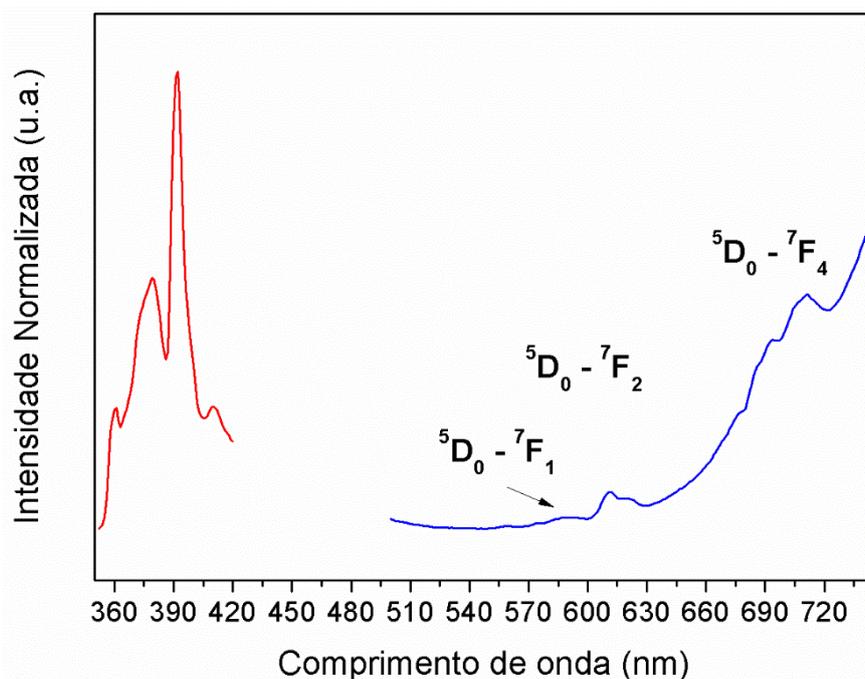
**Figura 83** – Espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 705 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 510 \text{ nm}$ ).

Os espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  podem ser observados na Figura 84. O espectro de excitação foi obtido a partir do monitoramento da banda de emissão em 540 nm. No espectro de excitação é possível observar as bandas com intensidades máximas em 317, 340, 352, 371 e 378 nm correspondentes às transições  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ ,  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_2$ ,  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ ,  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{G}_6$  e  ${}^7\text{F}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ , respectivamente. O espectro de emissão foi obtido a partir da excitação em 356 nm. É possível observar as bandas de emissão dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  com intensidades máximas em 485, 541, 586, 611 e 650 nm correspondentes às seguintes transições  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ ,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ ,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ,  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$  e  ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , respectivamente.



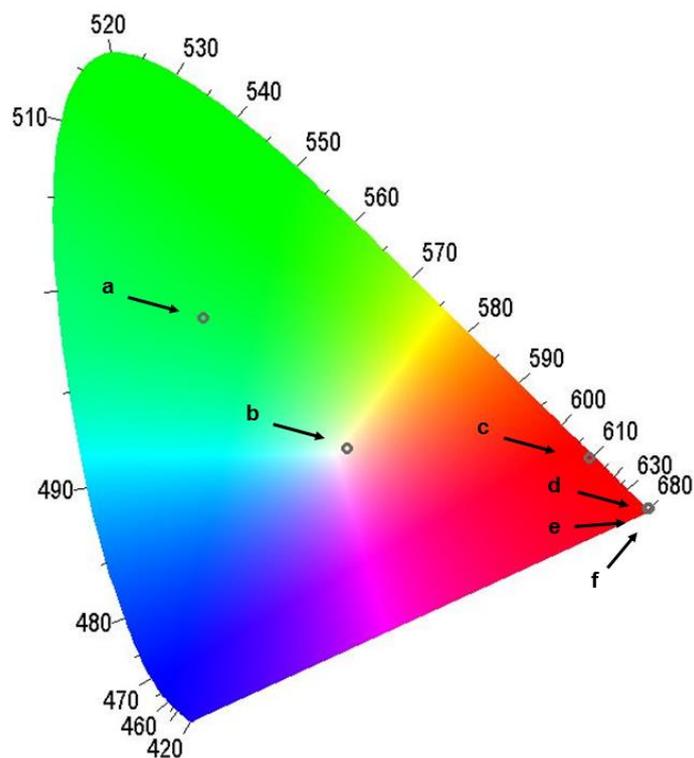
**Figura 84** – Espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$ ).

A Figura 85 mostra os espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ ). No espectro de excitação, as bandas com intensidades máximas em 379 e 391 nm são atribuídas às transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_2$  e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. No espectro de emissão é possível observar uma fraca banda de emissão em 589 nm atribuída à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . As bandas de emissão em 611 e 695 nm são atribuídas às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ , respectivamente, dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 85** – Espectros de excitação e emissão da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$ ).

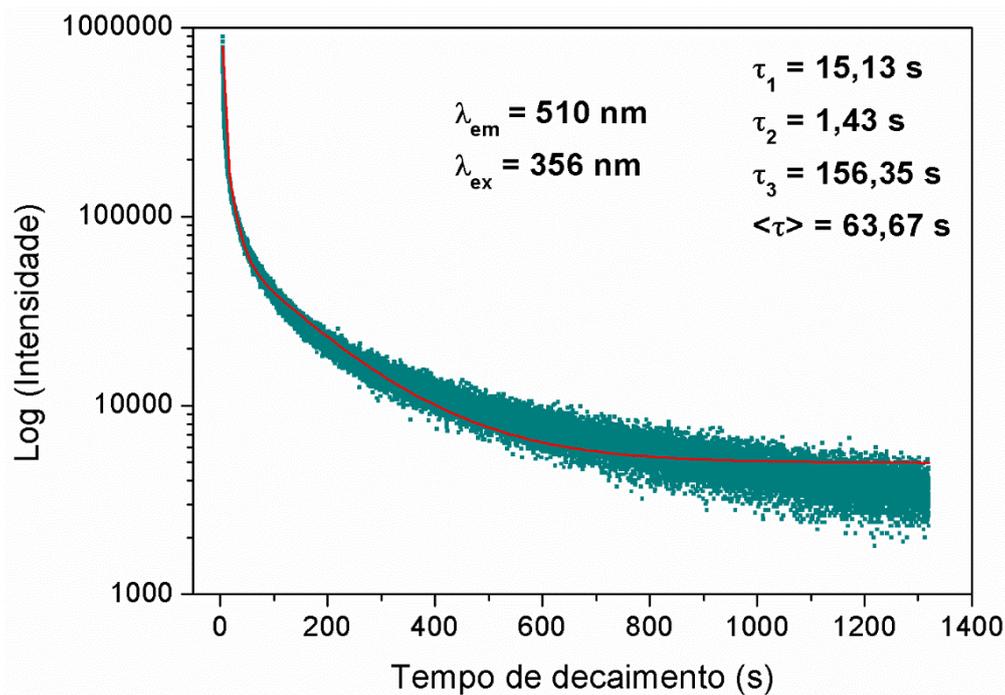
O diagrama de cromaticidade CIE 1931 da matriz de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopada com os íons  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  pode ser observado na Figura 86. A cor verde correspondente a amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  pode ser caracterizada com as coordenadas ( $x: 0,187$ ;  $y: 0,503$ ). A cor levemente branca correspondente a amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  pode ser caracterizada com as coordenadas ( $x: 0,363$ ;  $y: 0,341$ ). A cor vermelha correspondente a amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  pode ser caracterizada com as coordenadas ( $x: 0,660$ ;  $y: 0,330$ ). A cor vermelha correspondente as amostras  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  podem ser caracterizadas com as coordenadas ( $x: 0,731$ ;  $y: 0,267$ ), ( $x: 0,730$ ;  $y: 0,268$ ) e ( $x: 0,732$ ;  $y: 0,266$ ), respectivamente.



**Figura 86** – Diagrama de cromaticidade CIE 1931 da matriz de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  dopada com íons (a)  $\text{Mn}^{2+}$ , (b)  $\text{Tb}^{3+}$ , (c)  $\text{Eu}^{3+}$ , (d)  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ , (e)  $\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  e (f)  $\text{Cr}^{3+}$ .

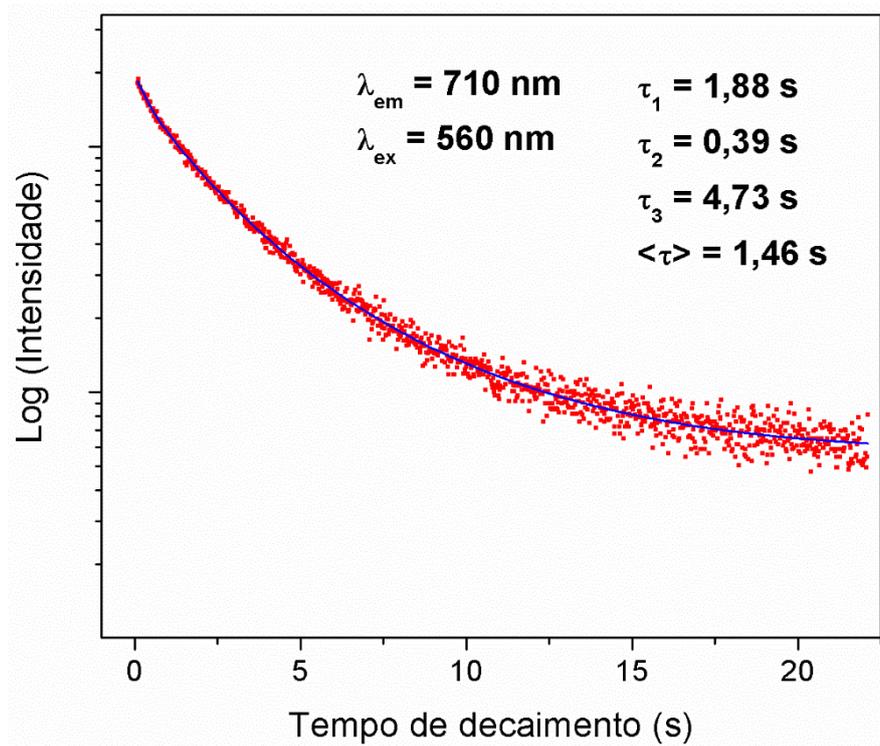
#### 4.2.2 – Tempos de Vida de Luminescência

A Figura 87 mostra a curva de decaimento da banda de emissão em 510 nm, referente à transição  ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$  dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  presentes na amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ . A banda de emissão foi monitorada a partir da excitação em 356 nm. É possível observar que a banda de emissão possui três tempos de vida diferentes (15,13, 1,43 e 156,35 segundos). Esse fato pode ser explicado devido a presença dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  em ambientes de simetrias diferentes na matriz hospedeira de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . O tempo de vida médio ( $\langle \tau \rangle$ ), calculado da mesma maneira como informado no capítulo 1, foi de 63,67 segundos. Ao contrário da amostra dopada com íons  $\text{Mn}^{2+}$ , a amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  apresentou três tempos de vida baixos (0,01, 0,70 e 3,03 segundos) e um tempo de vida médio igual a 0,82 segundos. A curva de decaimento da banda de emissão em 705 nm dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  na amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  pode ser observada nos arquivos anexos ao trabalho.



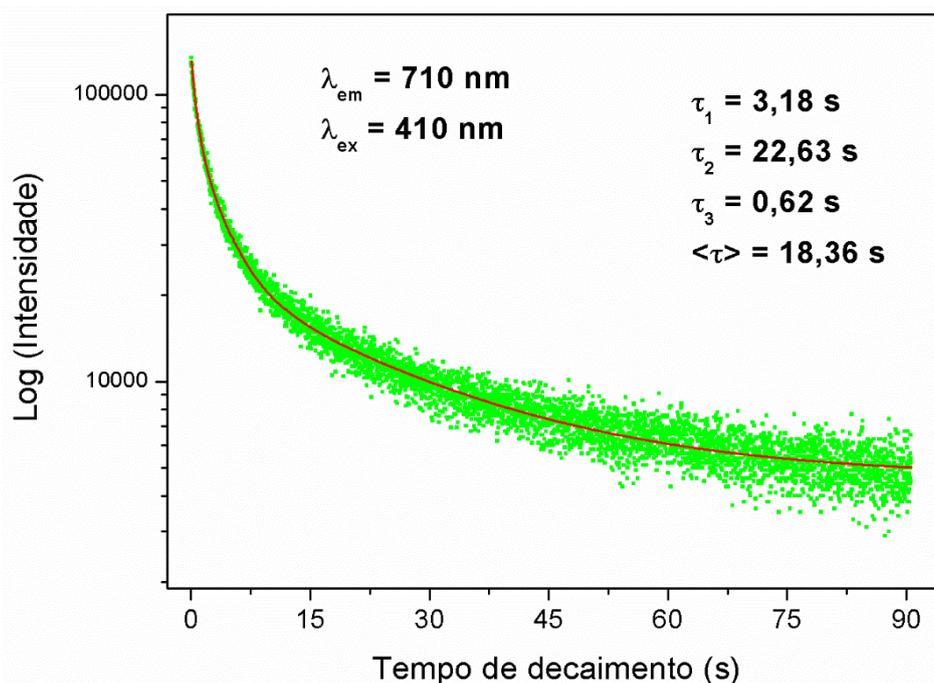
**Figura 87** – Curva de decaimento da emissão em 510 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  ( $\lambda_{ex} = 356 \text{ nm}$ ).

A curva de decaimento da banda de emissão em 710 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  pode ser observado Figura 88. Essa amostra apresentou três tempos de vida diferentes (1,88, 0,39 e 4,73 segundos). Esse fato pode ser explicado devido ao fato dos íons  $\text{Cr}^{3+}$  estarem presentes em ambientes com diferentes simetrias. O tempo de vida médio calculado para essa banda de emissão foi igual a 1,46 segundos.



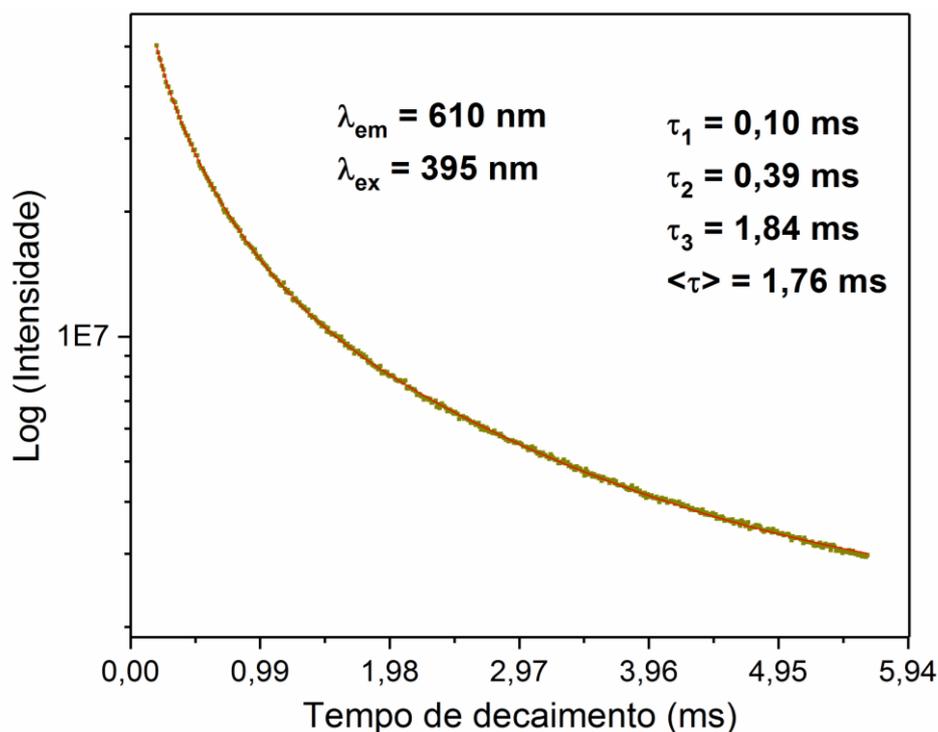
**Figura 88** – Curva de decaimento da emissão em 710 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 560 \text{ nm}$ ).

A Figura 89 mostra a curva de decaimento da banda de emissão em 710 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ . É possível observar que essa amostra também apresentou três tempos de vida diferentes (3,18, 22,63 e 0,62 segundos) devido a presença de ambientes de simetria diferentes. O tempo de vida médio calculado para essa amostra é igual a 18,36 segundos.



**Figura 89** – Curva de decaimento da emissão em 710 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 410 \text{ nm}$ ).

A Figura 90 mostra a curva de decaimento da emissão em 610 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ . É possível observar que a emissão em 610 nm também apresenta três tempos de vida diferentes (0,10, 0,39 e 1,84 milissegundos). O tempo de vida médio calculado para essa emissão foi de 1,76 ms. Nota-se que, devido ao seu tempo de vida extremamente curto, essa amostra não apresenta o fenômeno da luminescência persistente. O fato dessa amostra não apresentar tal fenômeno pode ser explicado pela não criação de armadilhas na matriz hospedeira de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Foi observado que a amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$  também não apresentou o fenômeno da luminescência persistente, pois o tempo de vida médio da transição  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  foi baixo (cerca de 10,70 milissegundos), conforme pode ser observado nos arquivos anexos.



**Figura 90** – Curva de decaimento da emissão em 610 nm da amostra ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

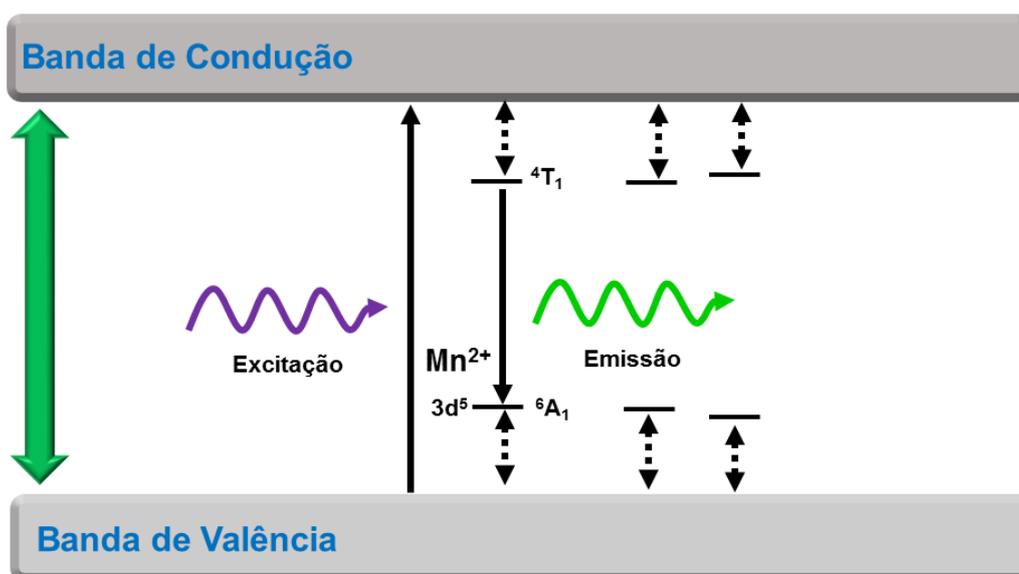
A Tabela 9 mostra uma comparação entre os tempos de vida das amostras de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nota-se que a matriz de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ao ser dopada com íons Cr<sup>3+</sup> apresenta um tempo de vida de 0,82 s, enquanto a dopagem é feita com íons Eu<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup> há um aumento significativo no tempo de vida. Esse fato pode ser explicado devido a criação de um número maior de armadilhas na matriz hospedeira. Para a amostra dopada com íons Mn<sup>2+</sup>, o tempo de vida médio de 63,67 também está relacionado com a presença de um maior número de armadilhas na matriz de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Tabela 9** – Comparação entre os resultados de tempos de vida obtidos das amostras de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Amostra (ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Banda de emissão (nm)	Tempo de vida médio
Cr <sup>3+</sup>	705	0,82 s
Eu <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	710	18,36 s
Tb <sup>3+</sup> /Cr <sup>3+</sup>	710	1,46 s
Mn <sup>2+</sup>	510	63,67 s
Eu <sup>3+</sup>	610	1,76 ms
Tb <sup>3+</sup>	541	10,70 ms

#### 4.2.3 – Mecanismo de Luminescência da amostra $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$

O mecanismo de luminescência persistente proposto para a amostra de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$  pode ser observado na Figura 91. Inicialmente, sob excitação em 356 nm, os elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Uma parte dos elétrons excitados sofrem relaxação direta, ocasionando na emissão característica dos íons  $\text{Mn}^{2+}$ , enquanto uma outra parte dos elétrons é capturada pelas armadilhas. A partir da ativação térmica, os elétrons começam a ser liberados das armadilhas, podendo sofrer recombinações para as armadilhas ou transferência de energia para os íons  $\text{Mn}^{2+}$ , provocando, conseqüentemente, o fenômeno da luminescência persistente.<sup>149</sup>

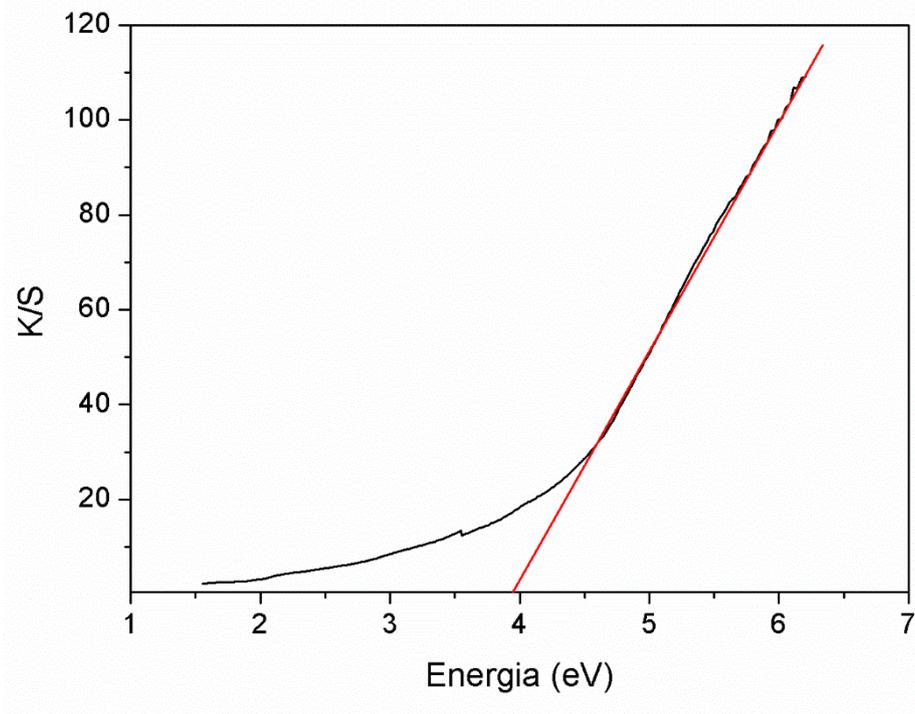


**Figura 91** – Mecanismo de luminescência proposto para a matriz dopada com íons  $\text{Mn}^{2+}$  (adaptado da referência [149]).

#### 4.2.4 – Espectroscopia na Região do UV-Vís

Para calcular o *band gap* (diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução) da matriz de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ , utilizou-se a técnica de espectroscopia na região do UV-Vís. Para a obtenção do *band gap*, plotou-se o gráfico de Tauc a partir da função de Kubelka-Munk  $f(R)$ .<sup>150</sup> O valor de *band gap* calculado para a amostra de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  (representativo para as demais

amostras) foi de 3,98 eV, conforme pode ser observado na Figura 92. O espectro de absorção no UV-Vís pode ser visualizado nos arquivos em anexo.



**Figura 92** – Gráfico de Tauc e cálculo do *band gap* da amostra de ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>.

# **5. Conclusões e Perspectivas**

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Materiais com luminescência persistente foram sintetizados pelo método da calcinação. A matriz utilizada, baseada em galato de zinco ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ), foi dopada com os íons  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ . A rota sintética utilizada mostrou-se reprodutível, produzindo partículas na fase cúbica. O tamanho do cristalito calculado foi de 9,68 nm, obtendo-se assim, um valor menor do que aqueles reportados na literatura.

Os materiais sintetizados puderam ser excitados na região do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético. As amostras dopadas com íons  $\text{Cr}^{3+}$  apresentaram fortes bandas de emissão nas regiões do vermelho e do infravermelho próximo (entre, aproximadamente, 694 nm 711 nm). Enquanto a amostra dopada com íons  $\text{Mn}^{2+}$  apresentou uma forte emissão na região do verde do espectro eletromagnético (aproximadamente 510 nm).

As amostras dopadas com os íons  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$  apresentaram os maiores tempos de vida médio (entre 18 e 64 segundos), enquanto as amostras dopadas com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  não apresentaram o fenômeno da luminescência persistente.

Neste trabalho foi possível sintetizar materiais com luminescência persistente com bandas de emissão nas regiões do verde, do vermelho e do infravermelho próximo. Os materiais possuem alta potencialidade de aplicação em sistemas de bioimageamento celular e de terapia fotodinâmica.

### 5.1 – Perspectivas do Trabalho

As principais perspectivas do trabalho são:

- Caracterizar a luminescência persistente das amostras sintetizadas em função da temperatura.
- Sintetizar materiais com luminescência persistente baseados em outras matrizes hospedeiras, tais como  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  e  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ .
- Biocompatibilizar os materiais sintetizados para aplicação nas áreas médica e biomédica, como sistemas de bioimageamento celular e terapia fotodinâmica.

- Aplicar os materiais sintetizados em sistemas de armazenamento de energia e células solares.

# **6. Referências Bibliográficas**

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(110) Maldiney, T.; Scherman, D.; Richard, C. In *Functional Nanoparticles for Bioanalysis, Nanomedicine, and Bioelectronic Devices Volume 2*; American Chemical Society: 2012; Vol. 1113, p 1.

(111) Liu, H.; Feng, B.; Luo, L.; Han, C.; Tanner, P. A. *Opt. Mater. Express* **2016**, *6*, 3375.

(112) Li, Y.; Gecevicius, M.; Qiu, J. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45*, 2090.

(113) Maldiney, T.; Doan, B.-T.; Alloyeau, D.; Bessodes, M.; Scherman, D.; Richard, C. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 331.

(114) Rodríguez Burbano, D. C.; Sharma, S. K.; Dorenbos, P.; Viana, B.; Capobianco, J. A. *Advanced Optical Materials* **2015**, *3*, 551.

(115) Teston, E.; Lalatonne, Y.; Elgrabli, D.; Autret, G.; Motte, L.; Gazeau, F.; Scherman, D.; Clément, O.; Richard, C.; Maldiney, T. *Small* **2015**, *11*, 2696.

(116) Rodrigues, L. C. V.; Brito, H. F.; Hölsä, J.; Stefani, R.; Felinto, M. C. F. C.; Lastusaari, M.; Laamanen, T.; Nunes, L. A. O. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11232.

(117) Roda, A. In *Chemiluminescence and Bioluminescence: Past, Present and Future*; The Royal Society of Chemistry: 2011, p 1.

(118) Feldmann, C.; Jüstel, T.; Ronda, C. R.; Schmidt, P. J. *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 511.

(119) Smet, P. F.; Van den Eeckhout, K.; De Clercq, O. Q.; Poelman, D. In *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*; Jean-Claude, B., Vitalij, K. P., Eds.; Elsevier: 2015; Vol. Volume 48, p 1.

(120) Oesper, R. E. *Journal of Chemical Education* **1958**, *35*, A182.

(121) Matsuzawa, T.; Aoki, Y.; Takeuchi, N.; Murayama, Y. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 2670.

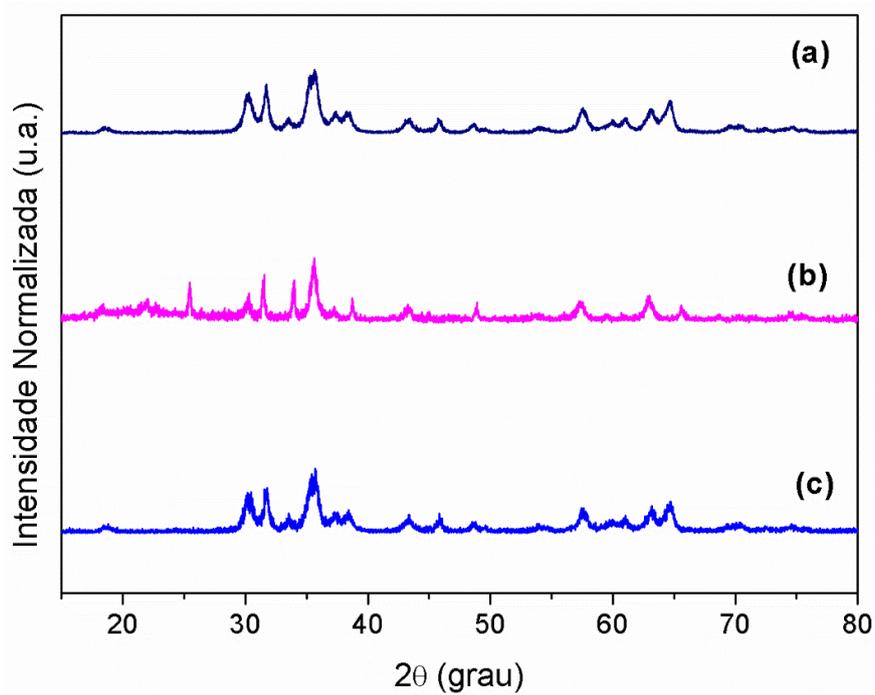
(122) Caratto, V.; Locardi, F.; Costa, G. A.; Masini, R.; Fasoli, M.; Panzeri, L.; Martini, M.; Bottinelli, E.; Gianotti, E.; Miletto, I. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 17346.

- (123) Dong, G.; Xiao, X.; Zhang, L.; Ma, Z.; Bao, X.; Peng, M.; Zhang, Q.; Qiu, J. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 2194.
- (124) Xin, S.; Wang, Y.; Dong, P.; Zeng, W.; Zhang, J. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1*, 8156.
- (125) Jin, Y.; Hu, Y.; Chen, L.; Wang, X. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97*, 2573.
- (126) Chen, W.; Wang, Y.; Zeng, W.; Li, G.; Guo, H. *RSC Advances* **2016**, *6*, 331.
- (127) Guo, H.; Wang, Y.; Li, G.; Liu, J.; Feng, P.; Liu, D. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 2844.
- (128) Wu, S.-Q.; Chi, C.-W.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 4114.
- (129) Wu, B.-Y.; Wang, H.-F.; Chen, J.-T.; Yan, X.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 686.
- (130) Abdukayum, A.; Chen, J.-T.; Zhao, Q.; Yan, X.-P. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 14125.
- (131) Liu, Y.; Lei, B. In *Phosphors, Up Conversion Nano Particles, Quantum Dots and Their Applications*; Liu, R.-S., Ed.; Springer: 2016; Vol. 2, p 167.
- (132) Pan, Z.; Lu, Y.-Y.; Liu, F. *Nat Mater* **2012**, *11*, 58.
- (133) Liu, F.; Yan, W.; Chuang, Y.-J.; Zhen, Z.; Xie, J.; Pan, Z. *Scientific Reports* **2013**, *3*, 1554.
- (134) Aitasalo, T.; Hölsä, J.; Jungner, H.; Lastusaari, M.; Niittykoski, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 4589.
- (135) Smet, P. F.; Avci, N.; Poelman, D. *Journal of The Electrochemical Society* **2009**, *156*, H243.
- (136) Liu, J.-M.; Liu, Y.-Y.; Zhang, D.-D.; Fang, G.-Z.; Wang, S. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 29939.
- (137) Muller, M.; Volhard, M.-F.; Justel, T. *RSC Advances* **2016**, *6*, 8483.
- (138) Palner, M.; Pu, K.; Shao, S.; Rao, J. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54*, 11477.
- (139) Chow, L. Disponível em: <<http://www.ecowatch.com/solar-powered-bike-path-poland-2031343702.html>> Acesso em: 16/05/2017.

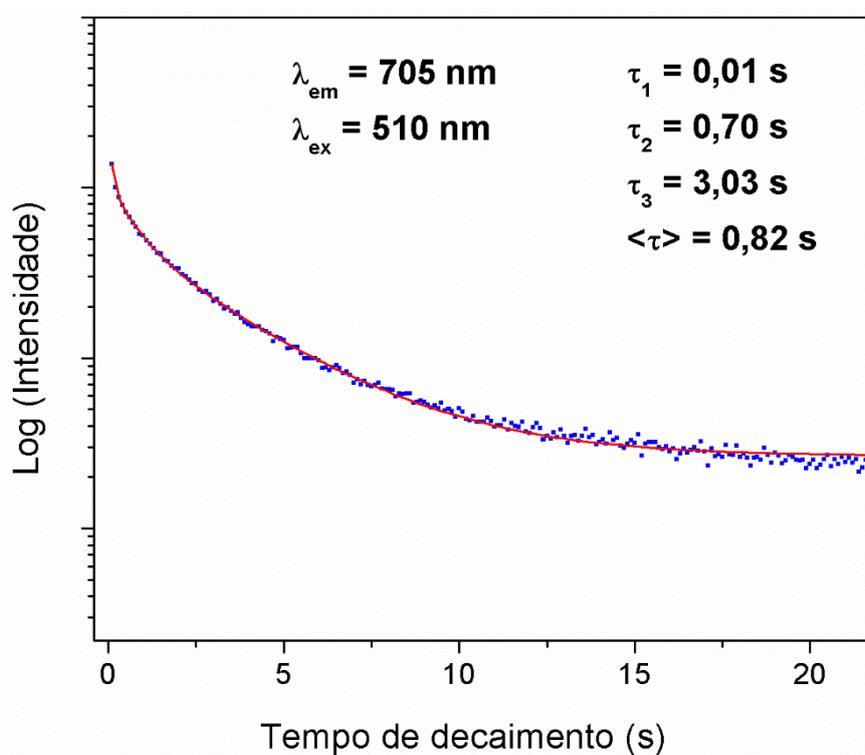
- (140) AeroExpo. Disponível em: <<http://www.aeroexpo.online/prod/stg-aerospace/product-171861-6181.html>> Acesso em: 16/05/2017.
- (141) Chen, L.-J.; Sun, S.-K.; Wang, Y.; Yang, C.-X.; Wu, S.-Q.; Yan, X.-P. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, *8*, 32667.
- (142) Maldiney, T.; Lecointre, A.; Viana, B.; Bessière, A.; Bessodes, M.; Gourier, D.; Richard, C.; Scherman, D. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 11810.
- (143) Wang, J.; Ma, Q.; Wang, Y.; Shen, H.; Yuan, Q. *Nanoscale* **2017**.
- (144) Abdurahman, R.; Yang, C.-X.; Yan, X.-P. *Chemical Communications* **2016**, *52*, 13303.
- (145) Xue, J.; Wu, S.; Li, J. *Journal of the American Ceramic Society* **2013**, *96*, 2481.
- (146) Li, X.; Zhang, X.; Zheng, X.; Shao, Y.; He, M.; Wang, P.; Fu, X.; Li, D. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 15796.
- (147) Lu, K. In *Nanoparticulate Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: 2012, p 128.
- (148) Chenu, S.; Veron, E.; Genevois, C.; Garcia, A.; Matzen, G.; Allix, M. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 10002.
- (149) Hu, J. Q.; Song, E. H.; Ye, S.; Zhou, B.; Zhang, Q. Y. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 3343.
- (150) Tauc, J.; Abeles, F. In: *Optical Properties of solids*: Academic Press: 1972; Vol. 372.

# 7. Anexos

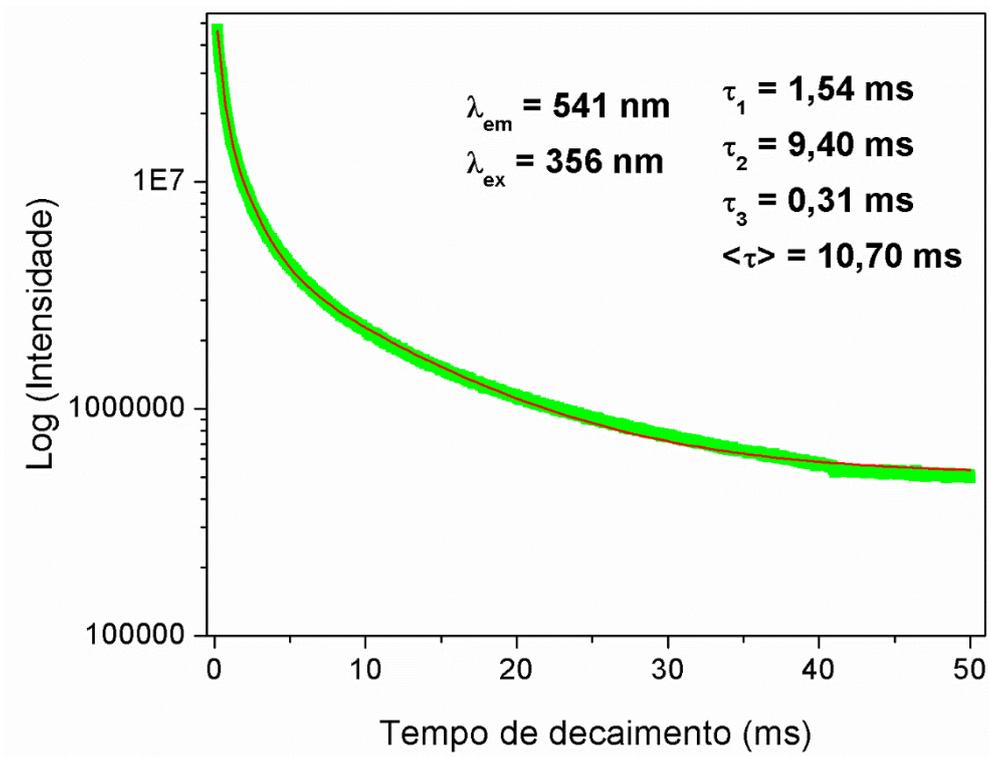
## 7. ANEXOS



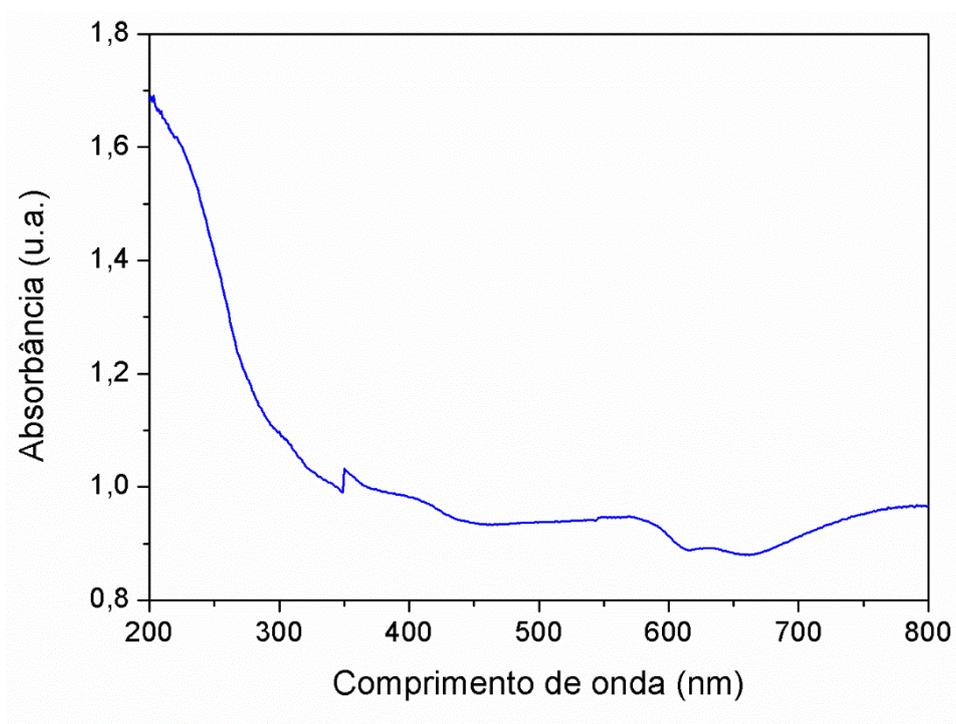
**Figura 93** – Difratogramas de raios X de pó representativos das amostras (a)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ , (b)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  e (c)  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ .



**Figura 94** – Curva de decaimento da emissão em 705 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$ .



**Figura 95** – Curva de decaimento da emissão em 541 nm da amostra  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ .



**Figura 96** – Espectro de absorção no UV-Vís da amostra de  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ .