



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

GABRIELA GUIDA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS LUMINESCENTES DE VANADATOS DE
TERRAS RARAS VIA *TEMPLATES* COLOIDAIIS**

CAMPINAS

2019

GABRIELA GUIDA

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS LUMINESCENTES DE VANADATOS DE
TERRAS RARAS VIA *TEMPLATES* COLOIDAIS**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de Campinas como
parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de
Mestra em Química na área de Química Inorgânica**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho

**O arquivo digital corresponde à versão final da Dissertação defendida pela
aluna Gabriela Guida e orientada pelo Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho.**

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

Guida, Gabriela, 1994-

G941s Síntese de nanopartículas luminescentes de vanadatos de terras raras via templates coloidais / Gabriela Guida. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Paulo Cesar de Sousa Filho.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Nanopartículas. 2. Colóides. 3. Vanadatos. 4. Luminescência. I. Sousa Filho, Paulo Cesar de, 1987-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Synthesis of luminescent rare earth vanadate nanoparticles via colloidal templates

Palavras-chave em inglês:

Nanoparticles

Colloids

Vanadates

Luminescence

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Paulo Cesar de Sousa Filho [Orientador]

Fernando Aparecido Sigoli

Rogéria Rocha Gonçalves

Data de defesa: 31-07-2019

Programa de Pós-Graduação: Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

-ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-0467-7380>

-Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3682164591292370>

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Paulo Cesar de Sousa Filho (Orientador)

Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli (IQ-UNICAMP)

Prof.(a) Dra. Rogéria Rocha Gonçalves (USP-Ribeirão Preto)

A Ata da defesa assinada pelos membros da Comissão Examinadora, consta no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **GABRIELA GUIDA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 31 de Julho de 2019.

*Aos meus pais e irmãos que deram todo apoio e
compreensão, a vocês minha eterna gratidão.*

Agradecimentos

Aos meu pais Adriana e Ricardo, que nunca deixaram de acreditar em meu potencial, por todos os conselhos e apoio. Sempre serei grata a vocês! Vocês são e sempre serão minha admiração.

Agradeço imensamente ao prof. Paulo Cesar por ter me cedido um espaço em seu grupo de pesquisa. Obrigada pelo ensino e paciência durante estes dois anos!

Agradeço aos amigos cultivados durante este tempo, Rafael, Milena, Giulia e Gustavo. Estar no laboratório todos os dias com vocês sempre foi divertido. Obrigada por todas as conversas, conselhos e ajuda para as discussões deste trabalho!

À minha irmã Carolina, por todo o apoio e amor. Você sempre foi essencial em todos os momentos, obrigada por ser presente em todos estes anos!

Aos meus amigos Lucas, Dominique e Marina, que mesmo longe, sempre foram muito presentes em minha vida. Obrigada por todas as risadas, brincadeiras e pela sincera amizade, meu muito obrigada. Amo vocês!

Um agradecimento especial a minha avó Nereide, que sempre orou por mim, apoiou e incentivou a fé para não desistir.

As incríveis pessoas que conheci em Campinas, em especial a Ya e Caio, pela imensa amizade, paciência, conselhos e abraços que me ajudaram, e tanto, durante todo este tempo. Me sinto imensamente abençoada por ter vocês em minha vida.

Agradeço a todos do IQ/UNICAMP, em especial ao LQES por ter disponibilizado o ASAP para análises.

Agradeço a CNPq pela bolsa concedida (processo nº 134526/2017-1).

Agradeço a FAPESP pelo auxílio concedido para estágio na Universidade de Warwick (SPRINT-FAPESP 2018/08334-9).

“E ainda que tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

Apóstolo Paulo (I Coríntios 13:2)

Resumo

As terras raras (TR) apresentam um importante papel em nanotecnologia e em materiais ópticos, sendo, em muitos casos, insubstituíveis com respeito às suas propriedades espectroscópicas. Em particular, os nanomateriais à base de TR apresentam um futuro promissor científico e tecnológico, de modo que se faz necessária a elaboração de novos materiais com novas propriedades, bem como o aprimoramento dos materiais supostamente conhecidos a partir do controle do tamanho e da forma de nanopartículas. Entre os métodos de preparo de nanomateriais coloidais, encontra-se o uso de *templates* de sacrifício para obtenção de partículas ocas. Diferentemente dos *templates* convencionais (e.g. matrizes porosas, micelas), os *templates* de sacrifício participam diretamente da reação química, atuando como reagentes no processo sintético. Além disso, *templates* de sacrifício determinam diretamente a forma e o tamanho aproximado da estrutura final formada. Assim, no presente trabalho sintetizaram-se nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ através do uso de *templates* coloidal à base de hidroxicarbonatos de TR [(Y,Eu)CO₃OH.nH₂O], obtendo-se partículas ocas pelo efeito Kirkendall. Através do controle do tempo de reação e da composição do solvente (água e água/etilenoglicol), averiguou-se a morfologia e o tamanho das partículas de (Y,Eu)CO₃OH.nH₂O e, conseqüentemente, das partículas finais de (Y,Eu)VO₄ após a etapa de conversão coloidal. Por fim, foram realizadas as caracterizações composicionais, estruturais e morfológicas (IR, XRD, TG-DTA, SEM, TEM) e a análise da luminescência das partículas finais de (Y,Eu)VO₄. Os resultados confirmaram a viabilidade do controle das propriedades morfológicas de nanopartículas de TRVO₄, permitindo a investigação de efeitos de tamanho e de superfície na luminescência destes sólidos.

Abstract

Rare earths (RE) display growing importance in nanotechnology and optical materials, being in many cases irreplaceable with respect to their spectroscopic properties. In particular, RE-based nanomaterials present a promising scientific and technological future, so that it becomes necessary to develop new materials with new properties as well as the improvement of materials already known by controlling their size and shape. Among the methods of synthesis of nanomaterials, the use of sacrificial templates is an attractive approach to obtain hollow particles. Unlike conventional templates (e.g., porous matrices, micelles), the sacrificial templates participate directly in the chemical reaction acting as reagents in the synthetic process. In addition, sacrificial templates directly determine the shape and approximate size of the final structure formed. Thus, in the present work we synthesized (Y,Eu)VO₄ nanoparticles through the use of colloidal templates based on RE hydroxycarbonates [(Y,Eu)CO₃OH.nH₂O], yielding hollow particles by the Kirkendall effect. Through control of the reaction time and solvent composition (water and water/ethylene glycol), we attained the control of the morphology and particle sizes of (Y,Eu)CO₃OH.nH₂O and, consequently, of the final (Y,Eu)VO₄ particles after the colloidal conversion step. Finally, composition, structure and morphology characterizations (IR, XRD, TG-DTA, SEM, TEM) were performed, as well as the analysis of the luminescence of the final particles of (Y,Eu)VO₄. The results confirmed the viability of the morphological control properties of REVO₄ nanoparticles, allowing the investigation of size and surface effects on the luminescence of these solids.

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama de Jablonski.	20
Figura 2: Representação das perturbações inseridas ao íon livre e as divisões sofridas pelos níveis energéticos [16].	26
Figura 3: Níveis de energia da configuração $4f^n$ dos íons lantanídeos trivalentes, obtidos através estrutura de $\text{Ln}^{3+}:\text{LaF}_3$ [16].	27
Figura 4: Mecanismos de excitação e emissão do íon Eu(III) e transferência de carga referente ao grupo vanadato [24].	32
Figura 5: Representação da interação das nanopartículas em uma interface nano-bio [31].	34
Figura 6: Esquematização da preparação dos hard templates até a formação da nanopartícula esférica oca [41].	36
Figura 7: Esquematização da síntese de nanoestruturas ocas a partir da utilização de bolhas de gás.	36
Figura 8: Ilustração do processo da formação de poros na interface de dois diferentes metais, Zn e Cu.	39
Figura 9: Esquematização da formação de nanopartículas ocas de TRVO_4 a partir da conversão coloidal pelo <i>template</i> hidroxicarbonato.	41
Figura 10: Perfis de DLS em diferentes tempos de reação na síntese de hidroxicarbonatos de TR em mistura de água/etilenoglicol 3/2 (v/v) (a) e respectiva variação de tamanho médio de partícula em função do tempo e índice de polidispersidade (b).	55
Figura 11: Perfis de DLS em diferentes tempos de reação na síntese de hidroxicarbonatos de TR em água desionizada (a) e respectiva variação de tamanho médio de partícula em função do tempo e índice de polidispersidade (b).	55
Figura 12: Curvas de espalhamento dinâmico de luz das partículas de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (após recuperação e lavagem) utilizando água destilada como solvente (quadrados pretos) e uma mistura de água/etilenoglicol 3/2 (v/v) (círculos vermelhos).	56
Figura 13: Curvas de DLS dos hidroxicarbonatos sintetizados (quadrados pretos) e após um mês de suspensão (círculos vermelhos) em 3/2 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ (a) e somente água desionizada (b).	57

Figura 14: Curvas de DLS para os hidroxicarbonatos sintetizados em diferentes razões de água/etilenoglicol (a) e relação das diferentes proporções de solventes com o diâmetro hidrodinâmico e PDI (b).	58
Figura 15: Relações do diâmetro em função do tempo de reação para os hidroxicarbonatos sintetizados em 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) de H ₂ O/EG obtidas através de curvas de SAXS.	59
Figura 16: Relação entre os diâmetros das partículas de hidroxicarbonatos de TR (obtidos a partir das curvas de SAXS) e as respectivas composições de solventes utilizadas nas sínteses.	60
Figura 17: Curvas de condutividade versus tempo de reação referente à hidrólise da ureia em diferentes razões H ₂ O/EG (v/v): 3/2 (quadrados pretos), 1/1 (círculos vermelhos), 1/2 (triângulos verdes), 1/3 (triângulos rosas) e somente H ₂ O (losango roxo).	61
Figura 18: Imagens de MEV do precursor sintetizado utilizando mistura H ₂ O/EG 3/2 (v/v), aos 60 min (a), 80 min (b), 100 min (c) e 120 min (d) de reação. Inserção em (b): distribuição de tamanhos a 80 min de reação.	62
Figura 19: Imagens MEV do <i>template</i> sintetizado utilizando apenas água desionizada como solvente, aos 60 min (a), 120 min (b), 140 min (c) e 180 min (d) de reação. Inserções em (b), (c) e (d): distribuições de tamanhos.	63
Figura 20: Micrografias de transmissão dos hidroxicarbonatos de TR sintetizados em razões de H ₂ O/EG (v/v) equivalentes a 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d). Inserção de distribuição de tamanhos em (a).	64
Figura 21: Espectros no IV dos precursores hidroxicarbonatos em diferentes misturas de água/etilenoglicol (a), respectivas curvas de termogravimetria (b) e difração de raios X de pó (c).	65
Figura 22: Curvas de TGA (preto) e DTG (azul) para os precursores sintetizados utilizando razões H ₂ O/EG de 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (v/v) (d).	66
Figura 23: Curvas TGA (preto) e DTG (azul) do precursor obtido utilizando somente água desionizada como solvente.	67
Figura 24: Curvas de DLS para os hidroxicarbonatos (quadrados pretos) e seus respectivos vanadatos de TR (círculos vermelhos) em proporção TRCO ₃ OH.nH ₂ O:VO ³⁻ = 1:1 (a) e 1:2 (b).	70

Figura 25: Imagens de MET do hidroxicarbonato precursor (a) e de seu respectivo vanadato de TR após conversão coloidal (b-d) em meio de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}=3/2$ (v/v). Inserção de SAED em (b) e distribuição de tamanhos em (d).....	71
Figura 26: Imagens de MEV para o vanadato de TR sintetizado utilizando a proporção $\text{TRCO}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}:\text{VO}^{3-}=1:2$. Inserção de distribuição de tamanhos.	72
Figura 27: Curvas de DLS do precursor (círculos vermelhos) e de seu respectivo vanadato de TR (quadrados pretos) sintetizados em água a 100 °C (a) e a temperatura ambiente (b).	73
Figura 28: Micrografias de transmissão das nanopartículas ocas $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$ sintetizadas em água a 100°C (a-b) e a temperatura ambiente (c-d).....	74
Figura 29: Curvas de DLS (a) e relação do diâmetro hidrodinâmico com o tempo de reação e índice de polidispersidade (PDI) das nanopartículas de $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ (b) preparadas em diferentes tempos de reação.	75
Figura 30: Comparação das curvas de DLS dos precursores e TRVO_4 nos tempos de reação de (a) 60 min, (b) 80 min, (c) 100 min e (d) 120 min.....	76
Figura 31: Curvas de DLS dos precursores (a) e $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ (b) e relações de diâmetro hidrodinâmico e PDI versus tempo de reação para precursor (c) e TRVO_4 (d).	77
Figura 32: Micrografias de transmissão para as nanopartículas de $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$, sintetizadas com mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 3/2 (v/v), obtidas aos 30 min (a), 60 min (b), 90 min (c) e 120 min (d) de reação. Inserção de distribuição de tamanho em (a-c)..	78
Figura 33: Curvas de DLS (a) e relação do diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta com as diferentes proporções de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ (b) para as nanopartículas de TRVO_4 .	80
Figura 34: Relação dos diâmetros em função do tempo de reação para os vanadatos de TR sintetizados em 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ obtidos por SAXS.	80
Figura 35: Relação do diâmetro em função do tempo de reação para os hidroxicarbonatos (quadrados pretos) e subsequentes vanadatos de TR sintetizados em 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$	81
Figura 36: Micrografias de transmissão para TRVO_4 obtidos utilizando razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}= 3/2$ (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (v/v) (d). Inserção de MET em (a) com barra de escala de 20 nm e imagem de campo escuro em (c).	82
Figura 37: Espectros de IV das nanopartículas de TRVO_4 obtidas em diferentes composições de solventes.....	83

Figura 38: Difrátogramas de raios X dos TRVO ₄ . (H ₂ O/EG= 3/2 vermelho, 1/1 azul, 1/2 verde, 1/3 rosa; H ₂ O a 100 °C roxo e H ₂ O a temperatura ambiente amarelo).	84
Figura 39: Gráficos de Williamson-Hall para os vanadatos de TR sintetizados com razões H ₂ O/EG de 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c), 1/3 (v/v) (d); e em H ₂ O a 100 °C (e) e temperatura ambiente (f).	85
Figura 40: Curvas de TGA-DTG dos TRVO ₄ sintetizados com razão H ₂ O/EG= 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c), 1/3 (v/v) (d).	87
Figura 41: Difrátogramas dos TRVO ₄ sintetizados em razão H ₂ O/EG de 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) antes e após calcinação.	89
Figura 42: Espectros de XPS das nanopartículas de (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ sintetizadas em H ₂ O/EG= 1/1 e 1/2 (v/v) nas faixas referentes a V2p (a), O1s (b), Y3d (d) e Eu3d (d).	90
Figura 43: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura das nanopartículas de (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ sintetizadas em H ₂ O/EG (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H ₂ O (d).	91
Figura 44: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura, entre a faixa de 20° a 30° referente ao plano (200), das nanopartículas de (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ sintetizadas em H ₂ O/EG (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H ₂ O (d).	91
Figura 45: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura, entre a faixa de 30° a 40° referente ao plano (112), das nanopartículas de (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ sintetizadas em H ₂ O/EG (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H ₂ O (d).	92
Figura 46: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura, entre a faixa de 30° a 40° referente ao plano (321), das nanopartículas de (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ sintetizadas em H ₂ O/EG (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H ₂ O (d).	92
Figura 47: Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ (a), distribuições dos diâmetros dos poros pelo método BJH (b) e a relação da área superficial versus diâmetro hidrodinâmico (c) para as nanopartículas de (Y,Eu)VO ₄ .	94
Figura 48: Espectros de excitação ($\lambda_{em}=619$ nm) (a) e emissão ($\lambda_{ex}=290$ nm) (b) e ampliações da faixa de comprimento de onda correspondentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (c) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (d) das nanopartículas de (Y,Eu)VO ₄ .	95
Figura 49: Curvas exponenciais dos tempos de vida dos (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ suspensos em H ₂ O (a) e D ₂ O (b) ($\lambda_{em}=395$ nm e $\lambda_{ex}=619$ nm).	97

Figura 50: Curvas exponenciais dos tempos de vida das nanopartículas de TRVO_4 suspensas em H_2O e D_2O para $\text{TR}=(\text{Y}_{0,80}\text{Eu}_{0,20})$ (a-b) e $(\text{Y}_{0,60}\text{Eu}_{0,40})$ (c-d), respectivamente ($\lambda_{\text{em}}=395 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}}=619 \text{ nm}$)..	98
Figura 51: Relação dos tempos de vida médios com os diâmetros hidrodinâmico das nanopartículas de TRVO_4 , em diferentes concentrações de Eu^{3+} , dispersas em H_2O (a) e D_2O (b).	100
Figura 52: Relação das eficiências quânticas ($^5\text{D}_0$) com os diâmetros hidrodinâmico das nanopartículas de TRVO_4 , em diferentes concentrações de Eu^{3+} , dispersas em H_2O (a) e D_2O (b).	100
Figura 53: Relação do rendimento quântico em função do diâmetro hidrodinâmico em diferentes concentrações de Eu^{3+} (a) e em relação a área superficial para as nanopartículas de $(\text{Y}_{0,80}\text{Eu}_{0,20})\text{VO}_4$ (b).	102

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1:</i> Transições observadas no espectro de emissão e seus respectivos caráter de dipolo e faixas de comprimento de onda, de compostos contendo Eu(III)	30
<i>Tabela 2:</i> Porcentagens de massa perdida, massa inicial e quantidade de água perdida na 1ª etapa e resultados da composição de água de hidratação total para os precursores obtidos em água e em misturas de H ₂ O/EG	68
<i>Tabela 3:</i> Valores de diâmetro hidrodinâmico, PDI e potencial zeta para os precursores e seus respectivos vanadatos de TR	70
<i>Tabela 4:</i> Porcentagens, ganho e perda de massa das nanopartículas de TRVO ₄ em relação as composições de solventes (H ₂ O/EG)	87
<i>Tabela 5:</i> Valores de diâmetro hidrodinâmico e parâmetros de rede das nanopartículas de (Y,Eu)VO ₄ sintetizadas em diferentes proporções de solventes	89
<i>Tabela 6:</i> Relação dos diâmetros hidrodinâmicos com a área superficial e área dos poros das nanopartículas de TRVO ₄	94
<i>Tabela 7:</i> Tempos de vida e suas respectivas amplitudes para (Y _{0,95} Eu _{0,05})VO ₄ suspenso em H ₂ O e D ₂ O	97
<i>Tabela 8:</i> Tempos de vida e suas respectivas amplitudes para (Y _{0,80} Eu _{0,20})VO ₄ suspenso em H ₂ O e D ₂ O	99
<i>Tabela 9:</i> Tempos de vida e suas respectivas amplitudes para (Y _{0,60} Eu _{0,40})VO ₄ suspenso em H ₂ O e D ₂ O	99
<i>Tabela 10:</i> Rendimentos quânticos, em porcentagem, das nanopartículas de TRVO ₄ , com diferentes concentrações de Eu ³⁺ , em H ₂ O e D ₂ O	101

Sumário

1. Introdução	18
1.1 Luminescência das Terras Raras	23
1.2 Propriedades espectroscópicas do (Y,Eu)VO ₄	30
1.3 Controle do tamanho e morfologia das nanopartículas	33
2. Objetivos	43
3. Procedimento experimental	44
3.1 Síntese dos precursores	44
3.2 Síntese das nanopartículas de vanadatos de TR	46
3.2.1 Síntese do TRVO ₄ em 3/2 (v/v) de H ₂ O/EG e somente H ₂ O	46
3.2.2 Controle do tamanho dos TRVO ₄ pelo tempo de reação	47
3.2.3 Processo one-pot	48
4. Caracterizações	50
4.1 Difratomia de raios X	50
4.2 Microscopia eletrônica	50
4.3 Espalhamento dinâmico de luz e potencial ζ	51
4.4 Análise térmica	51
4.5 Espectroscopia vibracional	52
4.6 Espectroscopia de luminescência	52
4.7 Adsorção de nitrogênio	52
4.8 Espalhamento de raios X a baixo ângulo	53
4.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	53
5. Resultados e discussão	54
5.1 Síntese do precursor	54
5.1.1 Acompanhamento do tamanho	54
5.1.2 Caracterização da composição	65

5.2	Síntese do $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$	69
5.2.1	Caracterização do tamanho e morfologia	69
5.2.2	Caracterizações de composição	83
5.2.3	Caracterização da luminescência	95
6.	Conclusão e perspectivas	103
7.	Referências bibliográficas	105
8.	ANEXOS	110

1. Introdução

Os nanomateriais luminescentes dispõem de grande destaque na química dos materiais devido às suas aplicações ímpares. A título de exemplo, nanomateriais à base de terras raras (TR), como nanopartículas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$, apresentam potenciais aplicações como *drug-delivery* (carreadores de drogas) e biomarcadores [1]. Além do mais, nanocristais luminescentes de TR como, por exemplo, fluoretos, óxidos, vanadatos e fosfatos são, usualmente, biocompatíveis e pouco citotóxicos [2]. Dessa forma, a ciência que envolve os nanomateriais luminescentes, em especial os nanomateriais dopados com terras raras, dispõe de um futuro promissor.

Processos de emissão de luz podem ocorrer por incandescência e luminescência. No caso da emissão incandescente, a radiação é emitida quando estes materiais sofrem aquecimento. Por exemplo, as lâmpadas incandescentes comerciais são produzidas com um filamento de tungstênio que, ao ser aquecido a temperaturas elevadas, emitem luz por incandescência [3]. Por outro lado, conforme a comissão de nomenclatura de química inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), o termo luminescência é expresso como processo de emissão espontânea da radiação de uma espécie eletronicamente ou vibracionalmente excitada que não está em equilíbrio térmico com suas vizinhanças [4]. Em geral, o processo de fotoluminescência, em que a energia de excitação provém de radiação eletromagnética, envolve dois processos, a saber absorção e emissão. No processo de absorção, a espécie em estado fundamental (estado de menor energia) absorve energia transferida da radiação eletromagnética resultando, portanto, na excitação dos níveis eletrônicos. Dessa forma, o comprimento de onda da luz absorvida é responsável pelo processo de excitação dos elétrons de um estado de menor energia para um estado de maior energia. Além do mais, o processo de absorção ocorre quando a energia dos fótons absorvidos é equivalente a diferença da energia entre os estados fundamental e excitados [3,5,6].

A emissão de luz por luminescência é geralmente classificada como a fluorescência, fosforescência e luminescência persistente [5]. Geralmente, a definição de tempo de vida é comumente utilizada para diferenciar materiais fluorescentes de fosforescentes. Em tese, materiais fluorescentes são

considerados como emissores de luz cuja emissão desaparece simultaneamente com o fim da excitação, enquanto que para fosforescência, a luz emitida permanece após o fim da excitação. Dessa forma, os tempos de vida típicos para materiais fluorescentes e fosforescentes equivalem a $<10^{-8}$ s e $>10^{-6}$ s, respectivamente [3]. Este conceito está baseado na diferença da natureza do estado excitado, em outras palavras, diferenciam-se os fenômenos de luminescência em emissões provenientes de transições permitidas (fluorescência) e proibidas (fosforescência). De modo geral, fluorescência é emissão da luz por um estado excitado que possui a mesma multiplicidade do estado fundamental. Consequentemente, o retorno ao estado fundamental se dá com uma transição permitida por spin ($\Delta S=0$) e rapidamente ocorre a emissão de um fóton (tempo de vida $<10^{-8}$ s). Em contrapartida, a fosforescência ocorre quando há emissão da luz por um estado excitado que possui multiplicidade diferente do estado fundamental. Com isso, as transições ao estado fundamental são proibidas, ou seja, $\Delta S \neq 0$ [7]. Por fim, a emissão de luz pelo processo de luminescência persistente envolve tempos de vida muito elevados (da ordem de minutos a horas), geralmente decorrentes de interações entre estados excitados e defeitos da rede cristalina (traps).

Para melhor visualização, os processos de absorção e emissão são ilustrados pelo diagrama de Jablonski, como apresentado na Figura 1 [3]. As linhas horizontais são descritas como os estados eletrônicos, em que S_0 , S_1 e S_2 correspondem aos estados fundamental singleto e excitados, respectivamente. Além disso, os estados eletrônicos podem existir em n números de níveis vibracionais, sendo n igual a 1, 2, 3 e etc. As transições eletrônicas entre os estados são descritas como setas verticais e podem ocorrer em cerca de 10^{-15} s, correspondendo a um tempo muito curto frente ao tempo associado aos movimentos nucleares. Devido a este curto tempo, a geometria molecular mantém-se fixa durante a transição do estado inicial ao estado final, conforme o princípio de Franck-Condon [3]. Inicialmente, o material absorve energia ($h\nu_A$) proveniente da luz, resultando na excitação dos elétrons no estado fundamental S_0 para o estado excitado S_2 . Usualmente, parte da energia absorvida é perdida, em outras palavras, ocorre o rápido relaxamento (decaimento não radiativo) ao nível vibracional de menor energia do estado eletrônico S_1 . Este processo é descrito como conversão interna, como representado no diagrama pelo número 1. A molécula precisa voltar ao estado fundamental e, para isto, a energia absorvida é emitida como $h\nu_F$.

Outrossim, os elétrons no estado eletrônico S_1 podem sofrer conversão de spin ao decaírem no estado tripleto T_1 , sendo este processo denominado de cruzamento intersistema (*intersystem crossing*). Consequentemente, a transição do estado T_1 ao estado fundamental S_0 é proibida (de maneira que $\Delta S \neq 0$) e, como resultado, a constante de velocidade para a emissão tripleto é de magnitude muito menor em comparação a fluorescência [7].

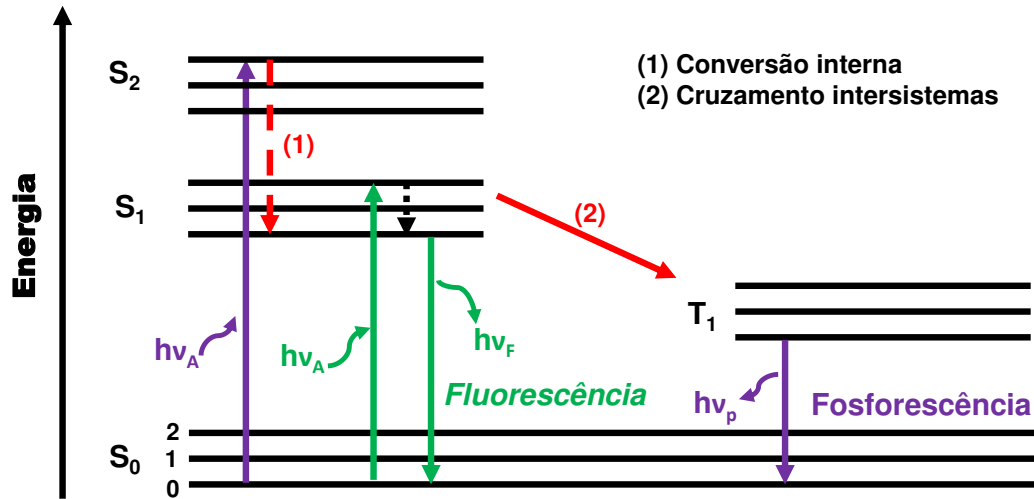


Figura 1: Diagrama de Jablonski.

Geralmente, define-se o tempo de vida de um estado excitado como o tempo necessário para que a população deste estado decaia a $1/e$ da população inicial. Obtém-se a expressão do tempo de vida ao considerar um sistema contendo dois níveis, de modo que a população do estado excitado emissor varia em relação a um tempo t , conforme a equação a seguir:

$$\frac{dN_e}{dt} = -N_e P, \quad (1)$$

em que N_e e P correspondem a população do estado excitado após um pulso e a probabilidade de emissão do estado excitado, respectivamente, de forma que se considera o decaimento espontâneo do estado excitado a um estado de menor energia. Dessa forma, após integrar a equação (1) com relação a N_e variando de $N(0)$, em $t=0$, a N_i no tempo t , obtém-se a seguinte expressão:

$$\ln|N_e| = -Pt + K, \quad (2)$$

Por conseguinte, tem-se:

$$N_e(t) = e^{-Pt} e^K \quad (3)$$

Dessa forma, a excitação da molécula por um pulso no $t=0$ resulta na população inicial do estado excitado em e^K , correspondendo a $N_e(0)$, em que K é a constante resultante da integral. Portanto, obtém-se:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-Pt} \quad (4)$$

Considerando $P = \tau_R^{-1}$, descrito como a fração probabilística, tem-se:

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-\frac{t}{\tau_R}} \quad (5)$$

Desta maneira, o tempo do decaimento radiativo corresponde ao termo τ_R , de forma que este tempo consiste no decaimento da população inicial equivalente em $1/e$. Além disso, observa-se que a equação (5) é equivalente a uma função exponencial do tipo $y = K e^{-x/a}$, para o caso de se obter um decaimento exponencial de primeira ordem. Dessa forma, é possível obter o valor do tempo de vida (τ_R) ao aplicar o logaritmo natural na curva de intensidade da emissão em função do tempo, pois fornece uma reta de coeficiente angular igual a $-t/\tau_R$ [8].

A intensidade da luminescência pode diminuir em função de vários mecanismos competitivos ao decaimento radiativo. Este decréscimo na intensidade é denominado como supressão (*quenching*). Em suma, a supressão pode ser dividida em duas categorias: supressão dinâmica e estática. Na supressão dinâmica ou colisional, a interação do estado excitado do luminóforo com um supressor resulta na desativação não radiativa ao estado fundamental. Ademais, os luminóforos podem complexar-se ao supressor, resultando em um complexo pouco luminescente, em que se intitula como processo de supressão estática. Portanto, a eficiência quântica, como também o rendimento quântico, estão intimamente associados a concentração do supressor [3]. Em tese, a eficiência quântica (também chamada de rendimento quântico intrínseco) é representada pela razão entre a taxa de decaimento radiativo (A_{RAD}) e a taxa de decaimento total (que equivale ao somatório das taxas de decaimento radiativo e não radiativo, A_{NRAD}) de um estado excitado em específico. Dessa forma, tem-se a seguinte expressão para eficiência quântica:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (6)$$

Por outro lado, rendimento quântico está relacionado, de forma geral ao sistema, com o número de fótons emitidos relativo ao número de fótons absorvidos. Portanto, tem-se:

$$q = \frac{\varphi_{EM}}{\varphi_{ABS}} \quad (7)$$

Assim sendo, o valor máximo para o rendimento quântico é teoricamente 1. Entretanto, há uma larga possibilidade de ocorrer processos que estimulem decaimentos não radiativos e, portanto, o número de fótons emitidos decresce [3]. Além disso, existem processos não lineares, em que há absorção de múltiplos fótons de baixa energia com emissão de fótons de alta energia (*upconversion*), bem como processos em que há a emissão de múltiplos fótons de baixa energia a partir da absorção de um único fóton de alta energia (*downconversion* ou *quantum cutting*). No caso da luminescência por *upconversion*, a absorção de fótons de baixa energia favorece a minimização dos decaimentos não radiativos e a maximização dos decaimentos radiativos. Por exemplo, quando íons Er^{3+} são inseridos em matrizes que resultam em fônons de alta energia, a relaxação proveniente de decaimento não radiativo aumenta para o estado $^4\text{I}_{13/2}$ e, desta forma, o tempo de vida e rendimento quântico relativo a transição eletrônica $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ diminuem. Portanto, matrizes com fônons de baixa energia favorece o aumento da eficiência da luminescência por *upconversion*, o qual é governado por processos de decaimentos não radiativos [9].

1.1 *Luminescência das Terras Raras*

As terras raras (TR) possuem propriedades que as permitem serem sucessivamente empregadas como materiais luminescentes sendo que, tais propriedades espectroscópicas são fundamentadas em virtude de transições 4f-4f. Além disso, esses materiais possuem diversas aplicações industriais como catalisadores automotivos, craqueamento de frações de petróleo, fabricação de lasers, luminóforos, entre outras [8,10].

As TR correspondem aos elementos do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71), além de ítrio (Y, Z=39) e escândio (Sc, Z= 21). De acordo com a recomendação da IUPAC, o termo “lantanídeos” (Ln) é aplicado aos elementos do La a Lu e “terras raras” quando a estes são incluídos os elementos Y e Sc [11]. Os lantanídeos são os elementos que possuem o preenchimento eletrônico dos orbitais 4f, além dos orbitais 5p. Para o caso do lantânio (La), a configuração eletrônica equivale a [Xe] 6s² 5d¹, pois a energia dos orbitais 5d é menor em comparação aos orbitais 4f. Com o aumento do preenchimento de prótons ao núcleo, os orbitais 4f passam a ser preenchidos, da mesma forma que estes orbitais experimentam contração e se tornam mais estáveis do que os orbitais 5d (visto que os orbitais 4f penetram mais o núcleo do xenônio). Desta forma, o cério (Ce) possui a configuração eletrônica [Xe] 6s² 5d¹ 4f¹, sendo que este padrão procede para o neodímio ao európio, os quais possuem configuração eletrônica [Xe] 6s² 4fⁿ, com variando de 4 a 7. O gadolínio possui configuração eletrônica [Xe] 6s² 5d¹ 4f⁷. Após Gd, os elementos possuem configuração eletrônica [Xe] 6s² 4fⁿ, sendo que n varia de 10 a 14. Resumidamente, a configuração eletrônica destes elementos é [Xe] 4fⁿ⁻¹ 5d¹ 6s², para La, Ce, Gd e Lu, e [Xe] 4fⁿ 6s² para os demais elementos [12].

Os estados de oxidação para estes elementos incluem +2, +3, +4, porém os cátions TR³⁺ são os mais estáveis, sendo esta uma importante característica das TR. A razão pela qual o estado de oxidação trivalente é o mais comum, nos casos de La, Gd e Lu, consiste na perda dos elétrons mais externos da configuração eletrônica [Xe]4fⁿ 5d¹ 6s². Ademais, a formação do cátion TR³⁺, em outros casos, sucede da perda dos dois elétrons no orbital 6s e um elétron no orbital 4f, resultando na configuração [Xe]4fⁿ⁻¹ [13]. Outra importante propriedade destes elementos decorre da razão carga/raio ser grande, sendo caracterizados, no conceito de Pearson, como ácidos duros [14]. Isso justifica, por exemplo, sua ocorrência natural

em forma de óxidos. Nesse sentido, a tendência dos elementos lantanídeos em apresentarem diminuição gradual do raio atômico/iônico com o aumento do número atômico (causando o aumento da carga nuclear efetiva) é conhecida como contração lantanídica [12].

Além disso, os orbitais 4f sofrem pouca influência do campo cristalino provocado pelos ligantes ou pela matriz em virtude de sua localização mais interna, sendo protegidos do ambiente químico pelos elétrons 5s e 5p. Este comportamento é decorrente do fato de que as subcamadas 5s²5p⁶ possuem uma expansão radial maior e, desta forma, os orbitais 4f passam a ser internos. Esta é a causa da influência relativamente baixa dos ligantes sobre transições eletrônicas do tipo 4f-4f, que ocorrem com baixa absorvidade molar por geralmente se tratarem de transições proibidas por spin e por paridade (Regra de Laporte) [11]. Outrossim, devido à baixa influência dos ligantes sob os elétrons dos orbitais 4f, os espectros de absorção e emissão tendem a apresentar bandas estreitas. Por apresentarem baixa absorvidade molar, a luminescência destes íons é pouco eficiente quando expostos a excitação direta e, por esta razão, necessita-se de sensibilizadores que absorvam a luz e que então transferirão a energia para o íon lantanídeo, o qual emite sua luminescência [15].

Ademais, pode-se considerar que cada um dos n elétrons da configuração 4f é associado a uma das sete funções de onda que, por sua vez, pode possuir spin $\pm 1/2$, várias possibilidades surgem em função do arranjo destes elétrons nos orbitais 4f. O número de arranjos, definido como degenerescência, pode ser calculada pela seguinte fórmula

$$D = \frac{(4l + 2)!}{n! (4l + 2 - n)!} = \frac{14!}{n! (14 - n)!} \quad (8)$$

em que, neste caso, $l=3$. Cada arranjo da configuração eletrônica é definido como microestado. Para a descrição das energias associadas às configurações 4f, é necessário considerar o campo central (10^5 cm^{-1}), as interações entre os elétrons sendo a repulsão eletrostática (10^4 cm^{-1}) e acoplamento spin-órbita (10^3 cm^{-1}) e, finalmente, a interação com campos externos, isto é, o campo ligante (10^2 cm^{-1}), como verificado na Figura 2 [11, 16]. Estas perturbações promovem os desdobramentos dos níveis de energia $^{2S+1}L_J$, sendo este o termo espectroscópico. Resumidamente, ao considerar o acoplamento spin-órbita (acoplamento de

Russell-Saunders), obtêm-se os números quânticos L e S , que representam a soma vetorial do momento angular orbital e do momento angular de spin de um estado eletrônico, respectivamente. Além disso, J representa o momento angular total de um estado eletrônico, possuindo valores de $L+S$, $L+S+1$, $L+S+2$ até $|L-S|$. Esta consideração é necessária devido aos números quânticos l e s não serem mais apropriados, pois foram definidos originalmente em termos de um único elétron. Dessa forma, o termo espectroscópico é representado pela notação $^{2S+1}L_J$, em que L é a letra principal, sendo denotado pelas letras S, P, D, F, G, H para L com valores de 0, 1, 2, 3, 4, 5 etc. Além disso, a multiplicidade é representada por $2S+1$ (que se refere aos possíveis valores de M_s designado por um valor de S) e J refere-se ao momento angular total. A degenerescência de cada termo espectroscópico é dado por $(2S+1)(2L+1)$. A definição do termo espectroscópico fundamental é obtida ao seguir a regra de Hund, em que se deve encontrar a maior multiplicidade de spin e orbital [17]. Por exemplo, para Eu^{3+} , que possui configuração eletrônica $4f^6$, a maior multiplicidade de spin é obtida quando cada elétron é associado com uma função de onda $4f$ única, obtendo, portanto, $S=3$ ($S=6 \times 1/2$). Para obter a maior multiplicidade de orbital, estes elétrons devem ser relatados com funções de onda possuindo valores de m_l maiores, isto é, $+3, +2, +1, 0, -1, -2$. A soma desses valores de m_l resulta em L igual a 3. Deste modo, o termo fundamental resultante equivale 7F_J (septeto F), com J variando entre 0 a 6 e multiplicidade total igual a 49.

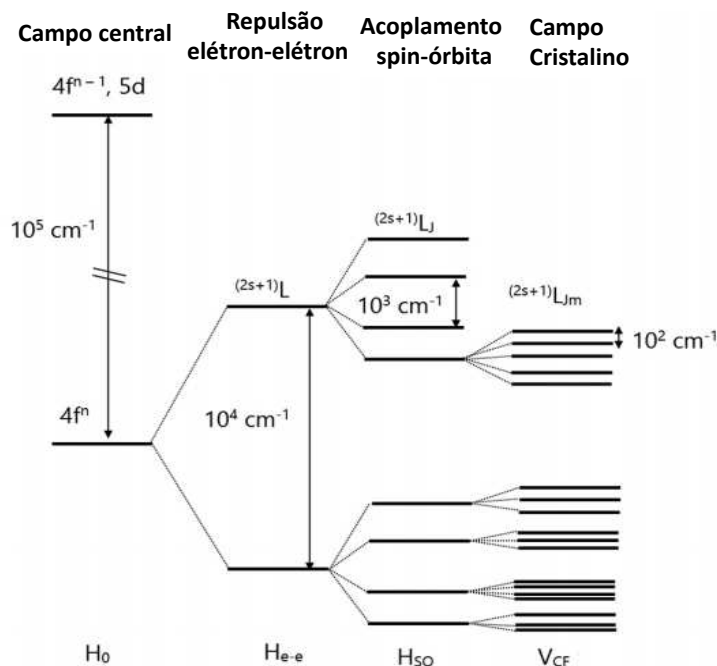


Figura 2: Representação das perturbações inseridas ao íon livre e as divisões sofridas pelos níveis energéticos [16].

Em suma, a introdução do campo central ao íon livre resulta o desdobramento, na ordem de 10^5 cm^{-1} , entre as funções $4f^{n-1}-5d$ e $4f^n$. Em vista que a contribuição do campo central tem caráter puramente radial (ou seja, possui simetria esférica), a configuração $4f$ não perde sua degenerescência. Ao considerar a repulsão entre os elétrons, denominado pelo termo H_{e-e} , parte da degenerescência da configuração $4f$ é perdida, resultando em dois níveis de energia na ordem de 10^4 cm^{-1} . Por conseguinte, os níveis sofrem degenerescência pela introdução do termo J (momento angular total) através do acoplamento spin-órbita (H_{SO}). Em outras palavras, o acoplamento spin-órbita é gerado através interação entre o momento magnético do elétron e o campo magnético criado pelo movimento dos elétrons, causado pelo núcleo. Por fim, a introdução de um campo cristalino (H_{CF}) ao íon livre, gerando a perda do campo esférico, resulta na divisão dos níveis $(2S+1)L_J$ em até $2J+1$ para os íons TR com números de elétrons $4f$ pares. Em contrapartida, íons TR que possuem números de elétrons $4f$ ímpares como, por exemplo, Sm^{3+} com $4f^5$, resultam no desdobramento dos níveis $(2S+1)L_J$ em $\frac{2J+1}{2}$ (conhecidos como íons de Kramer). Posto que, a contribuição do campo cristalino produz um pequeno desdobramento nos níveis $(2S+1)L_J$ (na ordem de 10^2 cm^{-1}),

comumente utiliza-se o diagrama de Dieke (Figura 3) para representar os níveis de energia das configurações $4f^n$ dos íons Ln(III) , pois se trata de um esquema universal [16, 18].

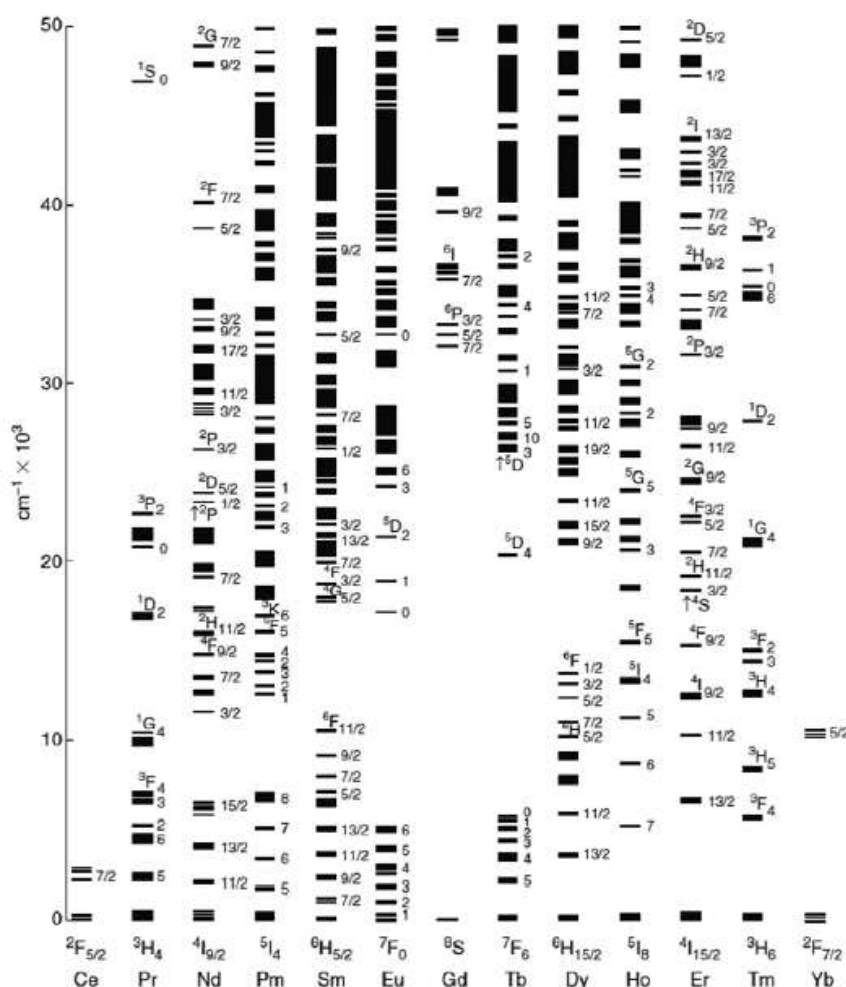


Figura 3: Níveis de energia da configuração $4f^n$ dos íons lantanídeos trivalentes, obtidos através estrutura de Ln^{3+} : LaF_3 [16].

Como anteriormente mencionado, as transições $4f$ - $4f$ são, em princípio, proibidas pelas regras de Laporte e spin. Entretanto, há três tipos de transições eletrônicas bem definidas envolvendo os íons lantanídeos, que são as transições intraconfiguracionais $4f$ - $4f$, transições $4f$ - $5d$ largas e, por fim, as transições de transferência de carga. Pela regra de seleção por paridade, os estados que possuem mesma paridade resultam em um momento de transição igual a zero, isto é, os estados não podem ser conectados por transições de dipolo elétrico (DE). Nesse sentido, as transições f - f (possuem paridade ímpar) são proibidas por

Laporte. Em contrapartida, quando o íon lantanídeo é inserido a um campo elétrico, interações não centrossimétricas permitem a mistura de estados eletrônicos com paridades opostas. Desta maneira, as transições se tornam parcialmente permitidas, visto que ocorre o relaxamento das regras de seleção. Tais transições ocorrem por dipolo elétrico induzido (ou forçado) e suas intensidades são descritas pela teoria de Judd-Ofelt. De outro modo, as transições por dipolo magnético (DM) são permitidas pela regra de Laporte, porém possuem baixa intensidade em comparação às transições de dipolo elétrico induzido. Ademais, a intensidade das transições por DM independe da simetria ambiente químico e, desta forma, uma aproximação pode ser realizada considerando tais transições como constantes. Em comparação as intensidades das transições por DM e DE induzido (ou DE forçado), as transições por quadrupolo elétrico possuem menores intensidades, porém são permitidas por paridade. Além disso, o ambiente químico em que o íon Ln^{3+} está inserido pode afetar as transições por DE induzido e, por isso, são denominadas como hipersensíveis [6]. De forma geral, para que as transições intraconfiguracionais 4f-4f ocorram, as seguintes regras de seleção devem ser seguidas:

- ✓ Transições de dipolo elétrico induzido (DE)
 - $\Delta S = 0$;
 - $\Delta L = 0, \pm 1$, porém transição $0 \leftrightarrow 0$ é proibida;
 - $\Delta J = 0, \pm 1$ e $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se $J = 0$.
- ✓ Transições de dipolo magnético (DM)
 - $\Delta S = 0$;
 - $\Delta L = 0$;
 - $\Delta J = 0, \pm 1$, porém transição $0 \leftrightarrow 0$ é proibida.

Particularmente para os íons Eu^{3+} , as transições observadas no espectro de emissão são apresentadas na Tabela 1. Sucintamente, a ocorrência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ descreve o relaxamento da regra de seleção $\Delta J \neq 0$, obtida pela teoria de Judd-Ofelt. Dessa forma, é necessário assumir que esta transição decorre devido a uma mistura de J uma vez que, a perturbação causada pelo campo cristalino ocasiona a mistura das funções de onda dos termos com diferentes valores de J. Ademais, é possível averiguar a presença de possíveis sítios de Eu^{3+} não equivalentes ao analisar os números de picos desta transição. Isto porque os níveis

7F_0 e 5D_0 não são degenerados, isto é, há apenas um caminho possível para a ocorrência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Desta forma, a ocorrência de mais de um pico desta transição sugere a presença de mais de um sítio não equivalente em um hospedeiro cristalino ou diferentes espécies de Eu^{3+} em solução. Vale ressaltar que, a observação desta transição indica que íons Eu^{3+} ocupam centros com simetria C_{nv} , C_n ou C_s . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ possui caráter de dipolo magnético, sendo assim, pode considerar-se como constante, pois a intensidade independe do ambiente em que o íon Eu^{3+} está inserido. Além disso, o nível 7F_1 pode sofrer uma quebra da degenerescência devido a interação com o campo cristalino, desde que o íon Eu^{3+} esteja inserido em um sítio de baixa simetria. Dessa forma, a pequena influência do campo cristalino, consequência da baixa simetria, resulta em no máximo três subníveis de 7F_1 . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, responsável pela cor vermelha, é denominada como hipersensível. Isto porque a intensidade dessa transição, com caráter de dipolo elétrico forçado, é influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} e natureza do ligante. Dessa forma, se a simetria local em que o íon Eu^{3+} estiver inserido possuir um centro de inversão, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ não é observada. Além do mais, para a ocorrência desta transição, as regras de seleção $\Delta S = 0$, $|\Delta L| \leq 2$ e $|\Delta J| \leq 2$ devem ser obedecidas. Tais regras se assemelham às regras de seleção para transições quadrupolares, entretanto, verificou-se que as intensidades das transições hipersensíveis são, em ordem de magnitude, muito maiores em comparação às transições quadrupolares. Comumente, utiliza-se a razão das intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ na tentativa de obter uma comparação mensurável das intensidades referente a transição hipersensível em diversos compostos contendo Eu(III) . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ocorre por mecanismo de dipolo elétrico forçado e possui baixa intensidade, visto que é proibida de acordo com as regras de Judd-Ofelt. Todavia, a magnitude desta intensidade pode sofrer aumento se houver uma mistura de J e uma forte perturbação do campo cristalino. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ decorre por uma transição de dipolo elétrico forçado e é verificada na faixa de comprimento de onda entre 680 a 710 nm. Uma comparação pode ser realizada em função das intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Em alguns casos, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é considerada como hipersensível, contudo, a ocorrência desta transição não obedece as regras de seleção para a transição quadrupolar ($\Delta J \neq 2$). As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não são frequentemente

observadas em virtude da baixa sensibilidade na região espectral onde tais transições ocorrem [19].

Tabela 1: Transições observadas no espectro de emissão e seus respectivos caráter de dipolo e faixas de comprimento de onda, de compostos contendo Eu(III)

Transição	Dipolo	Faixa (nm)
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DEF	570 a 585
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585 a 600
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DEF	610 a 630
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DEF	640 a 660
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DEF	680 a 710
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DEF	740 a 770
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DEF	810 a 840

1.2 Propriedades espectroscópicas do (Y,Eu)VO₄

Desde a década de 60, o primeiro uso de fósforos em escala industrial sucedeu-se com a introdução de compostos dopados com Eu³⁺, atuando como componentes de lâmpadas fluorescentes. Desde então, estes materiais são grandemente utilizados em TVs, com o intuito de produzir as três cores primárias (vermelho, verde e azul), fibras óticas, LEDs, entre outros [20]. Visto que os lantanídeos apresentam propriedades espectroscópicas que também podem ser utilizadas como uma ferramenta em diversas outras aplicações como, por exemplo, marcadores luminescentes em células, faz-se crescente a necessidade em produzir novas metodologias que resultem em novos materiais a base de TR com propriedades espectroscópicas e de estrutura bem definidos. Dentre estes materiais, encontram-se os vanadatos a base de terras raras, pois apresentam alta resposta luminescente [21].

Em suma, devido à baixa absortividade molar dos lantanídeos, é necessário a introdução de uma espécie na matriz hospedeira que atuará como um sensibilizador. Em específico, o grupo VO₄³⁻ atua como sensibilizador que, por sua vez, transfere energia aos íons Eu³⁺ sensibilizando, portanto, a sua luminescência. Em tese, este processo decorre por transferência de energia, sendo que há dois

tipos de doadores, a saber: o grupo VO_4^{3-} e $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$. De acordo com a literatura, há quatro possíveis processos de transferência de energia, considerando que há dois centros excitáveis (VO_4^{3-} e Eu^{3+}). Desta forma, a energia pode ser transferida do grupo vanadato ao íon Eu(III) ou, ainda, entre os próprios íons Eu(III) . Este caso é denominado como transferência de energia direta. Por outro lado, a transferência de energia pode ocorrer pela migração de energia entre os grupos VO_4^{3-} ou entre os íons Eu^{3+} . Ademais, a relaxação de energia cruzada entre os íons Eu^{3+} e a adição de fótons por transferência de energia entre os íons Eu^{3+} são processos passíveis de suceder a ativação da luminescência [22,23].

De modo geral, o processo de transferência de energia resultante para as nanopartículas de $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ decorre da absorção de energia UV pelo grupo vanadato e a subsequente transferência de energia para os íons Eu^{3+} . Este processo pode ser simplificado utilizando o diagrama de Jablonski, como ilustrado na Figura 4 [24]. Em suma, o processo de excitação é decorrente da transferência de carga entre os íons $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$, que possuem absortividade molar maior em comparação ao do processo $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Primeiramente, ocorre a absorção de energia ($h\nu_{\text{ex}}$), proveniente da luz UV, pelo grupo VO_4^{3-} e, subsequentemente, ocorrem as transições $^1\text{A}_1 \leftarrow ^1\text{T}_1$ e $^1\text{A}_1 \leftarrow ^1\text{T}_2$, que se referem, respectivamente, as transferências de carga entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{V}^{5+}$ e $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. A transferência de energia sucede entre os estados excitados do VO_4^{3-} para os estados excitados do Eu^{3+} seguido das transições típicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ do Eu^{3+} , com $J=0$ a 6 [24, 25].

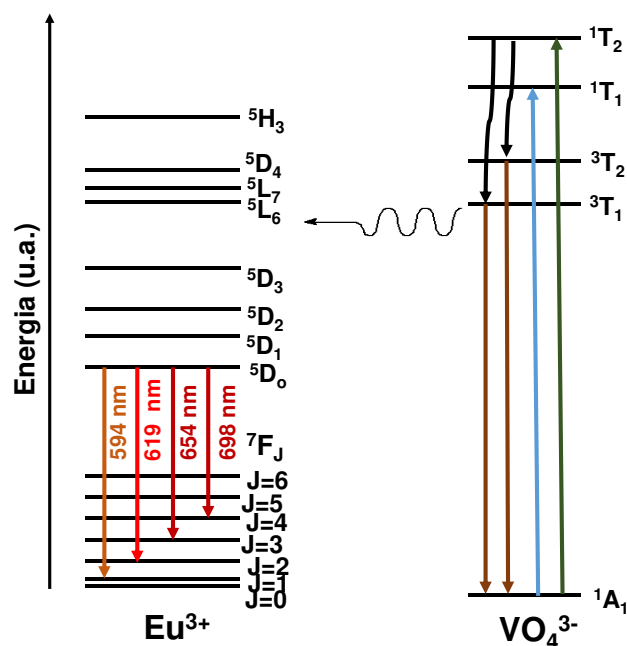


Figura 4: Mecanismos de excitação e emissão do íon Eu(III) e transferência de carga referente ao grupo vanadato [24].

Dessa forma, as nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ podem ser potencialmente aplicadas como, por exemplo, marcadores luminescentes, em bioimagens, LEDs, dentre outros [26-28]. A título de exemplo, há uma crescente demanda em relação a substâncias anticancerígenas que sejam mais eficientes e menos tóxicas ao organismo. Pensando nisso, Ferreira *et al.* avaliaram a eficiência antitumoral da quimioterapia entre cisplatina e cisplatina incorporada com nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ funcionalizadas com 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTES) e ácido fólico, utilizando modelo de melanoma de rato singeneico [26]. Verificou-se que os tratamentos, de 5 dias, em animais com apenas cisplatina e cisplatina com nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ funcionalizadas apresentaram, respectivamente, uma redução do tumor de 86% e 65%. Além do mais, verificou-se, através de análises histopatológicas, a redução da frequência de mitoses em ambos os grupos e, ainda, observou-se a redução de massa corporal e do fígado em relação ao grupo tratado com apenas cisplatina. Este comportamento não foi observado para o grupo tratado com cisplatina e nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ funcionalizadas. Resumidamente, nenhuma diferença significativa foi observada, em ambos os casos, em relação ao efeito antitumoral. Além disso, a combinação das nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ funcionalizadas com cisplatina permitiu avaliar o aumento da toxicidade causada

em tratamentos com cisplatina [26]. Devido ao aumento de problemas ambientais, busca-se pela economia de energia e redução de sua emissão. Nesse sentido, a tecnologia envolvendo LEDs permite obter economia de energia, proteção ambiental, e etc. Nessa perspectiva, Shao *et al.* sintetizaram nanopartículas de vanadatos de ítrio dopados com disprósio(III), európio(III) e túlio(III) por um método hidrotérmico simples [27]. Verificou-se a transferência de energia do Dy^{3+} para o Eu^{3+} com mecanismo de interação dipolo-dipolo com forte emissão. A concentração equivalente a 0,01 dos íons Eu^{3+} e Dy^{3+} foi alcançada por CIE e, além disso, obteve-se a concentração igual a 0,03 para Tm^{3+} . Os fósforos possuem coordenadas equivalentes a (0,300, 0,317), o qual se assemelhou ao da luz branca [27].

1.3 Controle do tamanho e morfologia das nanopartículas

Com o avanço da nanotecnologia, muitas metodologias têm sido aplicadas no desenvolvimento de novos nanomateriais, com o propósito de averiguar as propriedades ópticas, elétricas, espectroscópicas e magnéticas em relação ao tamanho, morfologia e superfície destas nanopartículas. De modo geral, as nanopartículas consistem em sistemas com ao menos uma de suas dimensões espaciais entre 1 a 100 nm [29]. Além disso, sabe-se que as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas etc.) podem estar intimamente relacionadas com o tamanho da partícula e, quando ocorrem em dimensões nanométricas inferiores a um tamanho crítico, espera-se que tais propriedades sejam diferenciadas dos equivalentes convencionais (sólidos estendidos ou *bulk*).

Por exemplo, as atividades catalíticas de nanopartículas de ouro são maiores em comparação ao seu equivalente em *bulk*. Além disso, a área superficial corresponde a um dos fatores que influenciam a atividade catalítica desses nanomateriais. Portanto, o controle do tamanho das nanopartículas de ouro permite a obtenção de maiores áreas superficiais que fornecerão maior atividade catalítica [30]. Outrossim, a utilização de nanomateriais em sistemas biológicos pode apresentar diferentes respostas com relação a combinação de parâmetros (tamanho, morfologia) das nanopartículas. Isto porque as estruturas biológicas evoluíram com precisos tamanhos e forma para realizar diversas interações e funções específicas. Dessa forma, há necessidade de compreender estes sistemas

na elaboração de nanoestruturas com tamanho e forma definidos que serão capazes de, por exemplo, navegar pelo corpo, interagir e modificar células e detectar e reparar células doentes. A título de exemplo, a interação das nanopartículas com proteínas séricas (proteínas separadas em 5 ou 6 grupos principais) e receptores da membrana celular é determinada pela forma das nanopartículas, a qual influencia a captação celular, expressão gênica e a toxicidade [31]. A Figura 5 demonstra os fatores que podem influenciar as interações entre nanopartículas e células em uma interface *nano-bio*.

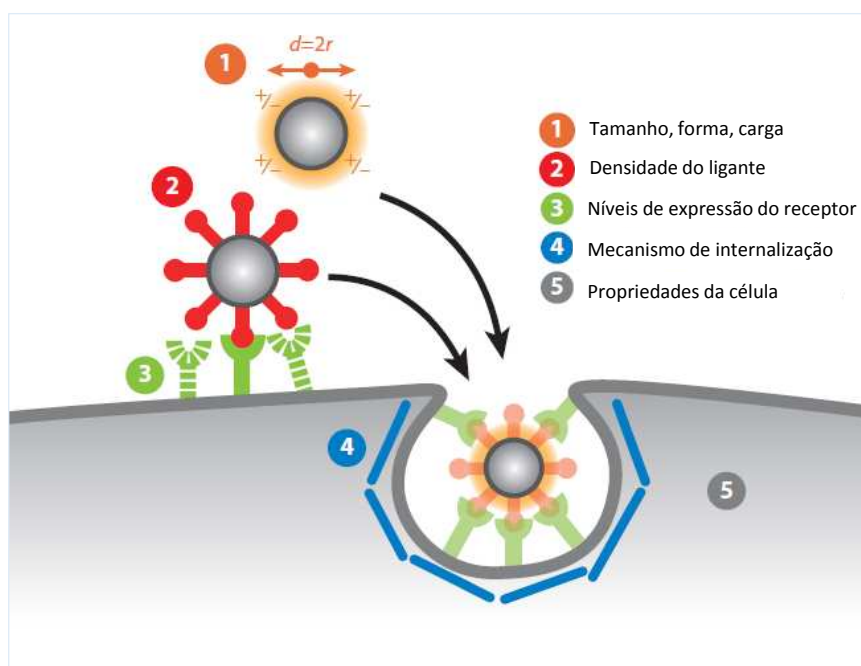


Figura 5: Representação da interação das nanopartículas em uma interface nano-bio [31].

Portanto, a nanotecnologia possibilita a elaboração de novos materiais com novas propriedades e possibilidades de utilização a partir do controle do tamanho e da forma dos materiais já conhecidos [32,33]. Dentro dessas possibilidades, encontra-se a química dos coloides, que são definidos como sistemas compostos por ao menos duas fases, sendo uma contínua (dispersante) e uma ou mais fases descontínuas (geralmente partículas dispersas) que possuem pelo menos uma de suas dimensões ou descontinuidades entre 1 nm e 1 μm . Nesse sentido, as TR despertam crescente atenção em aplicações como nanomateriais em virtude de suas propriedades espectroscópicas que resultam, portanto, em diversas

aplicações [27,34,35]. Assim sendo, as metodologias mais comumente empregadas para a obtenção desses nanomateriais, com propriedades bem definidas, são as técnicas de co-precipitação, síntese hidrotérmica e solvotérmicas, além de reações com aquecimento por micro-ondas [36].

Diante da necessidade da obtenção de nanoestruturas com tamanho e morfologia bem definidos, muitas metodologias são amplamente aplicadas dado que, para obtenção da estabilização das nanopartículas são utilizados, por exemplo, polímeros e ligantes (PEG, citratos, PVP, dentre outros). Dessa forma, o uso de polímeros e ligantes permite obter um controle do tamanho e aglomeração das partículas, de modo que interagem na superfície das nanopartículas evitando, deste modo, a subsequente nucleação [37].

Dentre estas metodologias, os *templates* são amplamente utilizados, pois permitem obter o controle de tamanho e morfologia das nanopartículas de interesse. Normalmente, as rotas sintéticas empregadas para a preparação do nanomaterial por *templates* envolvem três etapas. A primeira etapa corresponde ao preparo do *template*. A segunda etapa envolve a formação das nanopartículas a partir dos *templates* através, por exemplo, de métodos hidrotérmicos. Finalmente, a terceira corresponde à remoção do *template*. Resumidamente, os *templates* podem ser caracterizados como “*hard*” (rígidos), “*soft*” (não-rígidos) ou, ainda, como *templates de sacrifício* [38,39].

Os *hard templates* como, por exemplo, sílica mesoporosa, são definidos como materiais rígidos, em que a estrutura estável determina diretamente o tamanho e morfologia da partícula de interesse. A Figura 6 apresenta uma esquematização do processo sintético desde a preparação do *hard template* até a formação da nanopartícula oca final. De modo geral, a rota sintética envolve quatro etapas. Inicialmente, os *hard templates* são preparados seguida de sua funcionalização ou modificação para obtenção de propriedades de superfície favoráveis. Posteriormente, o *template* é revestido com o material de interesse por várias abordagens e, por fim, há remoção do *template* resultando na nanopartícula oca [40].

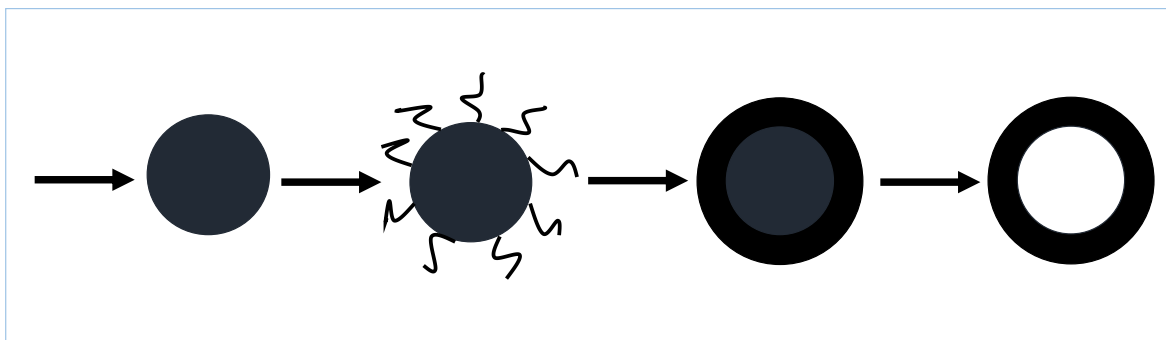


Figura 6: Esquematização da preparação dos hard templates até a formação da nanopartícula esférica oca [41].

Por outro lado, os *soft templates* são nanoestruturas sem rigidez que, por sua vez, são formadas pelas forças de interações inter-, intra- ou supramoleculares. As espécies inorgânicas são depositadas sob a superfície ou no interior do *soft template*, resultando na formação dos materiais mesoporosos com tamanho e porosidade bem definidos. Os *templates* não-rígidos mais comumente utilizados são surfactantes, polímeros, biopolímeros, emulsões, bolhas de gás, entre outros. À título de exemplo, a formação de nanoestruturas ocas por bolhas de gás está apresentada na Figura 7. Neste caso, as nanopartículas, previamente formadas, são aderidas à interface gás/líquido das bolhas de gás e, posteriormente, ocorre a agregação destas nanopartículas. Em comparação ao método dos *hard templates*, os *soft templates* possibilitam um maior controle da estrutura porosa e tamanho das nanopartículas [38,39].

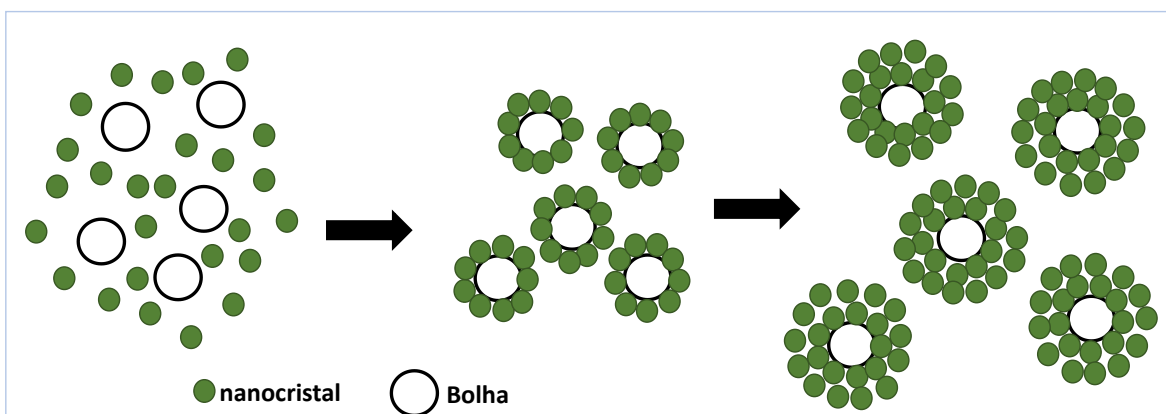


Figura 7: Esquematização da síntese de nanoestruturas ocas a partir da utilização de bolhas de gás.

Entre os métodos de preparo de nanopartículas de TR, se encontram a classe dos nanomateriais obtidos por conversão coloidal através do uso de *templates* de sacrifício. Diferentemente dos *hard-* ou *soft-templates*, os *templates* de sacrifício participam diretamente da reação química, ou seja, atuando como reagentes no processo sintético. Além disso, *templates* de sacrifício podem determinar diretamente as dimensões finais e a morfologia das nanopartículas de interesse [40,41]. Dessa forma, a síntese de nanopartículas por *templates* de sacrifício é vantajosa, pois não necessita de etapas adicionais de remoção do próprio *hard template* ou de remoção de surfactantes ou polímeros presentes.

Nesse sentido, há vários relatos na literatura sobre a produção de nanopartículas luminescentes de vanadatos de terras raras [35, 42-44]. Este fato se deve ao vanadato de ítrio ser uma ótima matriz hospedeira devido à eficiente transferência de carga entre os íons O^{2-} e V^{5+} que, por sua vez, sensibiliza a luminescência de íons lantanídeos, em particular do Eu^{3+} [19,45]. Por exemplo, recentemente, Yang *et al.* sintetizaram nanocristais ocos de $YVO_4:Eu^{3+}$ pela metodologia de *template* de sacrifício [42]. A adição das fontes de Y [$Y(NO_3)_3$], Eu [$Eu(NO_3)_3$] e V (NH_4VO_3) foi realizada em temperatura ambiente e, em seguida, o pH da solução resultante foi controlado com solução de NaOH. Posteriormente, a suspensão amarela resultante foi tratada por 24 h a 180 °C resultando, dessa forma, em nanocristais de $YVO_4:Eu^{3+}$ ocos. Além disso, também foram sintetizadas nanopartículas de $YVO_4:Eu^{3+}$ pelo mesmo método, porém houve a adição de citrato de sódio, resultando em proporção $Cit^{3-}:Y^{3+}$ equivalente a 1:2 e 4:2. Foi descrito que as partículas ocas não são porosamente abertas, isto é, a cavidade formada se encontra efetivamente no interior das nanopartículas. Por outro lado, foi constatado que ao se utilizar citrato (cit^{3-}) não houve a formação de nanopartículas ocas, através da mesma metodologia. Este efeito pode ser estar relacionado às condições reacionais, em que o citrato pode reagir com íons Y^{3+} formando complexos $cit^{3-}-Y^{3+}$ diminuindo, dessa forma, a concentração de íons Y^{3+} livres. Assim, diferentemente da rápida aglomeração do núcleo de YVO_4 para formar a estrutura oca, a baixa concentração de íons Y^{3+} resulta em uma taxa de reação mais lenta dos núcleos de YVO_4 [42].

Dentro dessas possibilidades, encontram-se metodologias de obtenção de partículas ocas através de reações que decorrem do efeito Kirkendall, em virtude de diferenças de mobilidade entre cátions e ânions ao longo de uma interface

sólido-sólido [46]. A princípio, este efeito foi observado em ligas metálicas de zinco e cobre, em que se demonstrou que a difusão poderia ocorrer por vacâncias [47]. Para a metalurgia, a ocorrência de buracos em ligas metálicas corresponde a sérios problemas. Por exemplo, a porosidade na interface de dois metais soldados pode causar a deterioração das propriedades mecânicas da interface causando, dessa forma, a redução da aderência entre os metais. Entretanto, o efeito Kirkendall tem sido positivamente utilizado na produção de nanomateriais ocos, uma vez que exibem baixa densidade, alta área superficial, elevado volume de poros, excelente estabilidade térmica e grande permeabilidade [43]. Portanto, tais partículas apresentam ótima aplicabilidade em várias áreas anteriormente mencionadas.

Inicialmente, acreditou-se que a difusão atômica em metais ocorria somente por dois caminhos, a saber: troca direta e mecanismo em anel. Todavia, em 1942, Kirkendall reportou um novo fenômeno, atualmente conhecido como efeito Kirkendall, em que demonstra a interdifusão entre cobre e zinco em um sistema do tipo cobre-latão. A Figura 8 ilustra uma esquematização do experimento realizado por Kirkendall. Primeiramente, duas placas metálicas de zinco e cobre foram sobrepostas sob aquecimento, a uma temperatura alta suficiente para ativar termicamente a difusão atômica. Nesse sentido, a migração atômica pode ocorrer na interface onde os átomos de Zn se difundem para o Cu e *vice-versa*. Consequentemente, o resultado desse aquecimento gera a formação da liga metálica de Zn-Cu, sendo que sua espessura depende da temperatura e tempo. Ademais, como uma consequência das taxas de difusão não balanceadas entre os dois metais empilhados, vacâncias são injetadas na região da interface dentro do metal com maior velocidade de difusão (neste caso, Zn). Devido ao Zn possuir maior taxa de difusão em comparação ao Cu, a camada da liga metálica Zn-Cu se estende na interface do Cu. Ao decorrer do processo, as vacâncias sofrem coalescência, o qual resulta na formação de buracos distribuídos pela interface do Zn. Ao mesmo tempo que o processo de aquecimento continua, vacâncias são geradas resultando, portanto, no alargamento dos buracos já formados, que irão coalescer e formar poros no material [47].

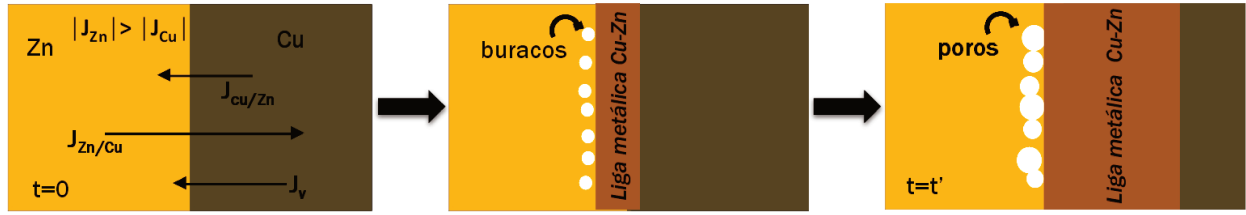


Figura 8: Ilustração do processo da formação de poros na interface de dois diferentes metais, Zn e Cu.

De modo geral, o efeito Kirkendall é regido pela primeira lei de Fick, em que é considerado o fluxo de partículas em uma única direção, sendo necessário que haja um gradiente de concentração para que ocorra a difusão. Sendo assim, o fluxo de difusão é definido como sendo a massa que se difunde por uma unidade de tempo através de uma área unitária, o qual é perpendicular à direção do movimento da massa. Portanto, pode-se definir que a primeira lei de Fick é aplicada a sistemas de estado estacionário, sendo que a concentração de vacâncias se mantém constante com o tempo [48].

Yin *et al.* elaborou, primeiramente, um modelo idealizado na primeira lei de Fick [49]. De acordo com o modelo, considerou-se a reação do núcleo A com a camada B produzindo o material A_mB_n , em que a posição da fronteira interna e externa da camada A_mB_n crescente, no tempo t , são denotadas como $r_{in}(t)$ e $r_{out}(t)$, respectivamente. Sendo assim, constatou-se que a taxa de crescimento externo da camada segue a seguinte expressão:

$$\frac{dr_{out}}{dt} = \frac{n_A D_A \Delta C_A r_{in}(t)}{r_{out}(t)[r_{out}(t) - r_{in}(t)]} \quad (9)$$

onde D_A , ΔC_A e n_A referem-se a difusividade, diferença de concentração e densidade de volume de A na camada formada, respectivamente. Ademais, o seguinte pré-requisito é abordado para formação de estruturas ocas

$$\frac{n \cdot D_A |\Delta C_A|}{m \cdot D_B |\Delta C_B|} + 1 > r_{out}(t)^3 - r_{in}(t)^3 \quad (10)$$

Dessa forma, a reação é completada quando o volume da camada formada equivale ao valor esperado para o volume da partícula inicial, em outras palavras, quando $r_{out}(t)^3 - r_{in}(t)^3 = V_{AB}$, em que V_{AB} é o volume do composto A_mB_n produzido por volume inicial do material A de partida. Além do mais, a difusão está

termodinamicamente relacionada pela diferença do potencial químico dos átomos e a diferença das concentrações de equilíbrio entre as superfícies internas e externas. Dessa forma, considera-se a seguinte taxa de crescimento externo

$$\frac{dr_{out}}{dt} \approx \frac{D_A}{kT} \left(-\frac{\Delta\mu}{r_{out} - r_{in}} \right) \quad (11)$$

em que

$$\Delta\mu = \Delta G_{reação} + 2\Omega \left(\frac{\gamma_{out}}{r_{out}} + \frac{\gamma_{in}}{r_{in}} \right) \quad (12)$$

onde γ denota a energia de interface, Ω o volume atômico de A na fase do produto formado e $\Delta G_{reação}$ é a energia de formação da fase do produto por átomo. Dessa forma, para que haja formação da cavidade, necessita-se que haja uma diferença de potencial químico entre as interfaces sólido-sólido e sólido-líquido [49,50].

Nesse contexto, os hidroxicarbonatos de TR são utilizados como *templates* de sacrifício para produção de nanopartículas ocas de $TRVO_4$ por conversão coloidal. A Figura 9 exemplifica o mecanismo de formação das nanopartículas ocas de $TRVO_4$. Resumidamente, a produção da cavidade nas nanopartículas é favorecida devido à formação inicial da camada de $TRVO_4$ ser termodinamicamente favorecida em relação à fase de $TRCO_3OH.nH_2O$. A formação desta camada é decorrente da diferença do potencial químico entre a fase sólida e líquida. Além disso, o consumo da fase de $TRCO_3OH.nH_2O$ ocorre devido à difusão dos íons TR^{3+} do interior para o exterior ser mais rápida em comparação à difusão dos ânions VO_4^{3-} do exterior para o interior. Em outras palavras, a formação da cavidade é conduzida pela diferença de difusividade dos íons entre as interfaces sólido-sólido formada entre o precursor e a camada de $TRVO_4$ [32].

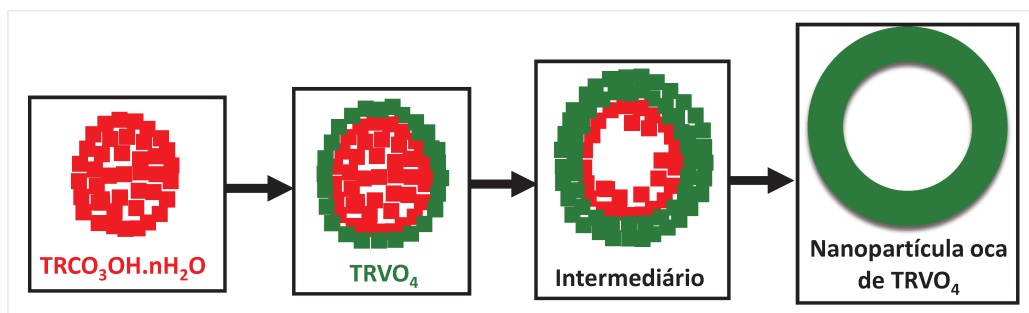


Figura 9: Esquematização da formação de nanopartículas ocas de TRVO_4 a partir da conversão coloidal pelo *template* hidroxicarbonato.

Como dito anteriormente, os vanadatos de TR são amplamente utilizados em diversas aplicações. Por isso, muitas metodologias são aplicadas para obtenção destes compostos com tamanhos e forma bem definidos. A título de exemplo, Escudero *et al.* sintetizaram nanopartículas (NPs) de $\text{TRVO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ (sendo que TR= Y ou Gd) por um processo *one-pot*. Sendo assim, acetilacetato de ítrio hidratado $[\text{Y}(\text{acac})_3]$, nitrato de európio $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ e nitrato de bismuto $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ foram dissolvidos em EG a $\sim 80^\circ\text{C}$ em três vias. Além disso, Na_3VO_4 e ácido poli(acrílico) (PAA) foram dissolvidos em mistura de água e EG. Por fim, a solução dos precursores, com razão molar de $\text{Eu}/(\text{Eu}+\text{Bi}+\text{Y})$ fixada em 8%, foi adicionada a solução de VO_3^- e PAA, que ficou sob reação por 5h a 120°C [51]. As nanopartículas foram funcionalizadas em um processo *one-pot* utilizando ácido poliacrílico (PAA) ou por uma abordagem de *Layer-by-Layer* (camada por camada) com cloridrato de poli(alilamina) (PAH) e ácido poliacrílico (PAA), em que se obteve a estrutura final $\text{NPs}@\text{PAH}@\text{PAA}@\text{PAH}$. Na abordagem por síntese *one-pot*, o tamanho das nanopartículas foi controlado pelo manejo da quantidade de PAA. Foram obtidas NPs monodispersas com morfologia de *quasi*-esféricas e com tamanho controlado pelo ajuste da quantidade de PAA. Além do mais, apresentaram excitação eficiente na faixa do UV e visível, com máximo em 342 nm, e emissões características do $\text{Eu}(\text{III})$. Ademais, as NPs evidenciaram estabilidade coloidal aceitável em meio celular complementado com soro proteico. Por fim, ambas NPs de GdVO_4 e YVO_4 podem ser aplicadas em áreas biomédicas como, por exemplo, biomarcadores em células HeLa e biossensores, visto que apresentaram baixa toxicidade e, além disso, verificou-se que as NPs de YVO_4 menores (53 nm) são captadas mais rapidamente em contrapartida das NPs maiores (93 nm) [51]. Kang *et al.* sintetizaram nanopartículas esféricas ocas de

GdVO₄:Dy³⁺ utilizando o hidroxicarbonato como *template* de sacrifício [52]. A preparação do hidroxicarbonato sucedeu-se por precipitação homogênea utilizando ureia. A síntese das NPs de GdVO₄:Dy³⁺ foi realizada por tratamento hidrotérmico a 180 °C por 10 h, pela reação do GdCO₃OH com NH₄VO₃, utilizado como fonte de vanádio, em água desionizada. Ademais, as NPs de GdVO₄:Dy³⁺ apresentaram excitação no UV proveniente do Dy³⁺ em 485 nm. Por exibirem cavidade em sua estrutura, há possibilidade de serem utilizadas como potenciais hospedeiros para drogas terapêuticas. Em vista disso, as NPs foram encapsuladas com cloridrato de doxorrubicina (DOX) e verificou-se que a intensidade de emissão das NPs sofreu enfraquecimento após o encapsulamento, sendo restaurado após a liberação acumulada da droga. Além disso, as NPs não evidenciaram toxicidade em meio celular (HeLa), porém as NPs encapsuladas com DOX apresentaram citotoxicidade devido à liberação da droga no meio. Portanto, Kang constatou que as NPs esféricas ocas de GdVO₄:Dy³⁺ podem ser utilizadas para armazenamento e liberação de medicamentos [52].

Dessa forma, em condições ideais, a utilização de *templates* de hidroxicarbonatos de TR de diferentes tamanhos deve permitir o controle do tamanho das estruturas finais de TRVO₄. Com isso, a utilização do efeito Kirkendall na síntese de nanomateriais tende a possibilitar a manipulação efetiva do tamanho das nanopartículas finais com alta precisão, permitindo posteriores avaliações dos efeitos de forma, tamanho e área superficial nas propriedades luminescentes de vanadatos de TR. Destarte, o propósito principal deste trabalho englobou a síntese de nanopartículas de vanadato de ítrio dopadas com európio pela conversão coloidal, utilizando o precursor hidroxicarbonato de TR como *template* de sacrifício. Dessa forma, foi analisado o crescimento das partículas precursoras de hidroxicarbonatos em diferentes tempos de reação ou diferentes composições de solvente, com intuito de obter o controle de tamanho do hidroxicarbonato e das partículas finais de (Y,Eu)VO₄ após a conversão.

2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho envolve a síntese de sistemas contendo vanadatos de TR a partir da conversão coloidal de *templates* de hidroxicarbonatos de TR para a obtenção de materiais nanoestruturados com composição e morfologia controladas e, assim, realizar o estudo dos efeitos de forma e tamanho nas propriedades espectroscópicas dos sólidos. Especificamente, os objetivos do trabalho foram:

- Realizar o controle de tamanho de partículas de hidroxicarbonatos de TR variando-se as condições de precipitação, em particular utilizando-se diferentes composições de solvente (água/etilenoglicol);
- Realizar a síntese de vanadatos de TR pela conversão coloidal de hidroxicarbonatos com controle do tamanho e morfologia das partículas finais;
- Verificar a dependência de propriedades estruturais, morfológicas e espectroscópicas de nanopartículas de vanadatos de TR com a variação do tamanho de partículas.

3. Procedimento experimental

O trabalho compreendeu duas principais etapas que envolvem o controle do tamanho dos precursores do tipo $(Y,Eu)CO_3OH.nH_2O$ e sua posterior conversão em partículas de $(Y,Eu)VO_4$. A caracterização dos compostos obtidos foi feita através de técnicas de difratometria de raios X (amostras na forma de pós), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, espalhamento dinâmico de luz e potencial ζ , análise térmica (termogravimetria e análise térmica diferencial), espectroscopia vibracional (infravermelho), espectroscopia de luminescência (emissão, excitação e tempos de vida de estado excitado), adsorção de nitrogênio, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

3.1 Síntese dos precursores

A síntese dos hidroxicarbonatos de TR ($TRCO_3OH.nH_2O$, em que $TR = Y$ e Eu) consiste em uma precipitação homogênea convencional usando ureia, utilizando misturas de água/etilenoglicol como solvente [35, 53]. Após sua dissolução, a ureia passa por uma etapa de hidrólise que resulta na formação de íons HCO_3^- que posteriormente levam à precipitação da fase de hidroxicarbonato de TR. O processo de precipitação dos hidroxicarbonatos foi realizado em duas condições reacionais, sendo uma com água desionizada como solvente e outra com água/etilenoglicol, com razões de 3/2, 1/1, 1/2 e 1/3 (v/v). A adição de etilenoglicol visa à diminuição da solubilidade da fase de $TRCO_3OH.nH_2O$ e estabilização das partículas, de modo a se obterem partículas com tamanho reduzido, permitindo, ainda, a manutenção da morfologia do precursor na etapa de conversão coloidal.

As sínteses são iniciadas pela diluição das soluções de $TR(NO_3)_3$ 0,1 mol L⁻¹ (obtidas pela dissolução dos seus respectivos óxidos em HNO_3 concentrado, com pH final ~6) em água ou água/etilenoglicol (H_2O/EG), seguida da adição da ureia. Para a síntese em água, 9,5 mL de $Y(NO_3)_3$ 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mL de $Eu(NO_3)_3$ 0,1 mol L⁻¹ (totalizando ~1 mmol TR^{3+} , com 95% mol de Y e 5% mol de Eu) são misturados em um balão de fundo redondo, com posterior adição de 90 mL de água desionizada e 25 mmol de ureia (1,5 g). A solução resultante (contendo $TR(NO_3)_3$ e ureia) ficou sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 min. Após

esse período, o balão foi acoplado a um condensador de refluxo e a solução foi aquecida através de um banho de silicone previamente aquecido a 95 °C. O sistema foi mantido em aquecimento a 95 °C por 3 h para a reação em água. Durante as reações foram coletadas alíquotas de 3 mL da solução com o objetivo de acompanhar o crescimento das partículas por espalhamento dinâmico de luz (DLS) em diferentes tempos de reação (30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 140, 160 e 180 min). O produto foi centrifugado a 10000 rpm e lavado com água desionizada até obter uma condutividade de aproximadamente 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Por fim, os precursores foram ressuspensos em 25 mL de água desionizada.

Para a síntese do precursor usando misturas de H₂O/EG, partiu-se dos mesmos volumes de soluções aquosas de Y(NO₃)₃ e Eu(NO₃)₃ [i.e., 1 mmol de (Y_{0,95}Eu_{0,05})], quando aplicada a razão 3/2 (v/v). Neste caso, foram adicionados à solução inicial de TR³⁺, 50 mL de água desionizada e 40 mL de etilenoglicol e, após homogeneização, adicionaram-se 125 mmol de ureia (7,5 g). Também foram sintetizados hidroxicarbonatos em razões de H₂O/EG 1/1, 1/2 e 1/3 (v/v). Nesse caso, às soluções aquosas de 0,1 mol L⁻¹ de (Y,Eu)(NO₃)₃ [0,5 mmol de (Y_{0,95}Eu_{0,05})] foram adicionados diferentes volumes de H₂O e EG de modo a se atingirem as razões H₂O/EG desejadas. Especificamente, para as razões 1/1, 1/2 e 1/3 (v/v), adicionaram-se, respectivamente, volumes de 10 mL de H₂O e 15 mL de EG, 5 mL de H₂O e 20 mL de EG e, por fim, em 5 mL de H₂O e 30 mL de EG. Após o ajuste da razão H₂O/EG, seguiu-se o mesmo procedimento descrito para as sínteses realizadas apenas em H₂O, entretanto o sistema foi mantido a 95 °C por 2 h. As nanopartículas formadas foram isoladas por centrifugação (10000 rpm) e lavadas com água desionizada até obter uma condutividade de aproximadamente 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os sólidos finais foram ressuspensos em água desionizada a concentrações finais de ~ 0,05 mol L⁻¹ (H₂O/EG=3/2) ou 0,025 mol L⁻¹ (H₂O/EG=1/1, 1/2 e 1/3).

3.2 Síntese das nanopartículas de vanadatos de TR

A síntese dos coloides finais de TRVO_4 utiliza como precursores as partículas de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ previamente sintetizadas. Para se obter a concentração exata de TR nos precursores, de modo a se controlar adequadamente a estequiometria da reação, é realizada uma titulação complexométrica com edta. Os precursores são titulados em microbureta com solução de edta em concentração $0,01058 \text{ mol L}^{-1}$ (preparada pela dissolução de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água com adição de gotas de $\text{NH}_3(\text{conc.})$, com pH final de $\sim 5,8$), utilizando alaranjado de xilenol como indicador. Desta forma, 1-2 mL dos precursores na forma de coloides (50 mmol L^{-1}) foram dissolvidos com ácido clorídrico concentrado com aquecimento. Em seguida, o pH da solução foi ajustado para ~ 5 pela evaporação do ácido e, em seguida, foi diluída em água Milli-Q. Além disso, 1 mL de uma solução tampão HOAc/NaOAc de $\text{pH}=5,8$ e o indicador alaranjado de xilenol foram adicionados à solução contendo os íons TR^{3+} , sendo que a solução de edta foi adicionada sob agitação magnética até obter o ponto de viragem. Os volumes consumidos de solução de edta foram utilizados para o cálculo da concentração exata de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ para a etapa de conversão a TRVO_4 .

Nas próximas seções serão detalhadas as sínteses dos vanadatos de TR. Inicialmente, utilizou-se os precursores sintetizados em proporção 3/2 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ para posterior conversão em vanadatos de TR, mantendo a mesma razão de solventes. Além disso, foi utilizado somente água desionizada para a obtenção dos TRVO_4 . Ademais, com o objetivo de obter o controle do tamanho das nanopartículas de vanadato de TR, foram utilizados como parâmetros de controle o tempo de reação e diferentes proporções de água e etilenoglicol pelo método *one-pot*.

3.2.1 Síntese do TRVO_4 em 3/2 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ e somente H_2O

A suspensão do precursor $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ($0,1448 \text{ mol L}^{-1}$) [sintetizado em proporção 3/2 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$] foi transferida a um balão de fundo redondo, em que foram adicionados 10 mL de água desionizada e 10 mL de EG, resultando na razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}= 3/2$. Em seguida, o balão foi acoplado a um condensador de refluxo e a suspensão foi mantida a 100°C por 30 min. Posteriormente, foi feita a adição

da solução de NH_4VO_3 ($0,0724 \text{ mol L}^{-1}$), que permaneceu a 100°C por 2 h. Ao fim desse período, obtêm-se suspensões brancas, que foram centrifugadas (10000 rpm) por 3 min e repetidamente lavadas com água desionizada até se obter uma condutividade de $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Os sólidos finais foram suspensos em 5 mL de água desionizada a concentrações finais de $0,1448 \text{ mol L}^{-1}$.

Além disso, estudou-se a conversão dos precursores hidroxicarbonato de TR em TRVO_4 utilizando apenas como solvente água desionizada. Neste caso, utilizaram-se as nanopartículas de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ previamente sintetizadas com razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}=3/2$. A suspensão de hidroxicarbonatos de TR em água ($0,25 \text{ mmol}$) foi agitada em ultrassom de ponteira de titânio (20 kHz , 36 W) por 5 min. Em seguida, esta suspensão foi transferida a um balão e, em seguida, que foi adicionada a solução de NH_4VO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) que reagiu a 100°C ou a temperatura ambiente por 2 h. Da mesma forma descrita anteriormente, as suspensões foram centrifugadas (10000 rpm) por 9 min até a obtenção da condutividade abaixo de $\sim 100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por fim, sólidos foram suspensos em água desionizada a concentrações finais de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.2 Controle do tamanho dos TRVO_4 pelo tempo de reação

Inicialmente, utilizou-se o tempo de reação como parâmetro de controle de tamanho do hidroxicarbonato e subsequentemente do vanadato de Y e Eu. Adotou-se o mesmo procedimento para a síntese do precursor, descrito na seção 3.1, entretanto, a síntese foi interrompida nos seguintes tempos de reação: 60, 80, 100 e 120 min. Após o tempo de reação definido, os sólidos foram lavados com água desionizada até obter-se condutividade abaixo de $\sim 100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por fim, os sólidos foram suspensos em água desionizada a concentrações finais de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a suspensão contendo o precursor foi transferida a um balão de fundo redondo, em que foram adicionados 7,5 mL de EG, resultando na razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}=3/2$ (v/v). Posteriormente, o balão foi acoplado a um condensador de refluxo, em que a suspensão resultante ficou sob homogeneização por 30 min a 100°C (temperatura controlada por termopar). Após este tempo, foi adicionada a solução de NH_4VO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) que reagiu a 100°C por 2 h. Ao fim desse período, a suspensão branca resultante foi centrifugada (10000 rpm) até a obtenção da

condutividade abaixo de $\sim 100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por fim, o sólido foi suspenso novamente em 5 mL de água desionizada a concentrações finais de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3 Processo *one-pot*

Para verificar a possibilidade do controle do tamanho das partículas finais sem a necessidade de uma etapa de purificação dos *templates* de sacrifício, foram feitos testes de reações pela adição direta do metavanadato de amônio na mistura reacional de preparo dos hidroxicarbonatos de TR. Em outras palavras, buscou-se verificar o efeito da adição do NH_4VO_3 diretamente sobre a mistura reacional da síntese do $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ sem purificação prévia, em um processo do tipo *one-pot*. Primeiramente, buscou-se controlar o tamanho das partículas finais de $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ variando-se o tempo de reação decorrido até a adição do precursor de vanádio. Dessa forma, adicionaram-se os precursores de vanádio em tempos de reação de 60, 80, 100 e 120 min. Para isso, a síntese do $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ seguiu o mesmo procedimento anteriormente descrito, usando mistura de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 3/2 (v/v). Nos tempos de reação mencionados, adicionou-se solução aquosa $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4VO_3 de modo que a proporção $\text{TR}^{3+}/\text{VO}_3^-$ atingisse a razão 1/1 (mol/mol). O volume da mistura reacional foi ajustado com adição de um volume de EG equivalente a 2/3 do volume da solução de NH_4VO_3 adicionada. A reação, após a adição do metavanadato de amônio, se sucedeu por 2 h a 100°C . O produto obtido foi lavado com água desionizada e centrifugado a 10000 rpm por 3 min até apresentar condutividade de aproximadamente $100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Em seguida, o sólido foi suspenso em água desionizada (66 mmol L^{-1}). Para análises posteriores, os produtos foram centrifugados e secos em dessecador contendo sílica, por 3 dias a temperatura ambiente.

Verificou-se, ainda, a possibilidade de controle dos tamanhos das partículas finais de vanadatos de TR pela realização de reações *one-pot* em diferentes composições de solventes. Neste caso, a obtenção dos precursores se procedeu da mesma forma descrita acima (seção 3.1), utilizando-se as misturas $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 3/2, 1/1, 1/2 e 1/3 (v/v). Nesses processos, a adição da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4VO_3 é realizada ao final da reação de precipitação de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, isto é, após 2 h de reação, porém sem a purificação do hidroxicarbonato. Posteriormente, a conversão coloidal em nanopartículas de TRVO_4 ocorre por 2 h adicionais a 100

°C. O produto final foi lavado com água desionizada e centrifugado por 10 min (10000 rpm) até apresentar condutividade inferior a $\sim 100 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por fim, as nanopartículas de $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ foram suspensas em água desionizada ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Para averiguação das propriedades luminescentes foram sintetizados vanadatos ítrio em diferentes concentrações de Eu^{3+} , a saber 20% e 40%, em proporções e água/etilenoglicol de 3/2, 1/1, 1/2 e 1/3 (v/v), seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

4. Caracterizações

4.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos à temperatura ambiente na faixa entre 10 a 80° com radiação de Cu-K α ($\lambda=0,1541$ nm) com 2° min⁻¹, utilizando um difratômetro Shimadzu (XRD 7000). Através da técnica de difração é possível obter informações a respeito da composição e estrutura cristalina. Um dos métodos complementares utilizados é o de Scherrer [54], que estima o comprimento de coerência cristalina através do alargamento dos picos de difração, desconsiderando as interferências instrumentais. A equação de Scherrer é dada por:

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (13)$$

em que, L_c é o comprimento de coerência (Å), K é uma constante que depende da morfologia dos cristalitos, sendo geralmente considerada de valor igual a 0,9 para cristalitos esféricos, λ é o comprimento de onda referente à radiação do Cu-K α (1,54 Å), β é a largura a meia altura do pico de difração (radianos) e θ é o ângulo de Bragg do pico de difração (radianos).

Os difratogramas de raios X de pós com aquecimento *in situ* foram obtidos em faixa de 10° a 60° com radiação de Cu-K $\alpha_{1/2}$, utilizando uma faixa de temperatura entre 30 °C a 790 ° a pressão atmosférica, com intervalos de 20 °C a 10 °C min⁻¹. Utilizou-se o difratômetro Bruker D8 Advance (Universidade de Warwick) equipado com detector de estado sólido VANTEC-1 e uma câmara de reação química Anton Parr XRK900 para coletar os DRX de pó em aquecimento *in situ*.

4.2 Microscopia eletrônica

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas pelo equipamento Quanta Feg 250, utilizando voltagem de aceleração igual a 20 kV em condições convencionais e o uso do canhão de elétrons por emissão de campo (FEG). Para a realização das micrografias de MEV, 100 μ L dos produtos finais foram diluídos em 1 mL de água desionizada. As amostras foram depositadas em mica e foram metalizadas com irídio (15 mA por 120 s). As micrografias de

microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram obtidas utilizando o equipamento Libra 120 da fabricante Carl Zeiss, com voltagem de aceleração igual a 120 kV. Foi utilizada emissão termiônica por filamento de LaB₆ e as imagens foram obtidas pelo sistema de aquisição de imagens Olympus (câmera cantega G2, 2048x2048 pixels e software iTEM). As amostras foram preparadas pela diluição de 20 µL dos produtos finais em 1 mL de água desionizada. Todas as amostras foram homogeneizadas por ultrassom com ponteira de titânio (20 kHz, ~40 W). Em seguida, foram depositadas sobre grades de cobre (modelo C 1822-F Tedd pella) com filme de carbono.

4.3 *Espalhamento dinâmico de luz e potencial ζ*

A obtenção do tamanho das partículas foi feita pelo Zetasizer Nano ZS. As amostras foram diluídas em até 100x em água Milli-Q e foram homogeneizadas por ultrassom (20 kHz, ~40 W). As leituras foram realizadas em cubetas de poliestireno em temperatura ambiente. Em alguns casos, foi utilizado cerca de ~20 µL mL⁻¹ de uma solução de poli(acrilato de amônio) (PAA) 0,08 mol L⁻¹ (pH=8,5) para estabilizar as suspensões, seguida de agitação por ultrassom e diluição em água Milli-Q.

4.4 *Análise térmica*

As análises térmicas (TGA – termogravimetria; DTG – termogravimetria derivativa) foram realizadas utilizando o equipamento Seiko TGA/DTA 6200 com taxas de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar sintético e em cadinho de porcelana.

4.5 Espectroscopia vibracional

As medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho foram obtidas por transformada de Fourier (FT-IR), em modo de reflexão total atenuada (ATR), no espectrômetro Agilent Cary 360 com resolução de 4 cm^{-1} com faixa de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.6 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos com as amostras na forma de coloides aquosos ($\sim 25\text{ mmol L}^{-1}$) em cubeta de quartzo de caminho óptico de 2 mm. Os espectros foram medidos em temperatura ambiente utilizando um espectrofluorímetro Horiba Fluorolog com uma lâmpada de xenônio 400 W como fonte de excitação. Para minimizar as interferências instrumentais (remoção de harmônicos), foram utilizados filtros na posição de emissão.

Os rendimentos quânticos foram medidos através da esfera integradora Horiba (Quanta ϕ) pelo método indireto, utilizando como padrão a 2-aminopiridina ($10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} em H_2O), em cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Para isto, amostras de 1 mL dos coloides (0,010 g) foram secas em estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h e, em seguida, foram suspensas em H_2O ou D_2O .

4.7 Adsorção de nitrogênio

As análises de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 obtidas foram através dos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Jones-Halenda (BJH). Para isso, foi utilizado o equipamento ASAP 2020 (LQES-IQ/Unicamp). As amostras foram previamente secas a vácuo, a temperatura ambiente, em dessecador contendo sílica por 24 h. Para as análises, as amostras foram tratadas a $60\text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.8 Espalhamento de raios X a baixo ângulo

As medidas foram realizadas utilizando o equipamento Xenocs Xeuss 2.0 (Universidade de Warwick) equipado com $\text{CuK}\alpha$ colimado por dois conjuntos de fendas. A detecção do sinal espalhado, com distância amostra-detector de 2.481(5) m, foi obtida pelo detector Pilatus 300k. As amostras de hidroxicarbonatos e vanadatos de TR para as medidas *in situ* foram preparadas pelo método one-pot (descrito na seção 4.2.2) e inseridas em capilares de boro silicato de 2 mm. As coletas dos sinais espalhados foram realizadas em intervalos de 5 min, totalizando 120 min a 90 °C.

Devido à distribuição dos raios X ser registrada em um plano de detecção, resultando em perfis de espalhamento 2D, faz-se necessário a correção dessas imagens em 1D em função da intensidade *versus* q (vetor de espalhamento). Dessa forma, os sinais são corrigidos com relação à transmissão, espessura do capilar e *background*. Além disso, o dado é corrigido em intensidade absoluta utilizando como padrão carbono vítreo. Os dados foram modelados como partículas esféricas, utilizando o software Irena, com distribuição gaussiana ou log-normal. Para amostras que apresentaram aglomeração, foi empregado a inclinação de Porod no modelo para ajustar o sinal de espalhamento resultante. Ademais, também foi inserido um modelo de interação de esferas rígidas quando o sinal de espalhamento foi afetado por interações entre partículas.

4.9 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Os dados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram coletados pelo espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD (Universidade de Warwick). A pressão base do espectrômetro foi de aproximadamente 5×10^{-11} mbar e as amostras foram bombeadas abaixo de 1×10^{-6} mbar na trava de carga antes da transferência. As medições de XPS foram realizadas utilizando uma fonte de raios X monocromática $\text{AlK}\alpha$ (1486,7 eV), com detecção em 90° com respeito a superfície da amostra. Os dados foram fitados utilizando o software CasaXPS com incorporação de formas de linhas Voigt (mistura de Gaussian-Lorentzian) e *backgrounds* Shirley para todas as regiões.

5. Resultados e discussão

5.1 Síntese do precursor

5.1.1 Acompanhamento do tamanho

Durante a síntese do $(Y_{0,95}Eu_{0,05})CO_3OH.nH_2O$, foram coletadas alíquotas para avaliar o crescimento das partículas através da medida do diâmetro hidrodinâmico por espalhamento dinâmico de luz. As medidas foram realizadas considerando o índice de refração do $(Y_{0,95}Eu_{0,05})CO_3OH.nH_2O$ como 1,590 [55]. Nas medidas realizadas para coloides aquosos, considerou-se o índice de refração e a viscosidade do meio dispersante como 1,330 e 0,8872 cP, respectivamente. No caso de misturas água/etilenoglicol consideraram-se valores de índice de refração e viscosidade de 1,368 e 2,5852 cP, respectivamente para H₂O/EG 3/2 (v/v); 1,377 e 3,3235 cP para H₂O/EG 1/1 (v/v); 1,391 e 5,1076 cP para H₂O/EG 1/2 (v/v); e 1,398 e 6,2858 cP para H₂O/EG 1/3 (v/v). Estes valores foram obtidos pelo software do Zetasizer Nano ZS.

Foram coletadas alíquotas da mistura reacional a cada 10 min na primeira hora e, em seguida, a cada 20 min até atingir o total de 3 h de reação (para o caso da mistura reacional conter apenas água desionizada como solvente) ou 2 h, para o caso da síntese utilizando uma mistura 3/2 (v/v) de água/etilenoglicol. Nas Figuras 10 e 11 são apresentados os perfis de DLS e a relação do diâmetro hidrodinâmico *versus* tempo de reação para ambas as condições.

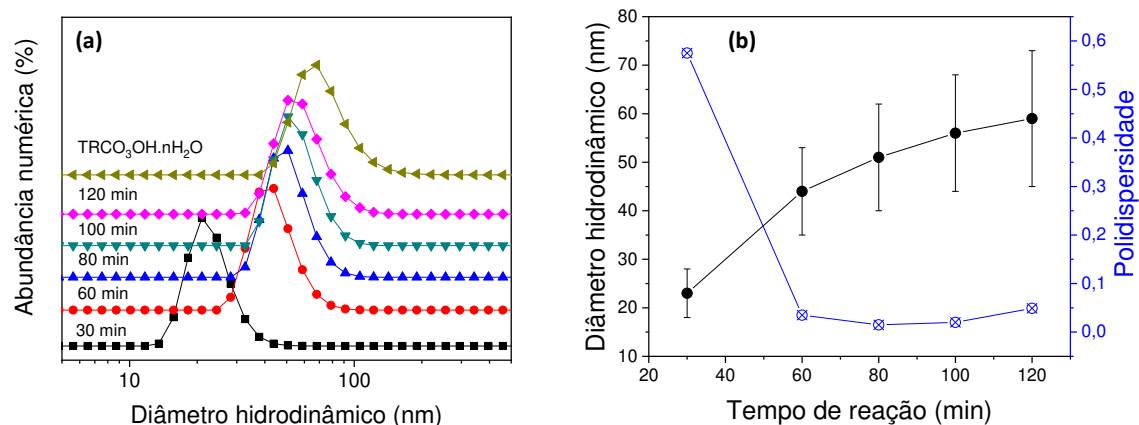


Figura 10: Perfis de DLS em diferentes tempos de reação na síntese de hidroxicarbonatos de TR em mistura de água/etilenoglicol 3/2 (v/v) (a) e respectiva variação de tamanho médio de partícula em função do tempo e índice de polidispersidade (b).

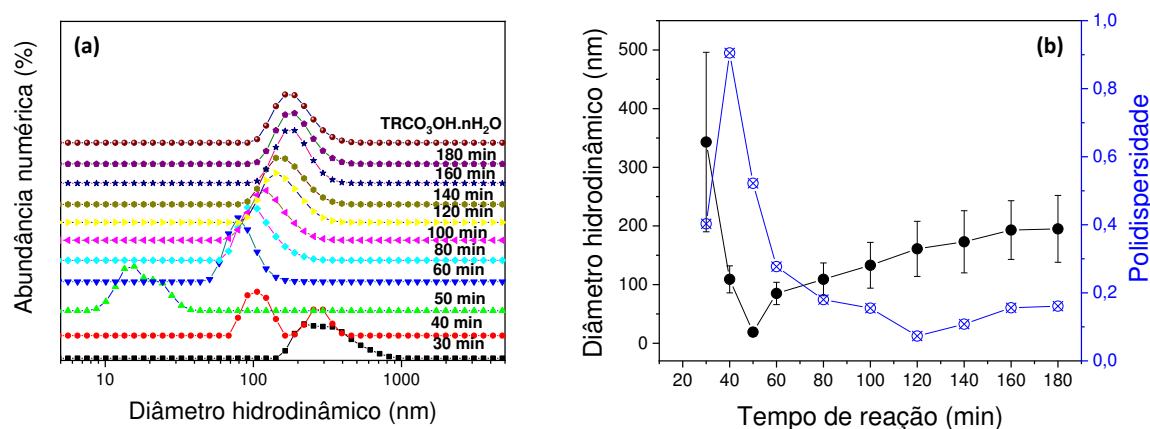


Figura 11: Perfis de DLS em diferentes tempos de reação na síntese de hidroxicarbonatos de TR em água desionizada (a) e respectiva variação de tamanho médio de partícula em função do tempo e índice de polidispersidade (b).

Os perfis de DLS mostraram que, para ambas as condições de síntese, há um crescimento contínuo observado a partir da primeira hora de reação. As primeiras alíquotas, coletadas até os 60 min, exibiram alto índice de polidispersidade (PDI) para todas as sínteses. Isto ocorre porque as alíquotas eram praticamente transparentes, o que dificultava a medida (devido à baixa intensidade de luz espalhada, resultando em maior grau de interferência na análise). Após 1 h

de reação, foi observado que a suspensão começava a turvar e, por isso, as medidas após este tempo obtiveram melhores índices de polidispersidade.

Além disso, os perfis de DLS nomeados como $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ nas Figuras 10 e 11 referem-se aos produtos finais (isto é, centrifugados e lavados com água desionizada). Observa-se que, para as sínteses realizadas utilizando apenas água desionizada como solvente, o diâmetro hidrodinâmico obtido durante toda a reação é maior do que em comparação ao hidroxicarbonato de TR sintetizado utilizando uma mistura de água/etilenoglicol (Figura 12). Isso evidencia que o etilenoglicol possui um papel importante no controle do tamanho das partículas, moderando o fenômeno *Ostwald ripening* (maturação de Ostwald). Resumidamente, as partículas menores tendem a se redissolver devido à alta energia superfície/solvente e, por isso, se depositam em partículas maiores na tentativa de atingir um sistema termodinamicamente mais estável. Dessa forma, quando essa deposição ocorre, pequenas partículas diminuem de tamanho, até desaparecerem, e as partículas maiores se tornam ainda maiores. Portanto, o etilenoglicol modera este fenômeno interagindo na superfície das partículas menores, evitando que se dissolvam [56].

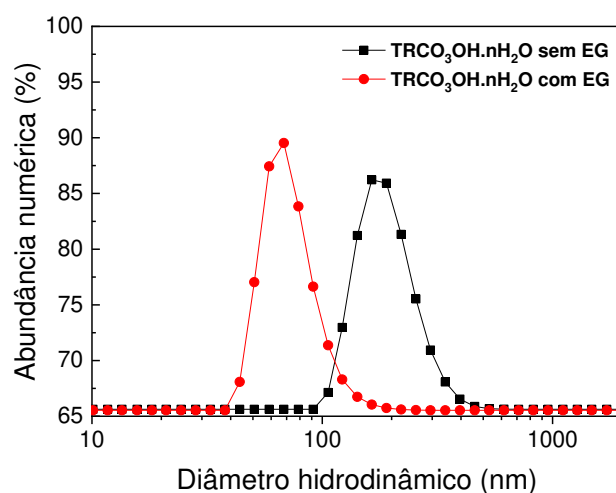


Figura 12: Curvas de espalhamento dinâmico de luz das partículas de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (após recuperação e lavagem) utilizando água destilada como solvente (quadrados pretos) e uma mistura de água/etilenoglicol 3/2 (v/v) (círculos vermelhos).

Também foi verificada a estabilidade dos precursores sintetizados em 3/2 (v/v) de H₂O/EG e apenas em água desionizada após um mês em suspensão aquosa. Como apresentado na Figura 13(a), obtém-se um valor de diâmetro hidrodinâmico equivalente a $\sim 150 \text{ nm} \pm 60 \text{ nm}$ para o precursor sintetizado em água/etilenoglicol, após 1 mês de suspensão. Dessa forma, observa-se um crescimento equivalente a $\sim 79 \text{ nm}$ (inicialmente equivalia $\sim 71 \pm 18 \text{ nm}$). Nota-se, assim, que as partículas sintetizadas em H₂O/EG são eventualmente suscetíveis à redissolução e crescimento quando suspensas em água (na ausência de estabilizantes) por longos períodos. Além disso, verifica-se na Figura 13(b) as curvas de distribuição de tamanho para o precursor sintetizado apenas em água desionizada. Neste caso, o equivalente ao diâmetro hidrodinâmico de $\sim 195 \pm 57 \text{ nm}$ (quadrados pretos) aumenta para $216 \pm 67 \text{ nm}$, equivalendo a um crescimento de $\sim 21 \text{ nm}$. Portanto, constata-se que, ao considerarmos o desvio padrão, o crescimento das partículas não é significativamente alto, evidenciando a estabilidade do sistema devido às maiores dimensões das partículas sintetizadas em água.

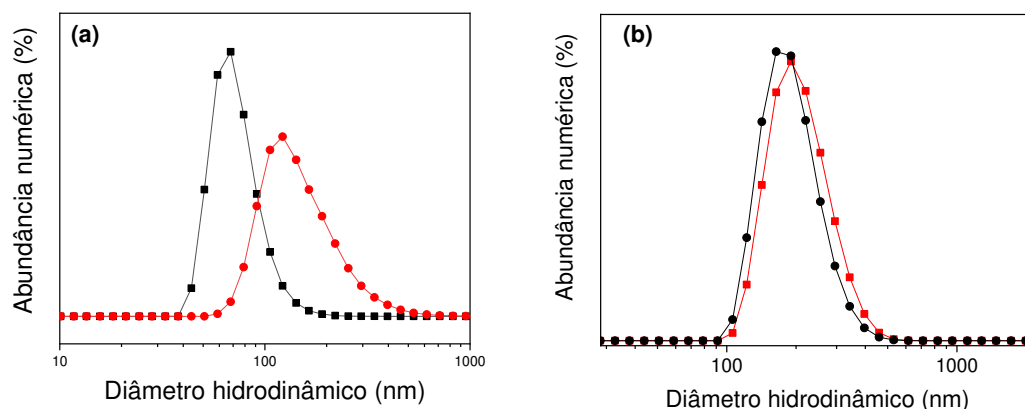


Figura 13: Curvas de DLS dos hidroxicarbonatos sintetizados (quadrados pretos) e após um mês de suspensão (círculos vermelhos) em 3/2 (v/v) de H₂O/EG (a) e somente água desionizada (b).

Diante do pressuposto, foram também sintetizados os precursores em diferentes misturas de água/etilenoglicol e seus perfis de DLS são apresentados na Figura 14. Verifica-se que há um decréscimo do tamanho dos hidroxicarbonatos ao aumentar a proporção de etilenoglicol, de $\sim 77 \text{ nm}$ para $\sim 19 \text{ nm}$, com o aumento da

polidispersidade, de 0,172 para 0,552 (Figura 14 (b)). Este aumento pode ser justificado pela suspensão apresentar-se menos turva, conferindo, dessa forma, uma diminuição da razão de intensidade de luz espalhada, além do próprio efeito da presença de maior quantidade de EG. A curva referente ao precursor obtido em proporção 1/3 (v/v) de H₂O/EG apresentou um perfil com duas distribuições de tamanhos de ~ 51 nm (65% em abundância numérica) e 151 nm (35% em abundância numérica).

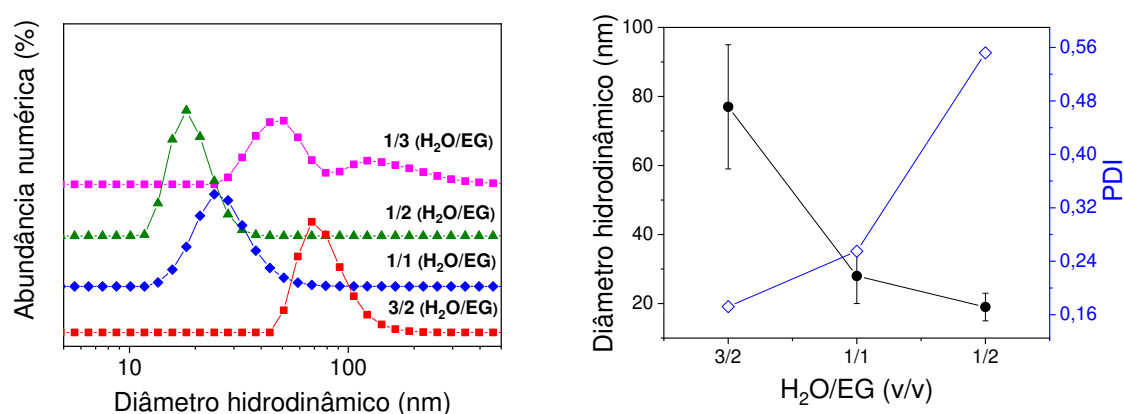


Figura 14: Curvas de DLS para os hidroxicarbonatos sintetizados em diferentes razões de água/etilenoglicol (a) e relação das diferentes proporções de solventes com o diâmetro hidrodinâmico e PDI (b).

Para averiguar a autenticidade das distribuições de tamanho obtidas por DLS, foram realizadas medidas *in situ* de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). Na Figura 15 são apresentadas as distribuições de diâmetro em função do tempo de reação das partículas de hidroxicarbonatos. De fato, observa-se um crescimento das partículas ao decorrer do tempo e um decréscimo do diâmetro final de 124 nm para 8 nm ao aumentar a proporção de etilenoglicol (Figura 16). Além disso, constata-se um decréscimo do valor do diâmetro a partir dos 65 min de reação para todas as proporções de H₂O/EG utilizadas. Uma razão plausível para este efeito seria a decantação das partículas maiores ao longo da medida e, em vista disso, as partículas menores, ainda em suspensão, levaram ao espalhamento do feixe de raios X.

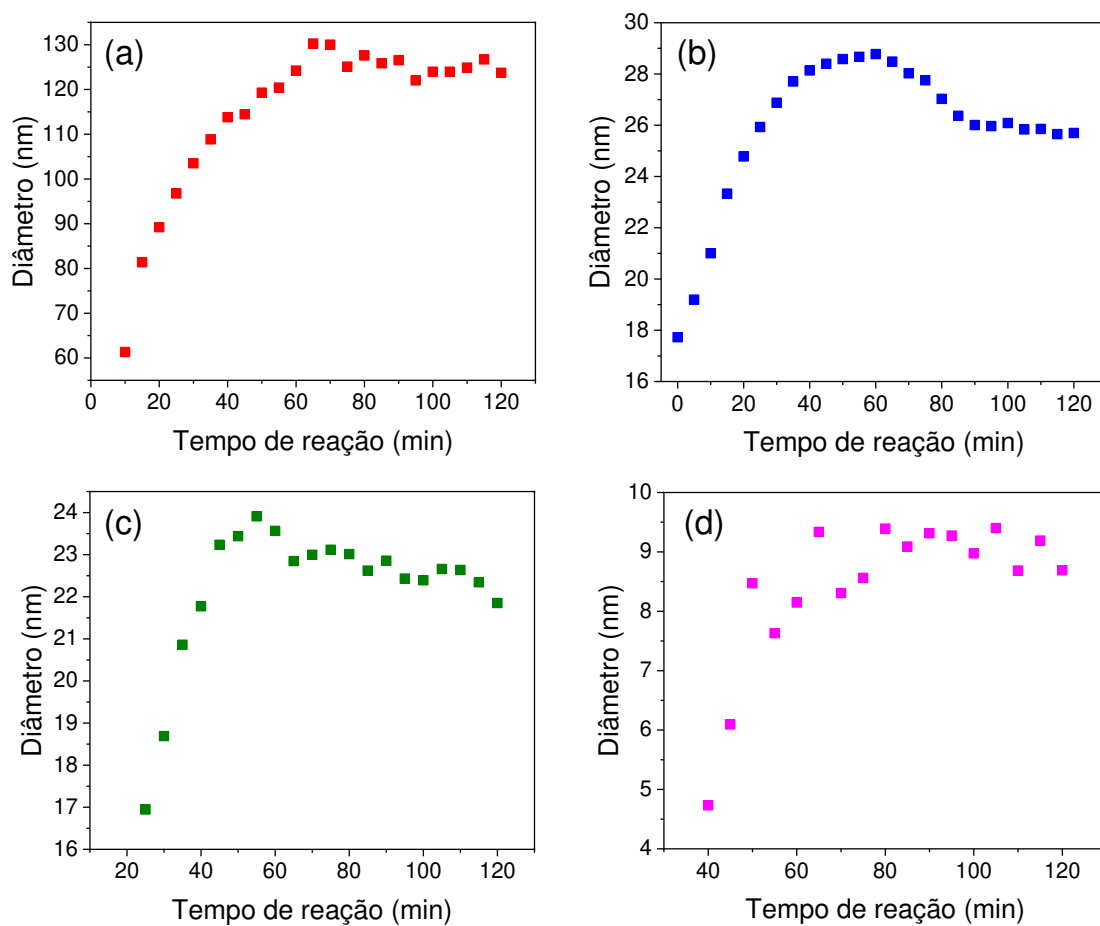


Figura 15: Relações do diâmetro em função do tempo de reação para os hidroxicarbonatos sintetizados em 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) de H₂O/EG obtidas através de curvas de SAXS.

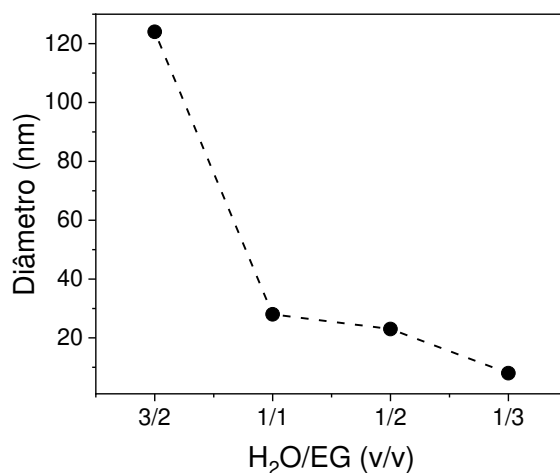


Figura 16: Relação entre os diâmetros das partículas de hidroxicarbonatos de TR (obtidos a partir das curvas de SAXS) e as respectivas composições de solventes utilizadas nas sínteses.

A Figura 17 apresenta o perfil de condutividade *versus* tempo de reação da solução de ureia em diferentes misturas de H₂O/EG, em que se constata que a condutividade foi de 11,6 a 399 $\mu\text{S cm}^{-1}$, 9,2 a 376 $\mu\text{S cm}^{-1}$, 0 a 220 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e 0 a 173,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$ para as razões H₂O/EG de 3/2, 1/1, 1/2 e 1/3 (v/v), respectivamente. Isto posto, pela condutividade da solução de ureia em diferentes proporções de água e etilenoglicol confirma-se que após 60 min de reação a condutividade mantém-se estável. Ademais, é verificado nas Figuras 14 e 15 que, após este tempo de reação os diâmetros dos hidroxicarbonatos sofrem baixa alteração. Na síntese proposta do *template* hidroxicarbonato, há vários fatores que podem influenciar no tamanho final das partículas, tais como a taxa de hidrólise da ureia, viscosidade e constante dielétrica. Dessa forma, pode-se supor que hidrólise da ureia é cineticamente favorecida nos meios H₂O/EG, o que resulta em uma etapa de precipitação mais rápida da fase de $\text{TRCO}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, levando à formação de partículas menores.

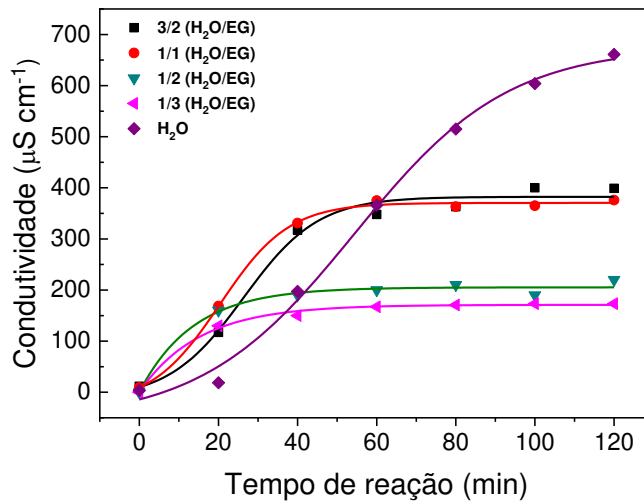


Figura 17: Curvas de condutividade versus tempo de reação referente à hidrólise da ureia em diferentes razões H₂O/EG (v/v): 3/2 (quadrados pretos), 1/1 (círculos vermelhos), 1/2 (triângulos verdes), 1/3 (triângulos rosas) e somente H₂O (losango roxo).

Ademais, para acompanhar o crescimento das partículas foram realizadas imagens de MEV (Figura 18) para os seguintes tempos de reação: 60 min, 80 min, 100 min e 120 min. Os tamanhos médios das partículas foram calculados aproximando-se a distribuição experimental de tamanhos (obtido a partir das imagens de microscopia) por uma função log-normal, regida pela seguinte equação:

$$P(d) = \frac{\alpha}{d\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(\ln(d)-\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (14)$$

em que $P(d)$ representa a probabilidade de encontrar o tamanho d da partícula, α é uma constante, σ é o desvio padrão da distribuição de $\ln(d)$ e, por fim, μ é a média da distribuição de $\ln(d)$. Através da aproximação dos dados experimentais de tamanho pela curva da Equação 14, é possível determinar os valores de μ , σ , α e d . Dessa forma, o tamanho médio das partículas e seu respectivo desvio padrão podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$D = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}} \quad (15)$$

$$\sigma_D = \sqrt{(e^{\sigma^2} - 1)} e^{2\mu + \sigma^2} \quad (16)$$

Dessa forma, as imagens obtidas dos precursores hidroxicarbonatos sintetizados utilizando uma mistura de água/EG=3/2 apresentaram esferas sólidas uniformes e, além disso, diâmetros médios de $\sim 78 \pm 19$ nm, 100 ± 13 nm, 109 ± 16 nm e 109 ± 2 nm para os tempos de reação de 60, 80, 100 e 120 min, respectivamente. Também foram obtidas imagens de SEM (Figura 19) dos precursores sintetizados usando apenas água desionizada como solvente. Os tamanhos obtidos pela distribuição foram de 380 ± 50 nm, 356 ± 60 nm e 450 ± 17 nm para os tempos de reação de 120 min, 140 min e 180 min, respectivamente. Para o tempo de reação de 60 min não foi possível obter a distribuição de tamanhos devido ao baixo número de pontos. Em comparação aos dados obtidos pelo espalhamento dinâmico de luz, os diâmetros foram maiores, o que pode ser justificado pelo fato de que as frações coletadas nestes tempos de reação não foram purificadas e, ao contrário das medidas de DLS, não foram medidas imediatamente após a coleta das alíquotas. Isso pode ter resultado no crescimento subsequente das partículas após a sua remoção do meio reacional, além de sua possível agregação.

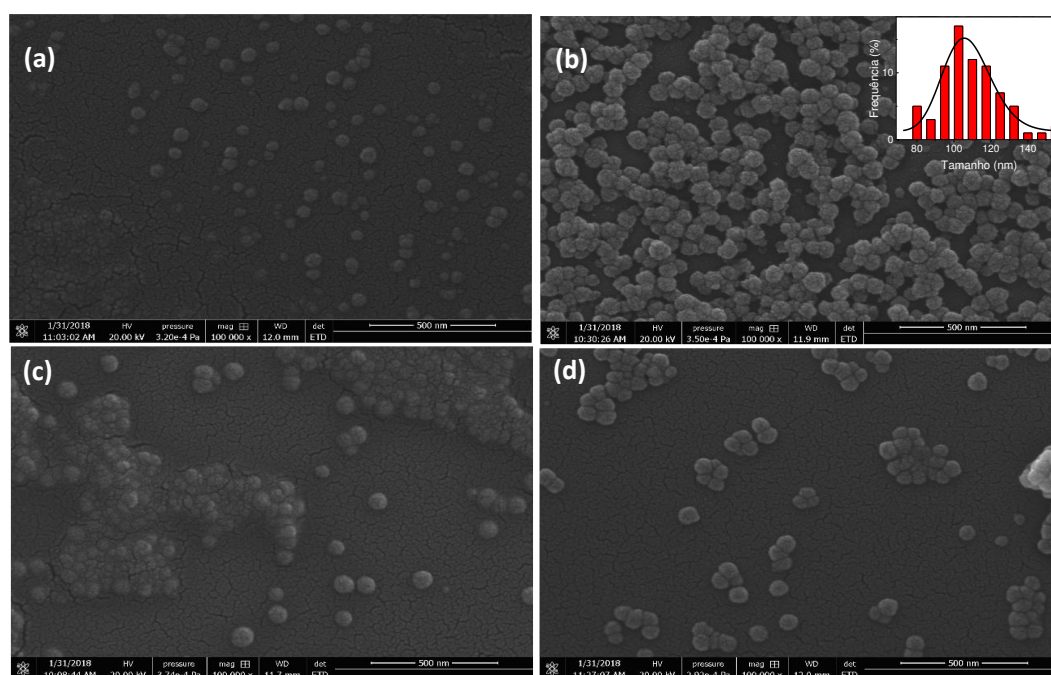


Figura 18: Imagens de SEM do precursor sintetizado utilizando mistura $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ 3/2 (v/v), aos 60 min (a), 80 min (b), 100 min (c) e 120 min (d) de reação. Inserção em (b): distribuição de tamanhos a 80 min de reação.

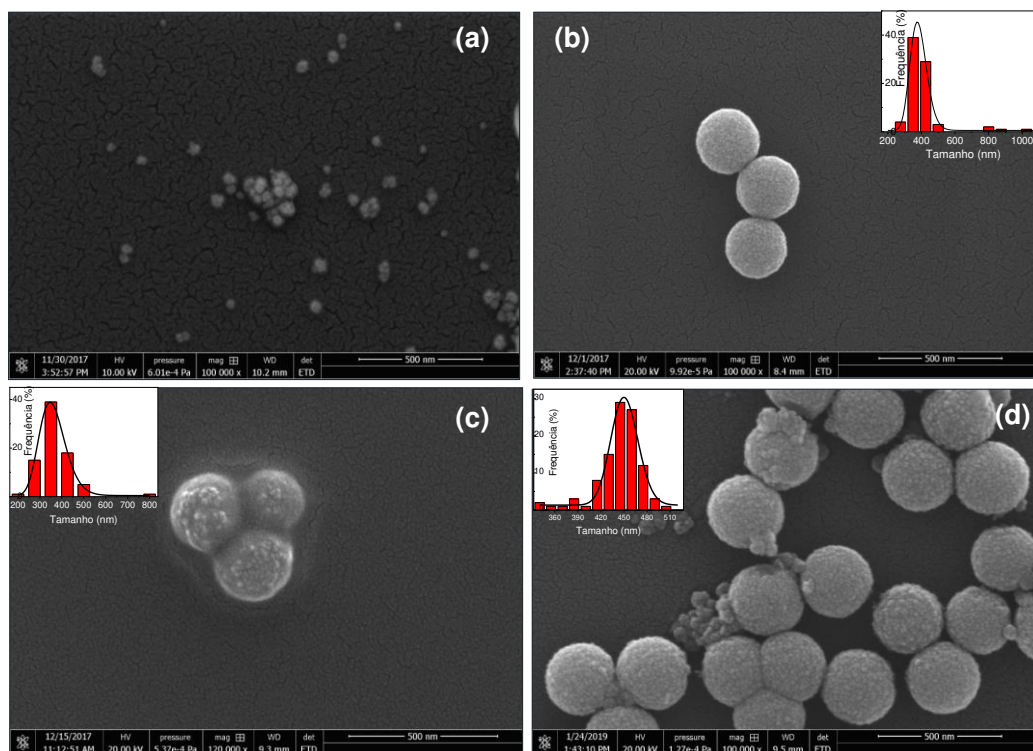


Figura 19: Imagens de SEM do *template* sintetizado utilizando apenas água desionizada como solvente, aos 60 min (a), 120 min (b), 140 min (c) e 180 min (d) de reação. Inserções em (b), (c) e (d): distribuições de tamanhos.

As imagens de TEM dos hidroxicarbonatos são apresentados na Figura 20. O diâmetro médio obtido por distribuição de tamanhos para o precursor sintetizado utilizando proporção 3/2 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ está de acordo com o diâmetro obtido por DLS (~ 80 nm). Não foi possível obter a distribuição de tamanhos para os hidroxicarbonatos obtidos em proporções de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 1/1$, $1/2$ e $1/3$ (v/v). Ademais, as micrografias de transmissão apresentam partículas esféricas aglomeradas. Verifica-se, também, a possível polimerização do etilenoglicol ao aumentar sua proporção, além de apresentar maior aglomeração.

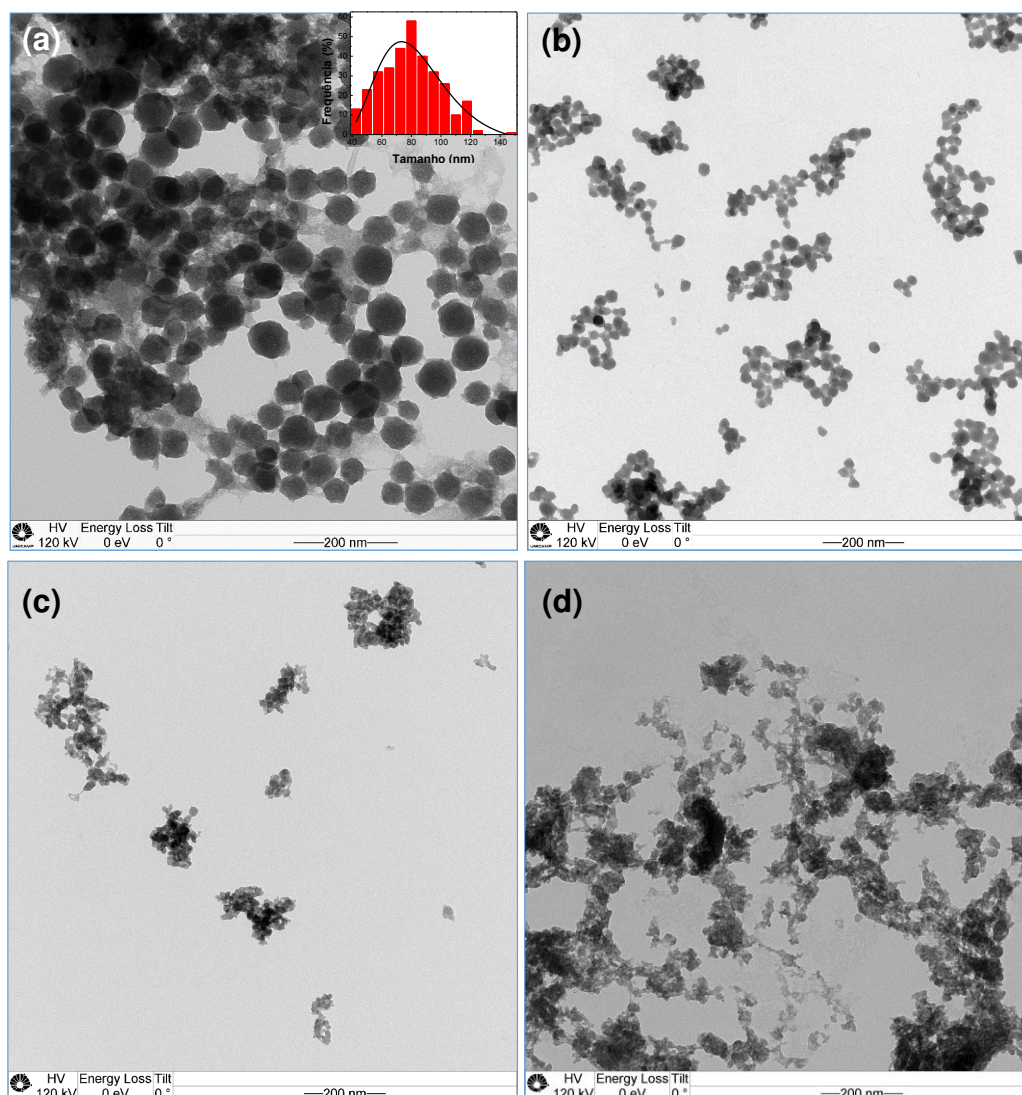


Figura 20: Micrografias de transmissão dos hidroxicarbonatos de TR sintetizados em razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ (v/v) equivalentes a 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d). Inserção de distribuição de tamanhos em (a).

Dessa forma, com base na literatura, diversos métodos têm sido aplicados para a obtenção de hidroxicarbonatos de TR [53,57,58]. Porém, dentro do nosso conhecimento, poucos trabalhos evidenciam o uso do tempo de reação ou diferentes composições de solvente como parâmetros de obtenção do controle de tamanho [53]. Desta maneira, nosso trabalho possibilita a obtenção de partículas de hidroxicarbonato com tamanho controlado a partir do uso de parâmetros de controle como tempo de reação e diferentes proporções de solventes. Obtém-se, dessa forma, faixas de tamanho entre 77 nm a 19 nm (por DLS) e 124 nm a 8 nm (por SAXS). Por conseguinte, torna-se possível, também, controlar o tamanho e

morfologia das nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ a partir da conversão coloidal dos hidroxicarbonato com tamanho controlado.

5.1.2 Caracterização da composição

No tocante à composição dos precursores, foram realizadas análises de espectroscopia vibracional por absorção no infravermelho (IR), termogravimetria (TG) e difração de raios X de pó (XRD), apresentadas na Figura 21.

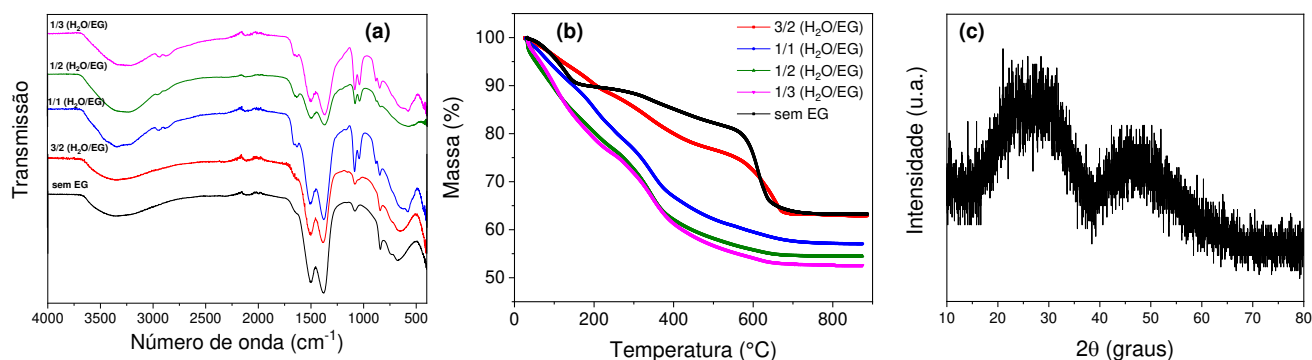


Figura 21: Espectros no IR dos precursores hidroxicarbonatos em diferentes misturas de água/etilenoglicol (a), respectivas curvas de termogravimetria (b) e difração de raios X de pó (c).

Os espectros no IR mostram bandas referentes ao grupo carbonato, para ambas condições de síntese (em água e água/etilenoglicol). As bandas centradas entre 1503 a 1511 cm⁻¹ e 1383 a 1387 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos antissimétricos (ν_3) dos grupos CO₃²⁻, com possível contribuição de bandas de nitratos residuais. Além do mais, outras bandas referentes ao carbonato são observadas em ~1080 cm⁻¹, relativa ao estiramento simétrico (ν_1) em grupos CO₃²⁻, e em 842, 739 cm⁻¹ e 677 cm⁻¹, relativos a deformações angulares (ν_2 e ν_4) no grupo CO₃²⁻. Além disso, uma banda larga atribuída à ligação O-H é observada em 3355 cm⁻¹ [59,60,61]. Ao aumentar a proporção de etilenoglicol nota-se bandas centradas ~1050 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento da ligação C-O referente ao etilenoglicol, além das bandas em ~2940 cm⁻¹ e ~2880 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento antissimétrico e simétrico do grupo CH₂, respectivamente [62]. Dessa forma, para ambas condições de síntese, é verificada a presença de carbonatos. Ademais, é verificado pelo difratograma de raios X (Figura 21(c)) um perfil de sólido

não-cristalino. Neste, não são evidenciados picos de difração, apresentando, apenas, dois halos de difração em 26° e 47° , confirmando a grande presença de material amorfo, de maneira semelhante à descrita na literatura para composições similares [63-66].

Em relação à composição e da quantidade de água na superfície ou estrutura do hidroxicarbonato de TR, foi feita análise de TGA-DTG, conforme apresentado nas Figuras 21-23.

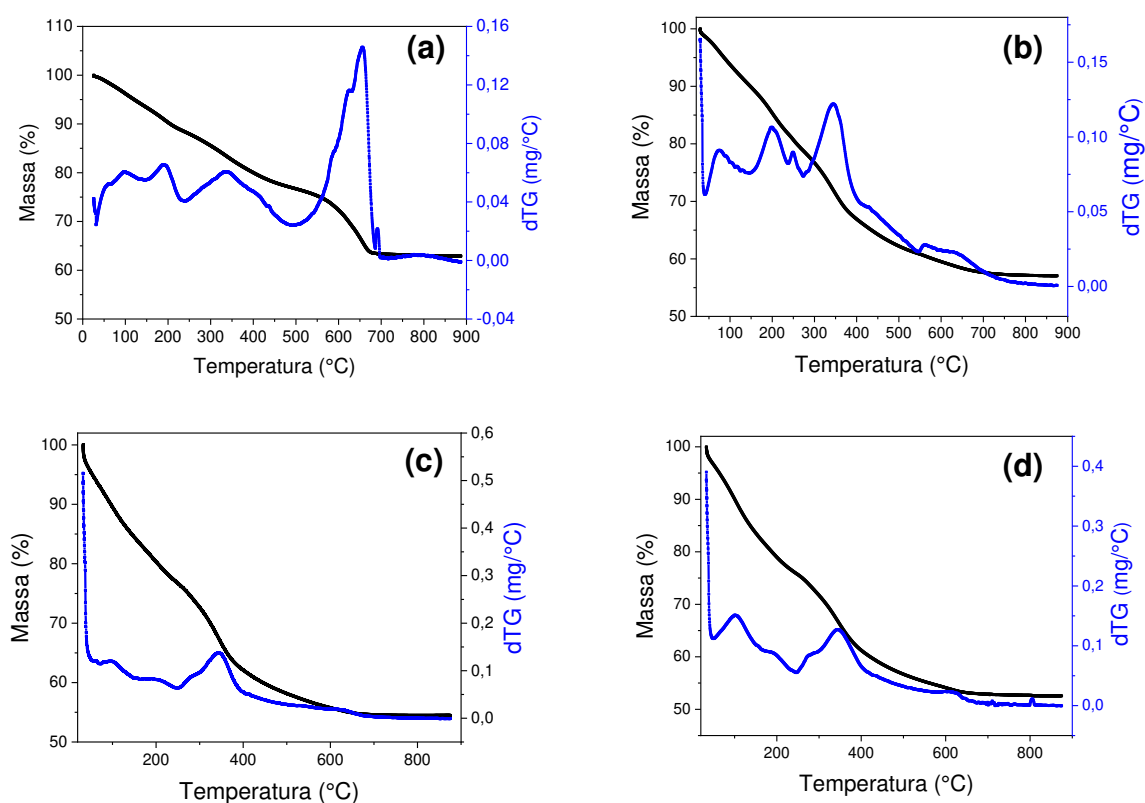


Figura 22: Curvas de TGA (preto) e DTG (azul) para os precursores sintetizados utilizando razões $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ de 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (v/v) (d).

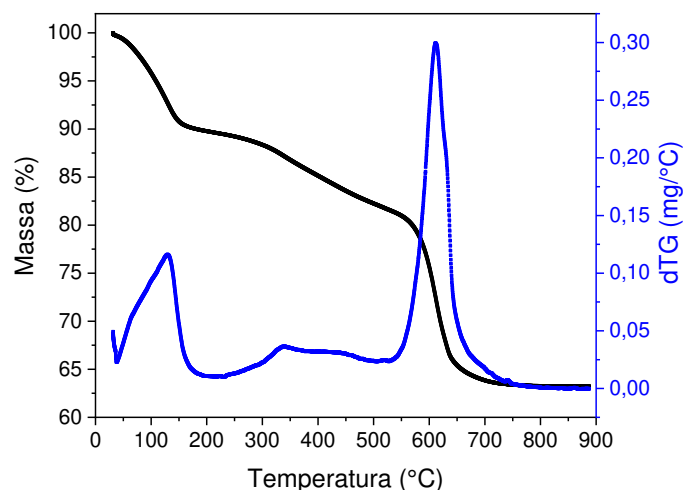


Figura 23: Curvas TGA (preto) e DTG (azul) do precursor obtido utilizando somente água desionizada como solvente.

Na amostra obtida na ausência de EG, a primeira etapa de decomposição ocorre na faixa de temperaturas entre 32 °C e 170 °C, correspondente à perda de água fisicamente adsorvida e de águas de hidratação. Em temperaturas intermediárias (250-500 °C), ocorre a perda de moléculas de água em virtude da condensação de grupos OH, em que os hidroxicarbonatos (TRCO_3OH) parcialmente decompõem em oxicarbonatos ($(\text{TR}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x)$), liberando CO_2 e H_2O . Por fim, a última etapa, que tem em seu ápice em 612 °C, é completada entre 500 e 720°C e condiz com a decomposição dos carbonatos com a formação do resíduo de TR_2O_3 [67] (Figura 23).

Nas amostras preparadas em presença de EG, a etapa de decomposição em oxicarbonato é pouco definida (Figura 22) e, portanto, foi considerada a decomposição direta em TR_2O_3 para o cálculo da composição de água de hidratação. Desta maneira, foram utilizadas as faixas de decomposição entre 32 °C a 100 °C e 100 °C a 720 °C relacionadas a perdas de H_2O de hidratação e decomposição da fase TRCO_3OH em TR_2O_3 , respectivamente, para o cálculo da composição de água de hidratação. Portanto, na Tabela 2 se encontram as porcentagens de massa perdidas durante as etapas e a composição de água total resultante (isto é, de hidratação). Uma das principais diferenças entre as curvas de TGA entre o precursor obtido somente em água (Figura 23) comparado aos demais

(Figura 22), é que as etapas de decomposição das partículas de $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtidas em $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ são menos definidas em comparação ao produto sintetizado apenas em água.

Tabela 2: Porcentagens de massa perdida, massa inicial e quantidade de água perdida na 1ª etapa e resultados da composição de água de hidratação total para os precursores obtidos em água e em misturas de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$

Produto	3/2 (v/v)	1/1 (v/v)	1/2 (v/v)	1/3 (v/v)	sem EG
Massa inicial (m_0) (mg)	6,834	15,838	7,592	9,539	6,651
1ª etapa (% m_0)	90,08	91,57	80,80	81,63	89,83
Resíduo final (% m_0)	63,09	57,05	54,49	52,55	63,33
$m_{\text{água}}$ na 1ª etapa (mg)	0,677	1,335	1,308	1,752	0,676
$m_{\text{resíduo}}$ na 2ª etapa (mg)	2,582	6,799	3,455	4,526	2,438
Hidratação total ($n\text{H}_2\text{O}$, $n=$)	1,03	0,87	1,79	1,90	1,06

Tal diferença pode ser atribuída aos menores tamanhos de partícula envolvidos nas curvas dos precursores obtidos em diversas razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$. Nesse caso, a maior fração de grupos de superfície e a ocorrência de processos simultâneos de coalescência de partículas leva à sobreposição das etapas de decomposição térmica. Além disso, nota-se (Figura 21 (b)) que os resíduos dos hidroxicarbonatos sintetizados em diferentes misturas de água/etilenoglicol foram diversos. Este pode ser justificado pelo tamanho das partículas menores apresentarem maior perda de massa no TGA por possuir maior residual de etilenoglicol em sua superfície.

5.2 Síntese do $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$

A etapa seguinte do trabalho envolve a síntese dos vanadatos de TR através da conversão do hidroxicarbonato de TR via tratamento coloidal em água ou mistura de água e etilenoglicol. Dessa forma, pretende-se, então, manter a morfologia dos precursores, de modo que a conversão ocorra através do efeito Kirkendall.

5.2.1 Caracterização do tamanho e morfologia

Inicialmente, realizou-se a conversão do hidroxicarbonato [sintetizado em razão H_2O/EG 3/2 (v/v)] em vanadato de TR utilizando razão de H_2O/EG igual a 3/2 (v/v). Além disso, as sínteses do $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ foram realizadas com proporções $TRCO_3OH.nH_2O:VO_3^-$ equivalentes a 1:1 e 1:2. A Figura 24 mostra as curvas de espalhamento dinâmico de luz para o $TRCO_3OH.H_2O$ e de seu respectivo vanadato de TR, após sua conversão. Na Figura 24(a), observa-se uma diminuição aparente do diâmetro hidrodinâmico para o $TRVO_4$, obtido pela razão $TRCO_3OH.nH_2O:VO_3^- = 1:1$, que provavelmente não condiz com os tamanhos reais de partículas, uma vez que o índice de polidispersidade (PDI) do seu precursor correspondente é o maior entre os dois preparados. Na presença de maior concentração de VO_3^- , observa-se um maior crescimento das partículas (em torno de 100 nm).

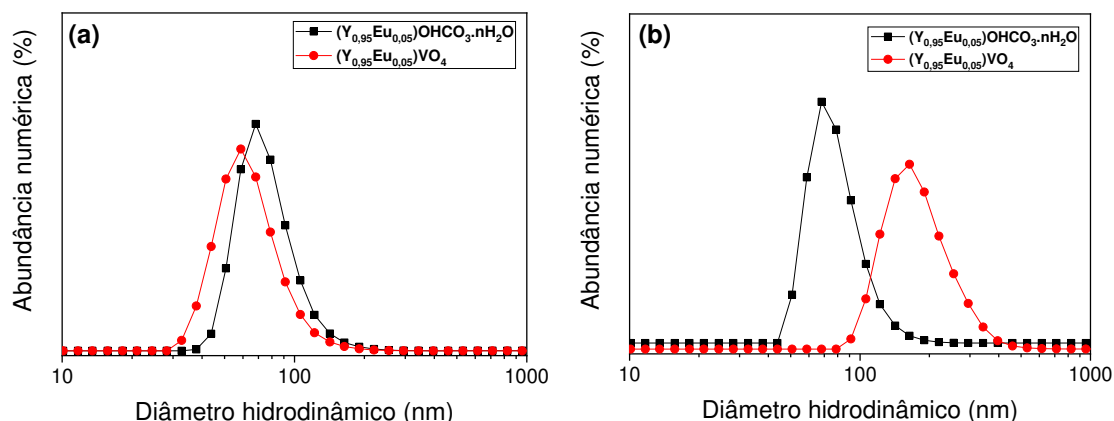


Figura 24: Curvas de DLS para os hidroxicarbonatos (quadrados pretos) e seus respectivos vanadatos de TR (círculos vermelhos) em proporção $TRCO_3OH \cdot nH_2O:VO_3^- = 1:1$ (a) e $1:2$ (b).

Tabela 3: Valores de diâmetro hidrodinâmico, PDI e potencial zeta para os precursores e seus respectivos vanadatos de TR

	<i>Hidroxicarbonato de TR</i>			<i>Vanadato de TR</i>		
$TRCO_3OH \cdot nH_2O:VO_3^-$	Diâmetro (nm)	PDI	Potencial Zeta (mV)	Diâmetro (nm)	PDI	Potencial Zeta (mV)
1:1	75±19	0,437	10,0	65±19	0,150	-31,9
1:2	77±18	0,172	13,0	183±59	0,217	-43,7

Nas Figuras 25 e 26 são apresentadas as imagens de SEM e TEM para os vanadatos de TR sintetizados com razão $TRCO_3OH \cdot nH_2O:VO_3^- = 1:1$ e $1:2$, respectivamente. A distribuição de tamanhos obtidos pelas imagens de MET (Figura 25) de ~ 62 nm, com desvio padrão de ~ 8 nm, estão de acordo com os resultados de DLS para a síntese apresentada na Figura 24(a). Por outro lado, obteve-se a distribuição de tamanhos de 350 ± 35 nm em relação ao vanadato de TR sintetizado com proporção $TRCO_3OH \cdot nH_2O:VO_3^- = 1:2$ (Figura 26). Em comparação aos resultados obtidos por DLS, houve um aumento de ~ 160 nm (equivalente ao dobro do valor por DLS). Pode-se supor que, o aumento de tamanho observado para as nanopartículas de $TRVO_4$ sintetizados com proporção $TRCO_3OH \cdot nH_2O:VO_3^- = 1:2$ relaciona-se a formação de maiores cavidades, em

comparação ao produto obtido em $\text{TRCO}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{VO}_3^- = 1 : 1$. Esta preposição será avaliada por microscopia eletrônica de transmissão. Ademais, a imagem de TEM de campo escuro (Figura 25(c)) e o perfil de difração de elétrons (Figura 25(b)) apontam elevada cristalinidade das partículas de $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$, que ocorrem na forma de policristais. Em suma, as partículas são praticamente esféricas e contêm uma região de baixa densidade em seu centro (demonstrado na Figura 25(b)), evidenciando a ocorrência da conversão coloidal segundo o mecanismo Kirkendall.

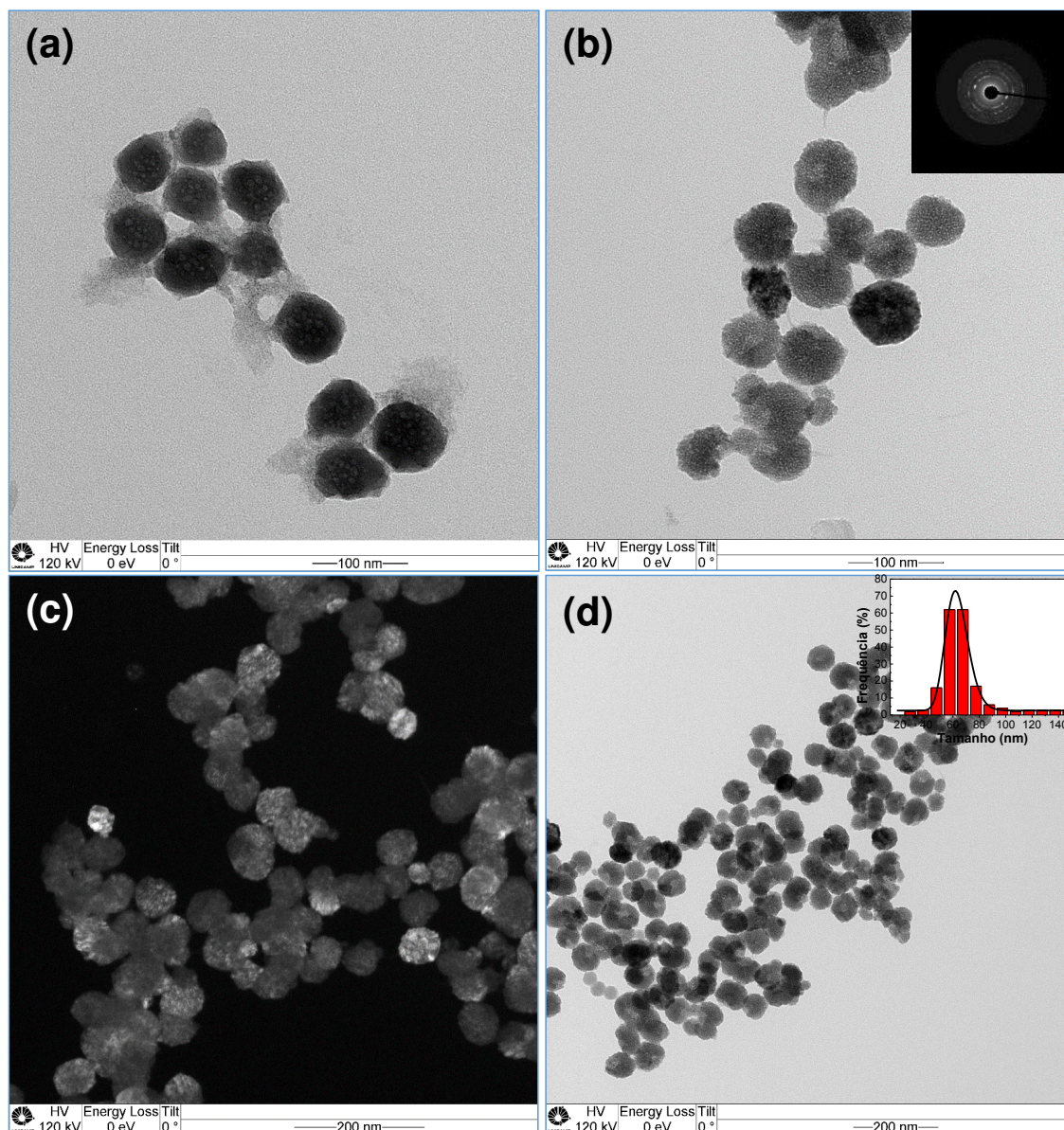


Figura 25: Imagens de TEM do hidroxicarbonato precursor (a) e de seu respectivo vanadato de TR após conversão coloidal (b-d) em meio de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}=3/2$ (v/v). Inserção de SAED em (b) e distribuição de tamanhos em (d).

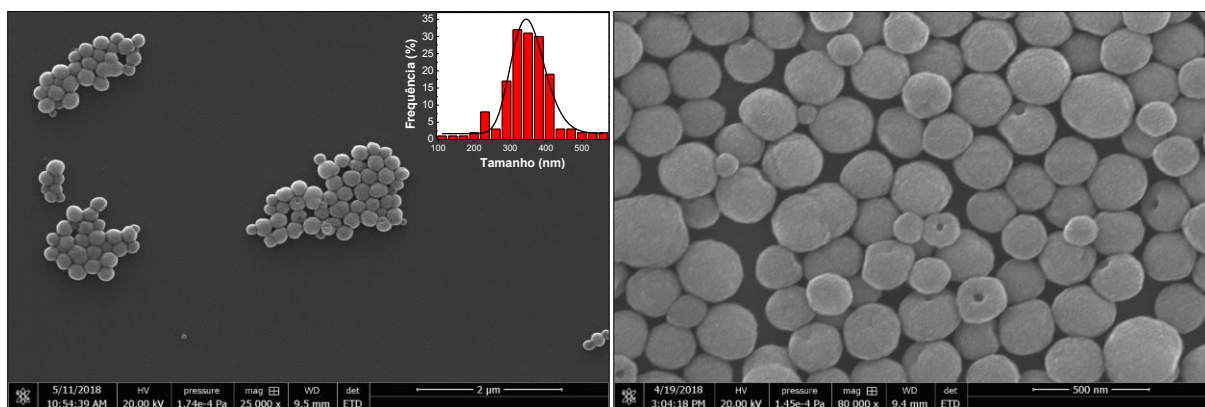


Figura 26: Imagens de SEM para o vanadato de TR sintetizado utilizando a proporção $\text{TRCO}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}:\text{VO}_3^- = 1:2$. Inserção de distribuição de tamanhos.

Resumidamente, o efeito Kirkendall ocorre, principalmente, devido à criação de uma taxa de difusão entre os íons presentes na interface sólido-líquido, sendo governado pela primeira lei de Fick [68]. O transporte de massa em direção à solução e em direção ao interior da partícula é regido pela diferença na concentração atômica ou, em outras palavras, pela diferença do potencial termodinâmico, e é balanceado por um fluxo de vacâncias. Neste caso, a formação das partículas de $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$ advém, inicialmente, pela geração de uma camada sobre as partículas precursoras através do contato dos precursor hidroxicarbonato pelos íons de vanadato. Esta camada, em princípio, impede a reação química direta, de modo que a difusão dos íons TR^{3+} (menores em comparação aos ânions VO_4^{3-}) de dentro para fora ocorre mais rapidamente do que a difusão dos íons VO_4^{3-} de fora para dentro. Consequentemente, observa-se a formação mais rápida do precipitado na superfície externa em comparação à superfície interna, com o consumo contínuo da fase de $\text{TROHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gerando, desta forma, nanopartículas ocas [69]. Portanto, a adição de NH_4VO_3 , a 100°C , gera íons VO_4^{3-} a partir de sua hidrólise. Subsequentemente, forma-se a fase de TRVO_4 sobre as partículas de hidroxicarbonato que, por sua vez, são progressivamente consumidas para a formação das nanopartículas ocas de TRVO_4 havendo liberação dos íons CO_3^{2-} e OH^- em solução [70].

Além disso, também foram sintetizados $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$ em apenas água desionizada como solvente, a 100°C e a temperatura ambiente. São apresentadas, na Figura 27, a comparação entre as curvas de DLS dos vanadatos de TR e de seu

precursor correspondente (a síntese de ambos vanadatos envolveu o mesmo precursor). Obtém-se uma distribuição de tamanhos equivalente 46 nm (PDI= 0,246 e ζ = 13,7 mV) para o hidroxicarbonato; 88 nm (PDI= 0,114 e ζ = -37,9 mV) e 104 nm (PDI= 0,103 e ζ = -35,3 mV) para os vanadatos de TR obtidos a 100 °C e a temperatura ambiente, respectivamente. Além disso, foram obtidas imagens de TEM (Figura 28), que resultaram em distribuições de tamanhos de comprimento e largura iguais a 252 ± 30 nm e 144 ± 15 nm; 297 ± 39 nm e 151 ± 21 nm, para os vanadatos de TR sintetizados a 100 °C e a temperatura ambiente, respectivamente. Sabendo que a técnica empregada em espalhamento de luz dinâmico (DLS) considera os diâmetros de uma esfera, é plausível que os valores de distribuição de tamanhos obtidos por TEM sejam significativamente diferentes. Ademais, verifica-se, na Figura 28, que a morfologia esférica do hidroxicarbonato de TR não foi mantida para as nanopartículas de TRVO_4 preparadas em água, evidenciando uma importante influência do etilenoglicol ao sistema. Além do mais, as nanopartículas obtidas a temperatura ambiente apresentaram maior número de cavidades (Figura 28(d)). Portanto, a conversão do precursor em TRVO_4 produz nanopartículas com elevada estabilidade coloidal (aferida pelo potencial zeta) e maior homogeneização do sistema verificada pela comparação dos índices de polidispersidade do precursor e vanadato de TR.

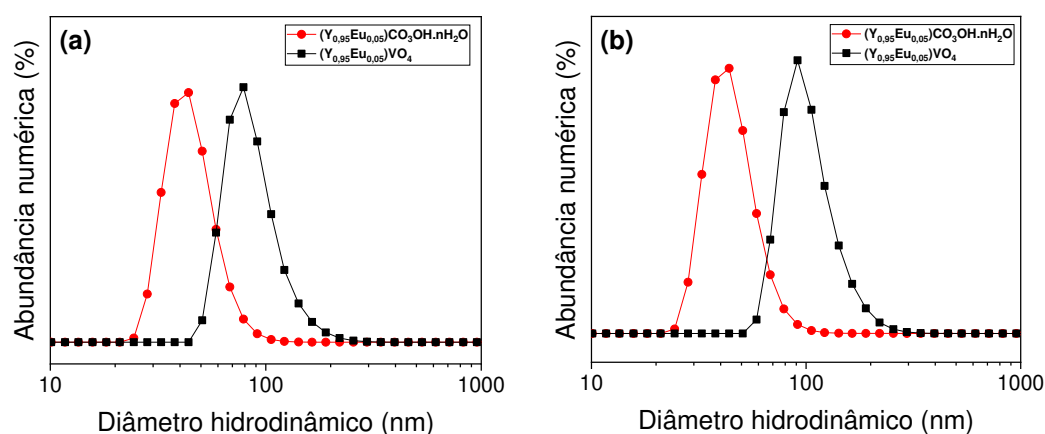


Figura 27: Curvas de DLS do precursor (círculos vermelhos) e de seu respectivo vanadato de TR (quadrados pretos) sintetizados em água a 100 °C (a) e a temperatura ambiente (b).

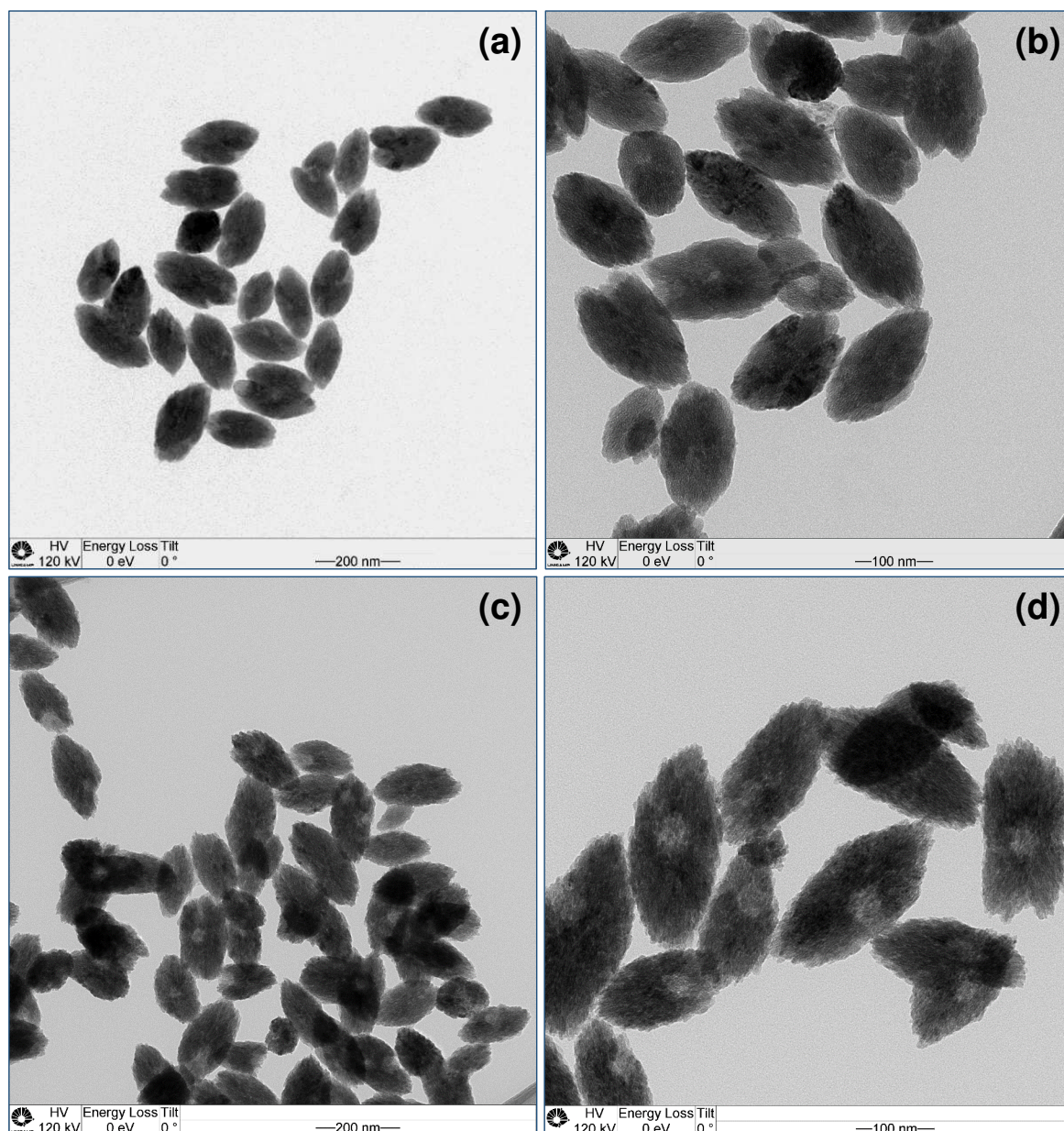


Figura 28: Micrografias de transmissão das nanopartículas ocas $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ sintetizadas em água a 100°C (a-b) e a temperatura ambiente (c-d).

De acordo com os resultados anteriores de DLS e SAXS para a síntese do $TRCO_3OH \cdot H_2O$ pela mistura de H_2O/EG 3/2 (v/v), as partículas apresentam tamanhos crescentes ao longo da reação, sendo possível, em princípio, controlar o tamanho das partículas finais. Em vista disso, primeiramente foi utilizado o tempo de reação como um parâmetro de controle das partículas finais de vanadato de TR. Dessa forma, foram sintetizados os hidroxicarbonatos de TR em diversos tempos de reação, a saber, 60 min, 80 min, 100 min e 120 min. Na Figura 29 são exibidas as curvas de espalhamento dinâmico de luz para os vanadatos de TR. No entanto,

verificou-se que as variações de tamanho nos hidroxicarbonatos não são suficientemente grandes para gerar nanopartículas de TRVO_4 com diferentes tamanhos. Mesmo considerando-se os dados de DLS da Figura 10, as diferenças observadas entre os tamanhos nos diferentes tempos são menores que 10%, o que se reflete em produtos de reação com características muito similares de tamanho. Ademais, observa-se (Figura 30) um aumento de ~ 40 nm do tamanho do $\text{TRCO}_3\text{OH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ após sua conversão em TRVO_4 , para os precursores preparados em diferentes tempos de reação. Assim, embora não tenha sido possível o controle do tamanho das partículas finais de TRVO_4 , estes sólidos exibiram alta estabilidade coloidal ($\zeta \sim -44$ mV) e baixa polidispersidade variando entre 0,037 a 0,117, mostrando-se um método apropriado para formação de vanadatos de TR a partir de *templates* de sacrifício.

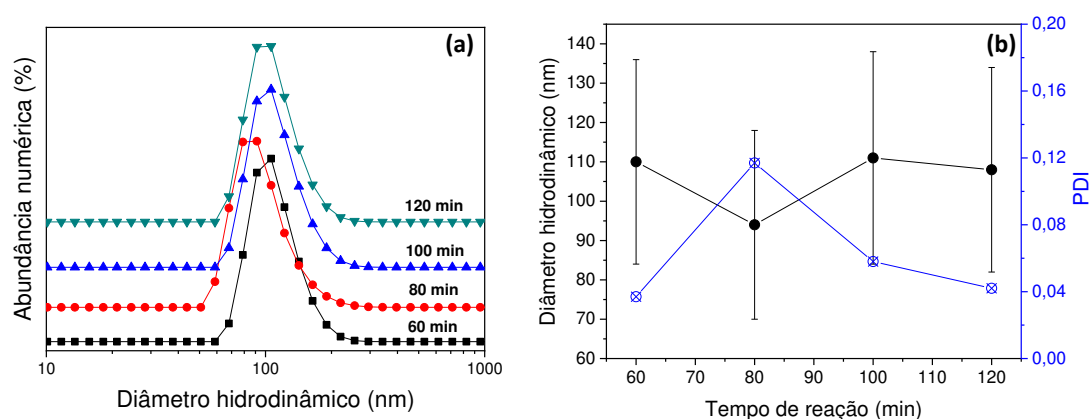


Figura 29: Curvas de DLS (a) e relação do diâmetro hidrodinâmico com o tempo de reação e índice de polidispersidade (PDI) das nanopartículas de $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ (b) preparadas em diferentes tempos de reação.

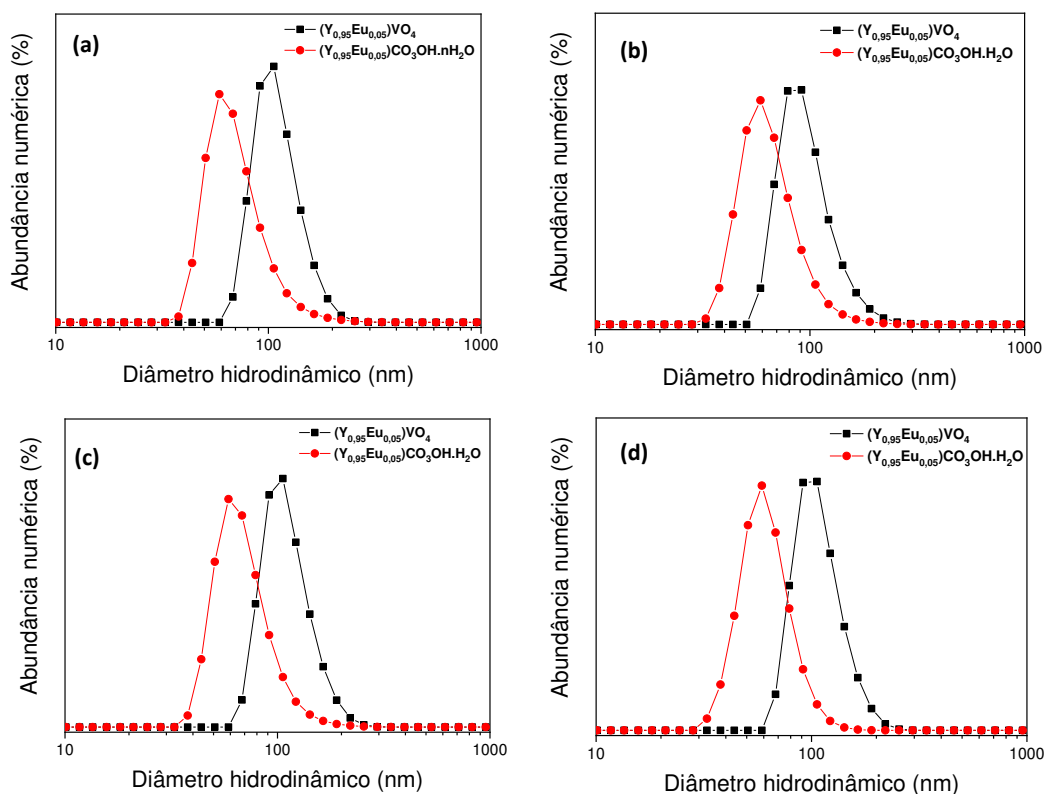


Figura 30: Comparação das curvas de DLS dos precursores e TRVO₄ nos tempos de reação de (a) 60 min, (b) 80 min, (c) 100 min e (d) 120 min.

Em vista disso, outra metodologia foi efetuada na tentativa de controlar os tamanhos das partículas de vanadato de TR. Neste caso, as partículas finais, adquiridas após a conversão do hidroxicarbonato, foram produzidas pelo método *one-pot*, em que a fonte de vanádio é adicionada ao mesmo sistema em que foram sintetizados os precursores, sem uma etapa de purificação. Primeiramente, as adições da fonte de vanádio se deram em diferentes tempos de reação do hidroxicarbonato, utilizando a mesma análise realizada desde então. As curvas de DLS para os hidroxicarbonatos e vanadatos e suas respectivas relações do tempo de reação *versus* diâmetro hidrodinâmico são apresentadas na Figura 31.

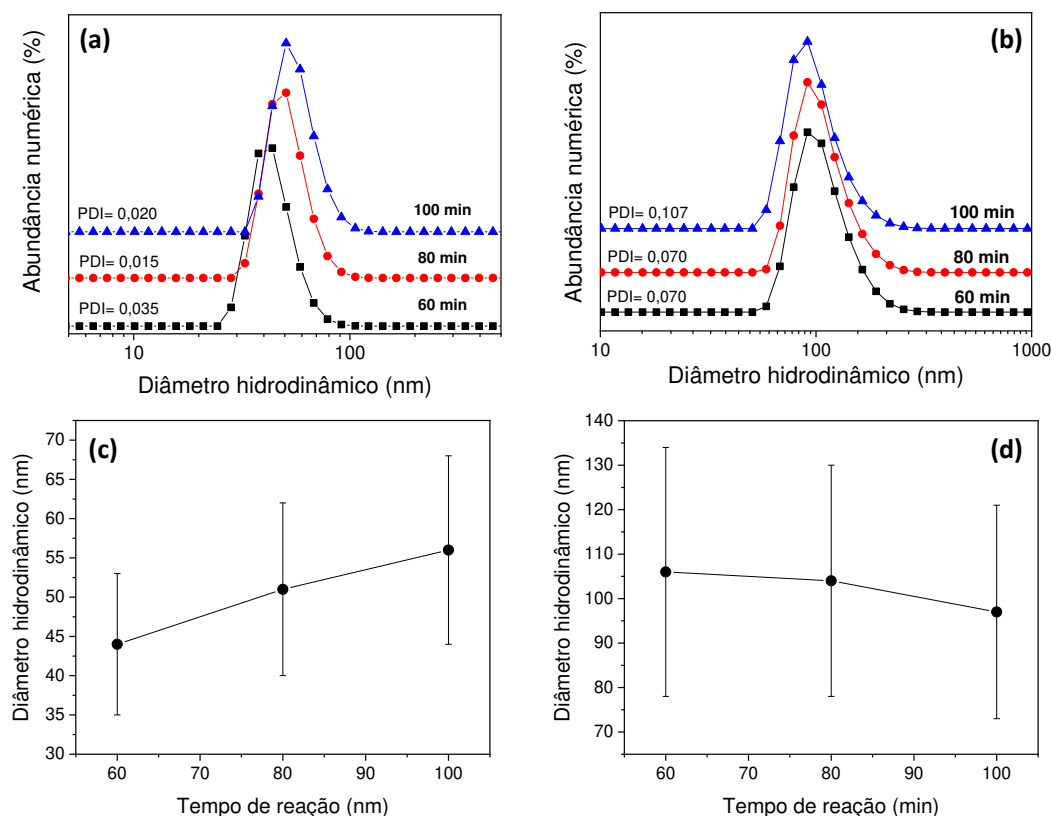


Figura 31: Curvas de DLS dos precursores (a) e (Y,Eu)VO₄ (b) e relações de diâmetro hidrodinâmico e PDI versus tempo de reação para precursor (c) e TRVO₄ (d).

Em geral, independentemente do tempo de reação, foi obtido um diâmetro hidrodinâmico de ~110 nm. Além disso, a conversão do precursor tende a gerar partículas com ótima estabilidade coloidal ($\zeta \sim -60\text{mV}$) com baixo índice de polidispersidade, sendo igual a 0,070 para 60 min e 80 min e 0,107 para 100 min. Da mesma forma, foi realizado o acompanhamento do crescimento das nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), como apresentado na Figura 32. Verificou-se que, em um intervalo de tempo de 30 min, 60 min e 90 min de reação, não houve mudanças de tamanho significativas, correspondendo a um diâmetro médio de 147 ± 20 nm.

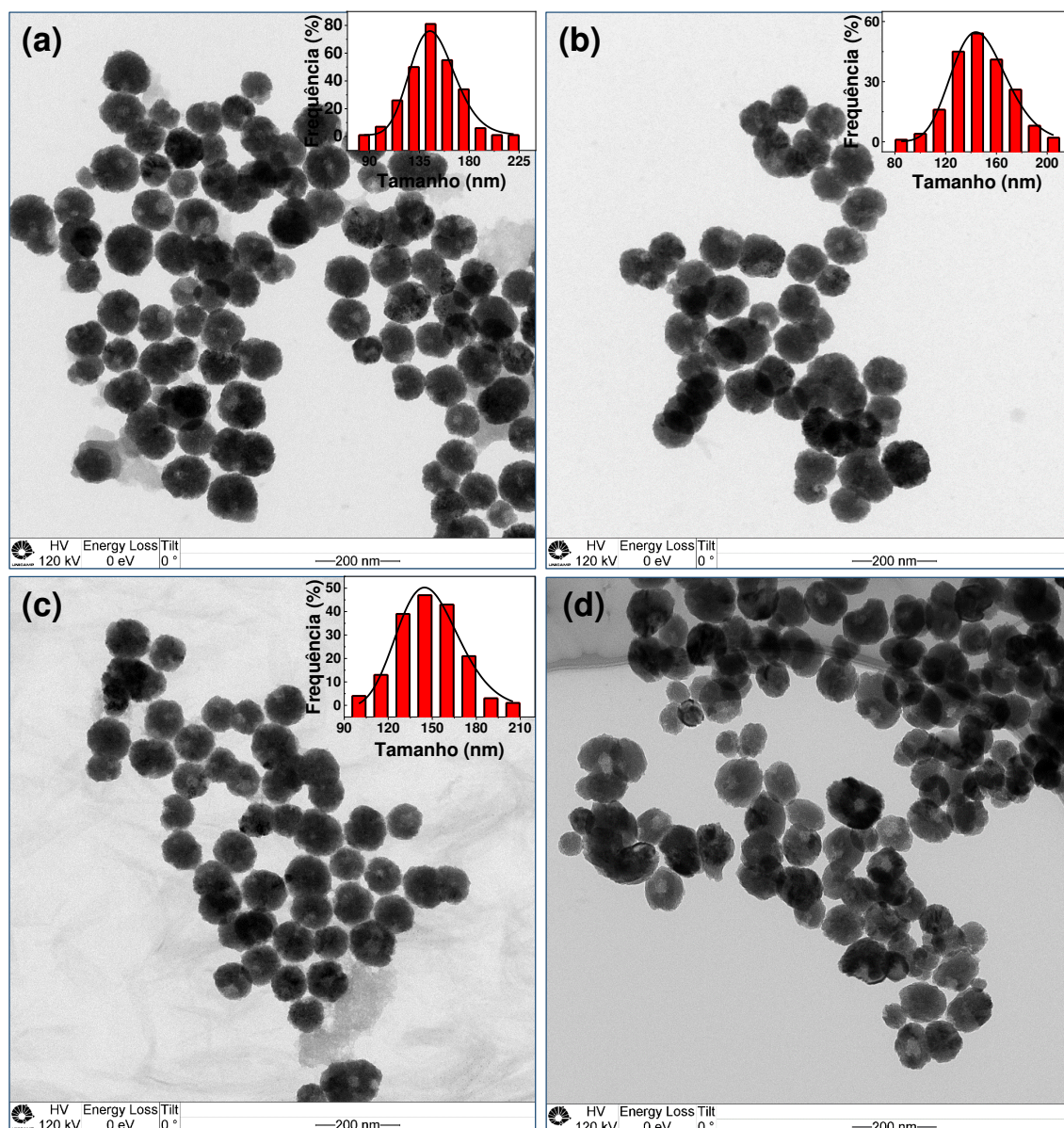


Figura 32: Micrografias de transmissão para as nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$, sintetizadas com mistura H_2O/EG 3/2 (v/v), obtidas aos 30 min (a), 60 min (b), 90 min (c) e 120 min (d) de reação. Inserção de distribuição de tamanho em (a-c).

Assim, nas condições de síntese propostas, o tempo de reação não é o melhor parâmetro para o controle do tamanho de partículas de $TRVO_4$ por conversão coloidal, seja isolando-se os *templates* de sacrifício, seja por uma metodologia *one-pot*. A relação do diâmetro hidrodinâmico em função do tempo de reação mostra o mesmo comportamento já discutido para a síntese do precursor. Portanto, a aplicação do tempo de reação, como um parâmetro do controle do

tamanho das nanopartículas de TRVO_4 , não foi eficiente para produzir tamanhos efetivamente diferentes.

Diante do pressuposto, diferentes composições de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ foram utilizados, também por uma metodologia *one-pot*, para obtenção do controle do tamanho das nanopartículas de $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$, conforme mostrado na Figura 33. Verifica-se (Figura 33(b)), que ao aumentar a proporção de etilenoglicol obtém-se uma larga faixa de tamanhos de ~ 124 nm a 40 nm e potencial zeta máximo (em módulo) de $\zeta \sim -30$ mV a -60 mV. Além do mais, foram realizadas medidas *in situ* de SAXS para as partículas de TRVO_4 . Na Figura 34 são apresentadas as distribuições dos diâmetros em função do tempo de reação para diversas razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$. Verifica-se que os diâmetros finais obtidos diminuem ao aumentar a proporção de EG, resultando, portanto, em uma ampla faixa de tamanhos de 121 nm a 25 nm. Entretanto, o diâmetro obtido para a razão 1/1 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ difere do observado por DLS, de 126 nm para 25 nm. Além disso, esta distribuição se assemelhou ao obtido em SAXS pela razão 1/3 (v/v) de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$. Ademais, consta-se que após a conversão do precursor em vanadato de TR o sistema torna-se mais polidisperso. Além do mais, observa-se a baixa variação do tamanho inicial e final das nanopartículas de TRVO_4 , como constatado pelos resultados de DLS e TEM. Na Figura 35 são mostradas as distribuições de tamanhos do hidroxicarbonato e de seu subsequente vanadato de TR, após a conversão. Vale ressaltar que estes dados se referem a experimentos distintos realizados no SAXS, isto é, trata-se de sínteses distintas do hidroxicarbonato e vanadato. Como observado pelo os resultados de DLS para a conversão do hidroxicarbonato em vanadato de TR, há um aumento médio de ~ 40 nm do *template* após a conversão.

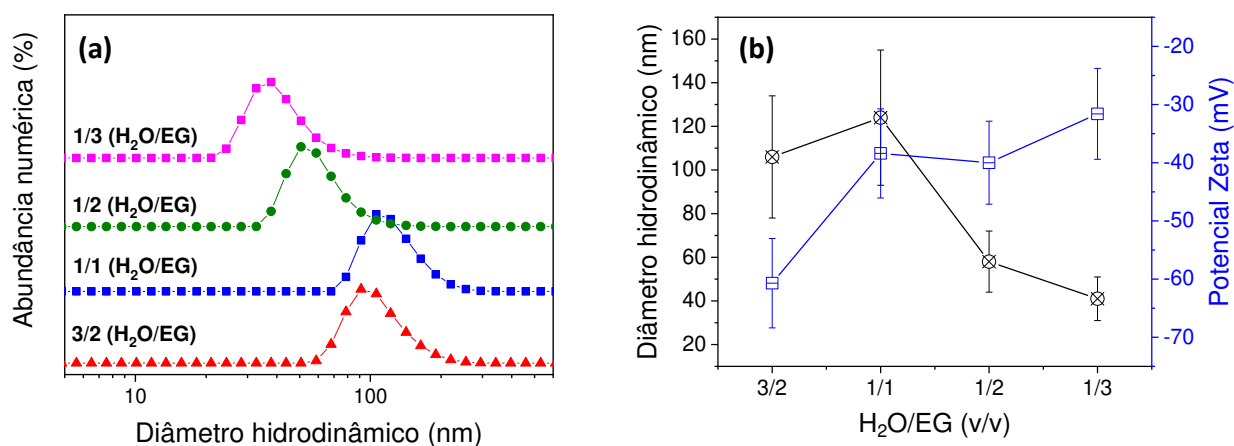


Figura 33: Curvas de DLS (a) e relação do diâmetro hidrodinâmico e potencial zeta com as diferentes proporções de H₂O/EG (b) para as nanopartículas de TRVO₄.

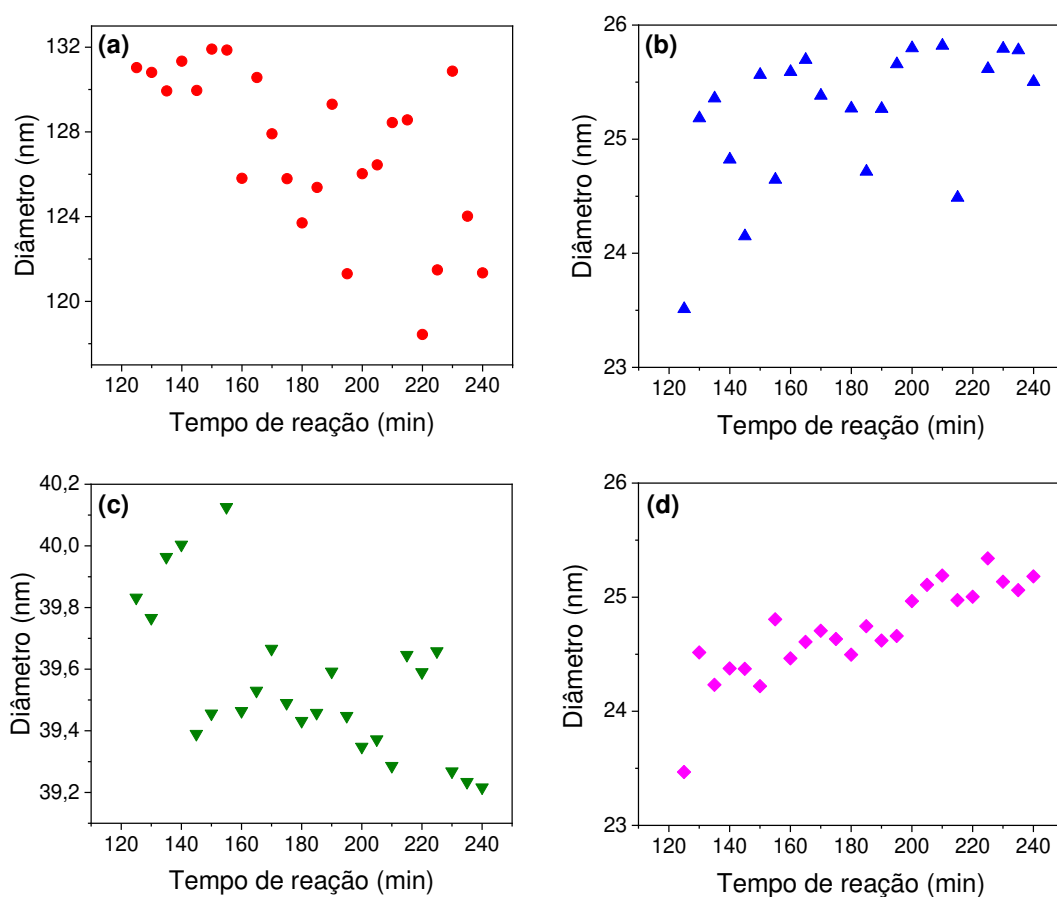


Figura 34: Relação dos diâmetros em função do tempo de reação para os vanadatos de TR sintetizados em 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) de H₂O/EG obtidos por SAXS.

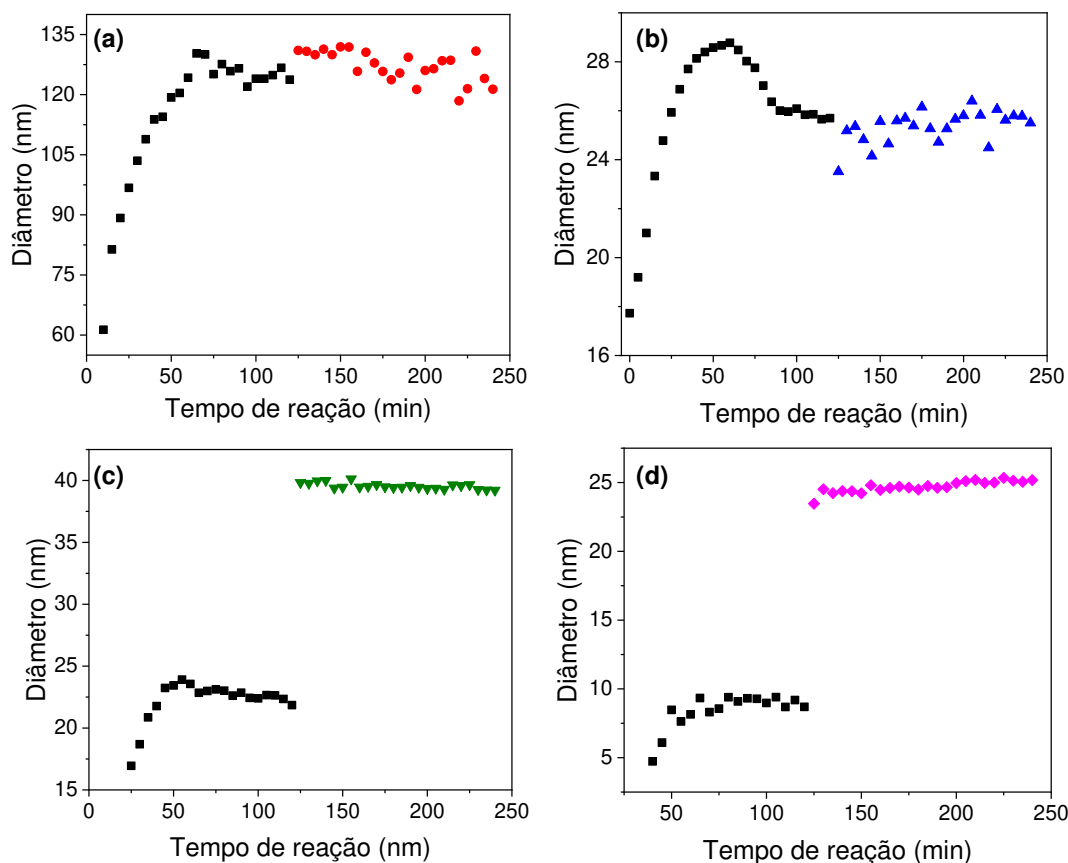


Figura 35: Relação do diâmetro em função do tempo de reação para os hidroxicarbonatos (quadrados pretos) e subsequentes vanadatos de TR sintetizados em 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) de H₂O/EG.

As imagens de TEM foram obtidas e são apresentadas na Figura 36. É possível observar a formação de partículas ocas para o (Y_{0,95}Eu_{0,05})VO₄, que advém pelo efeito Kirkendall, conforme mostrado na inserção da Figura 36(a). Aliás, as imagens projetam partículas esféricas e cristalinas, como apresentado na Figura 36 (c). Verifica-se, entretanto, que a síntese com razão H₂O/EG= 1/3 (v/v) não rendeu partículas esféricas de TRVO₄ (Figura 36(d)). No entanto, verifica-se que tais partículas apresentam baixa densidade indicando, portanto, alta porosidade. No caso, nota-se uma porosidade crescente nos produtos com o aumento da fração de EG no solvente.

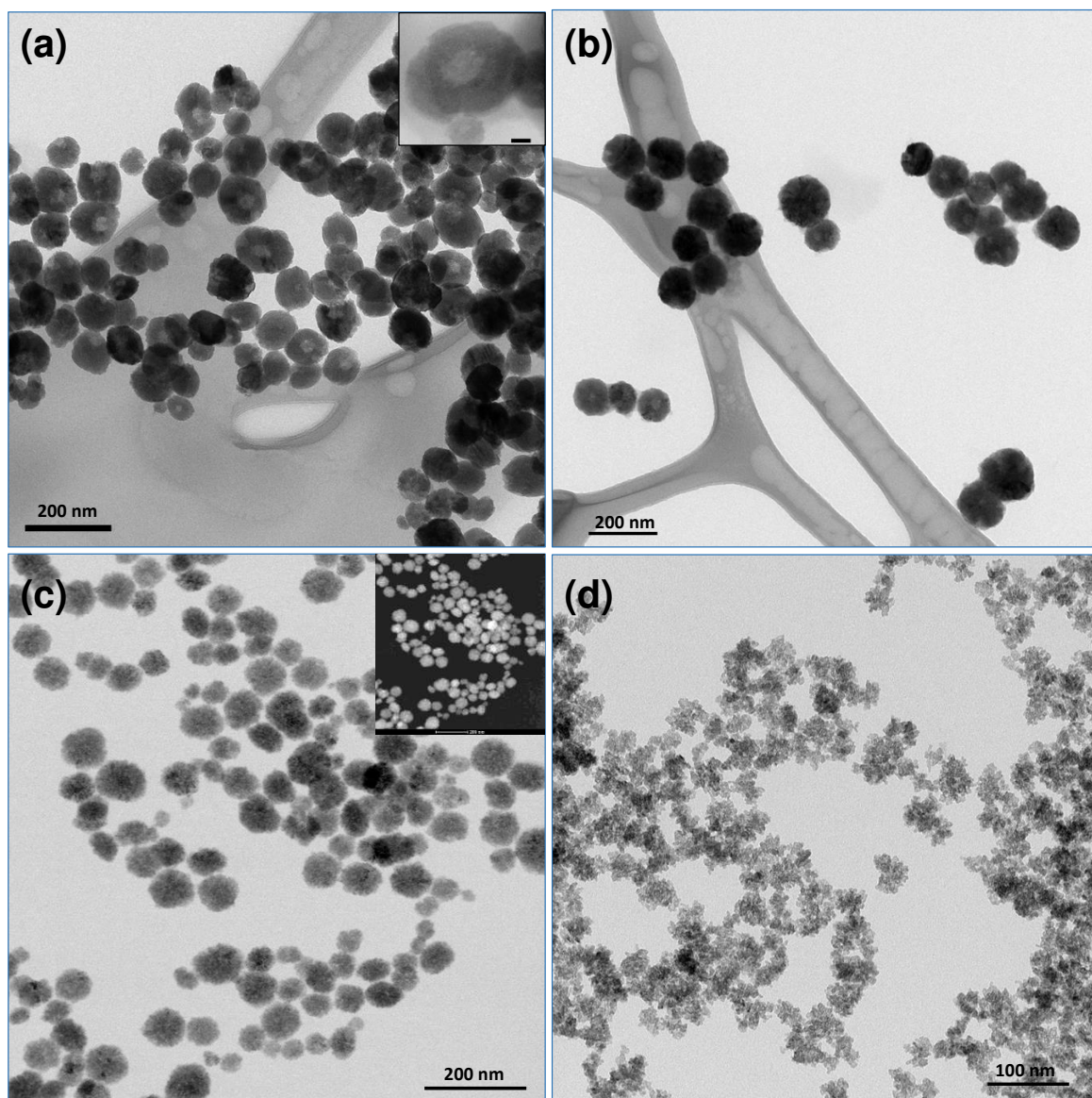


Figura 36: Micrografias de transmissão para TRVO₄ obtidos utilizando razão H₂O/EG= 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (v/v) (d). Inserção de TEM em (a) com barra de escala de 20 nm e imagem de campo escuro em (c).

Até o momento, não foram verificados trabalhos que utilizassem, somente, diferentes composições de solventes para a obtenção e controle de tamanho de nanopartículas de TRVO₄ através de um método *one-pot* simples (100 °C, 1 atm), produzindo uma ampla faixa de tamanhos de nanomateriais luminescentes. Para fins de comparação, comumente aplicam-se condições hidrotérmicas para a obtenção de partículas de TRVO₄ a partir de *templates* de sacrifício. Além do mais, é muito comum a necessidade de aditivos orgânicos, como ligantes e polímeros, (cit³⁻, polietilenoglicol, PEG, polivinilpirrolidona, PVP etc.) em métodos de co-

precipitação, para a estabilização das nanopartículas [68]. Por outro lado, a metodologia proposta neste trabalho permite a produção de uma ampla faixa de controle no tamanho de partículas de TRVO_4 com elevada estabilidade coloidal sem a necessidade de tratamentos hidrotérmicos e na ausência de ligantes/polímeros.

5.2.2 Caracterizações de composição

Uma maneira de confirmar a conversão do precursor em $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$ decorre pelas análises de espectroscopia vibracional (IR) e de difração de raios X (XRD pelo método de pó), como mostrado nas Figura 37 e 38. Foram observadas bandas características do grupo carbonato em $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$ e 1420 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação C-O, porém em baixa intensidade, indicando, portanto, o consumo majoritário da fase de $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{CO}_3\text{OH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Além disso, são observadas bandas atribuídas ao estiramento antissimétrico V-O do grupo VO_4^{3-} em $\sim 765\text{ cm}^{-1}$. A presença de grupos OH e água é confirmada pelas bandas em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ e 1640 cm^{-1} (Figura 37) [70,71,72].

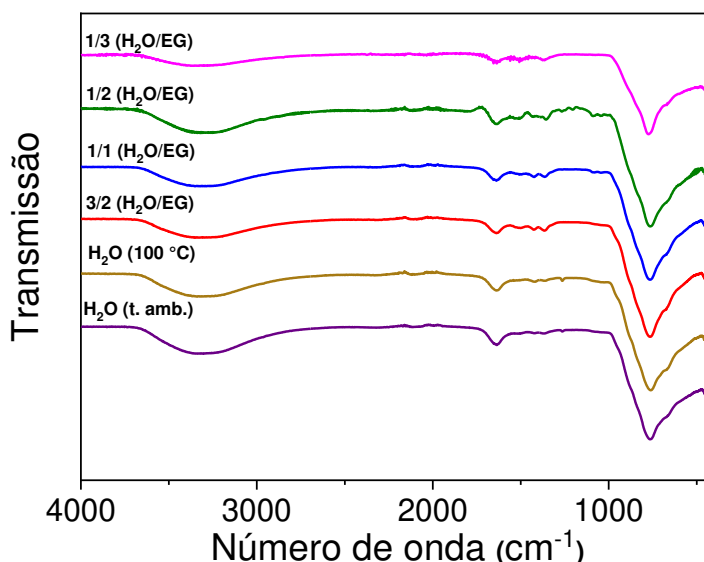


Figura 37: Espectros de IV das nanopartículas de TRVO_4 obtidas em diferentes composições de solventes.

O difratogramas de raios X (Figura 38) confirmam a conversão do precursor hidroxicarbonato em $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$. Todos os picos de difração estão de acordo ao padrão JCPDS 17-0341, independentemente da composição de H_2O/EG aplicado, apresentando a estrutura tetragonal da zirconita (ou xenotima), pertencente ao grupo espacial $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}) [66]. Além do mais, os difratogramas não exibem nenhuma outra fase cristalina como impureza. Ademais, observa-se o alargamento dos picos ao modificar a composição dos solventes, o qual pode ser justificado por dois fatores: o tamanho finito dos domínios cristalinos de difração e a existência de microdeformações.

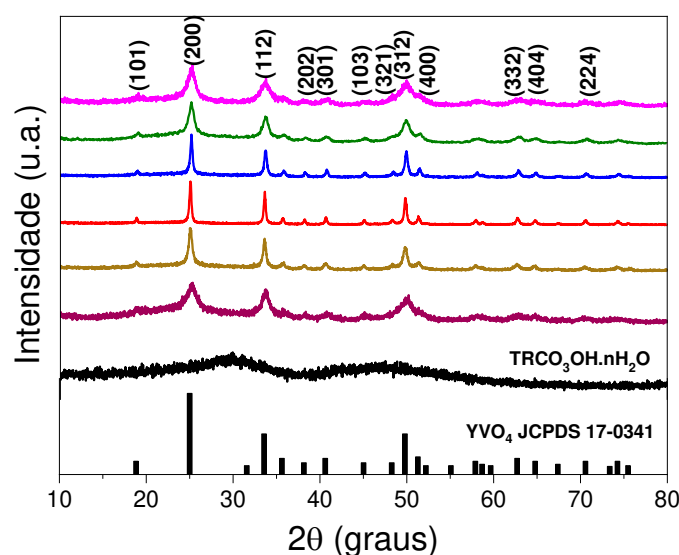


Figura 38: Difratogramas de raios X dos $TRVO_4$. ($H_2O/EG = 3/2$ vermelho, $1/1$ azul, $1/2$ verde, $1/3$ rosa; H_2O a $100^\circ C$ roxo e H_2O a temperatura ambiente amarelo).

É possível determinar o tamanho dos cristalitos e a taxa de microdeformação a partir da modificação da equação de Scherrer (Eq. 13), segundo o tratamento de Williamson-Hall, que renderam os resultados apresentados na Figura 39.

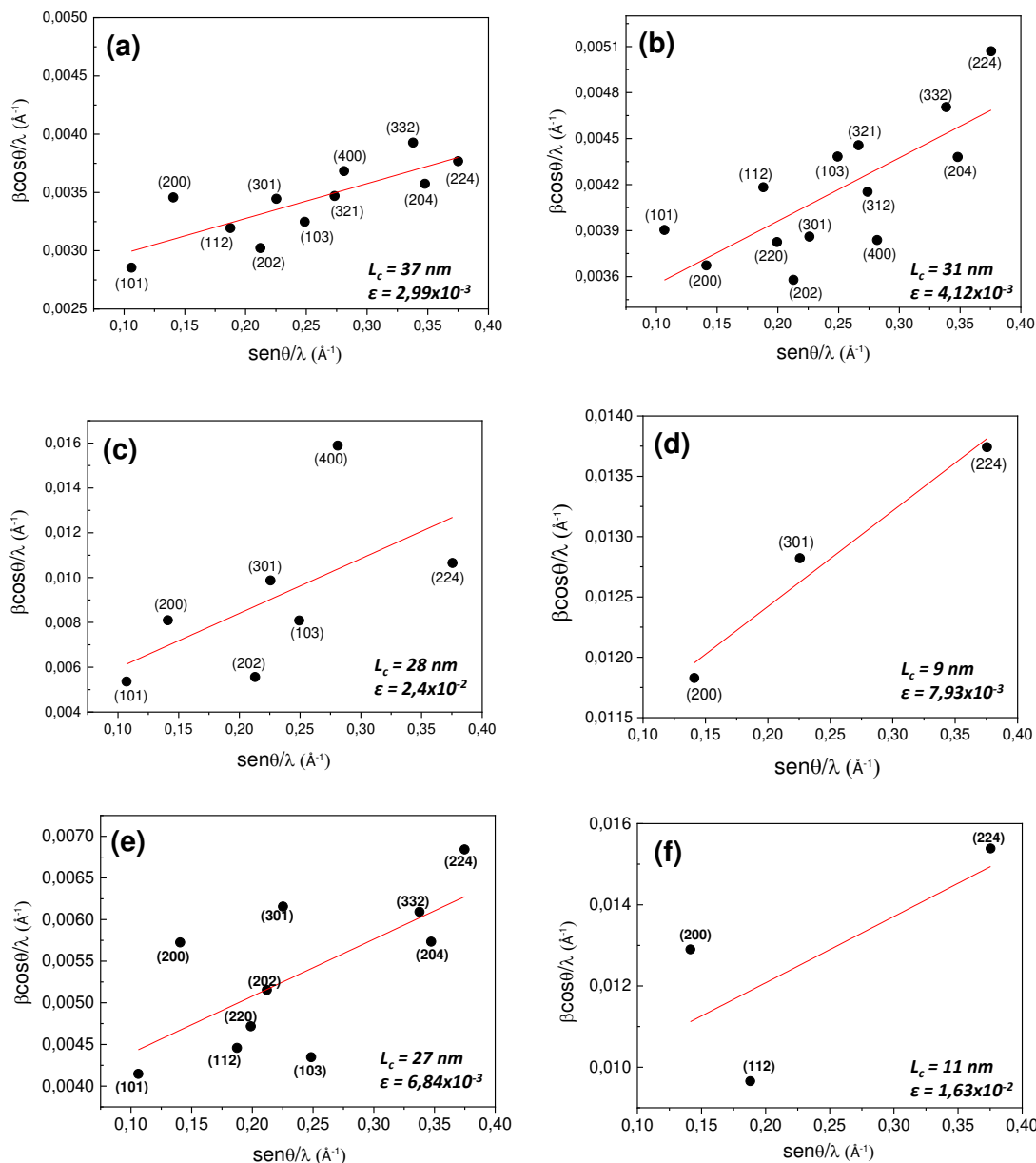


Figura 39: Gráficos de Williamson-Hall para os vanadatos de TR sintetizados com razões H₂O/EG de 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c), 1/3 (v/v) (d); e em H₂O a 100 °C (e) e temperatura ambiente (f).

O modelo de Williamson-Hall consiste na seguinte equação:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (17)$$

onde β é a largura máxima a meia altura (FWHM) em radianos do pico considerado, θ é o ângulo de difração (rad), λ é o comprimento de onda dos raios X (1,54 Å), D é o tamanho do domínio cristalino e, por fim, ϵ é a taxa de deformação.

O valor de β é adquirido pela interpolação de uma função Gaussiana nos picos de difração, a qual rende o valor FWHM do pico de difração. Os valores de ε e D são calculados por uma pelo gráfico de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ em função de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ para cada pico de difração. Dessa forma, os coeficientes angular e linear obtidos representam a microdeformação e o tamanho médio dos domínios cristalinos, respectivamente. Portanto, é notável (Figura 39) que os comprimentos de coerência e as microdeformações se alteram em função dos diâmetros das partículas. De maneira geral, maiores diâmetros de partículas são associados a maiores comprimentos de coerência cristalina e a menores deformações. Além disso, verifica-se o aumento da taxa de deformação referente ao TRVO₄ sintetizado em apenas H₂O a temperatura ambiente, em comparação ao sintetizado em H₂O a 100 °C, indicando que, de fato, a temperatura exerce um papel importante na cristalinidade das partículas.

Outrossim, na tentativa de avaliar as composições de água, etilenoglicol e carbonato não reagido das nanopartículas de TRVO₄, foram obtidas as curvas de TGA-DTG, como mostrado na Figura 40. Constata-se, primeiramente, a perda de água de superfície, entre ~ 30 °C a 100 °C, seguido da perda de carbonatos e matéria orgânica residuais acima de ~130 °C. Além disso, verifica-se que as nanopartículas de (Y,Eu)VO₄ são estáveis a altas temperaturas, independentemente da composição de solventes utilizada. Observa-se, entretanto, um pequeno aumento de massa para todos os compostos ao final das corridas de termogravimetria, indicando, portanto, uma oxidação. As massas e porcentagens iniciais e finais de cada evento encontram-se na Tabela 4. Supõe-se que, na superfície das nanopartículas há íons V⁴⁺ que, por sua vez, se oxidam a V⁵⁺ devido ao aquecimento em ar.

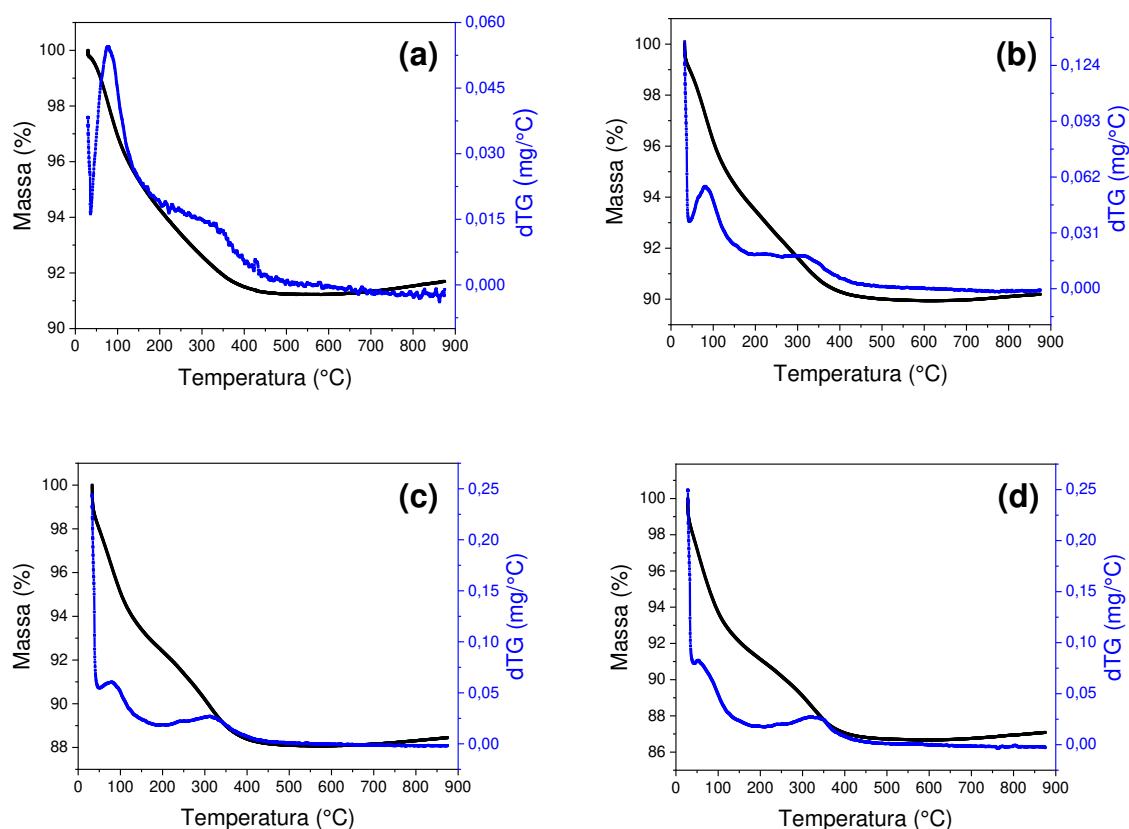


Figura 40: Curvas de TGA-DTG dos TRVO_4 sintetizados com razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 3/2$ (a), $1/1$ (b), $1/2$ (c), $1/3$ (v/v) (d).

Tabela 4: Porcentagens, ganho e perda de massa das nanopartículas de TRVO_4 em relação as composições de solventes ($\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$)

Produto	3/2 (v/v)	1/1 (v/v)	1/2 (v/v)	1/3 (v/v)
Massa inicial (m_0) (mg)	6,372	9,056	7,386	7,235
1ª etapa (% m_0)	96,91	96,16	95,02	93,14
2ª etapa (% m_0)	91,34	89,94	88,07	86,67
Resíduo final (m_f) (mg)	5,851	8,180	6,554	6,328
Aumento de massa (% m_f)	0,35	0,25	0,37	0,41

Para estudos preliminares, foram feitas análises de DRX das nanopartículas de TRVO_4 utilizados para a análise de TGA, como apresentado na Figura 41. Observa-se um deslocamento dos picos para ângulos maiores em relação ao difratograma obtido antes do tratamento térmico. Os comprimentos de coerência, para os sólidos que sofreram aquecimento, apresentaram alteração em relação ao produto anterior à calcinação (Figura 39), resultando nos valores de $L_c \sim 29 \pm 3$ nm, $\sim 29 \pm 4$ nm, 68 ± 11 nm e $\sim 72 \pm 8$ nm para as razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 3/2$, $1/1$, $1/2$ e $1/3$ (v/v), respectivamente. Foram calculados os parâmetros de rede através de refinamento pelo método de Rietveld. Os difratogramas experimentais e calculados e os parâmetros de rede estão apresentados na Figura A5 a A6 (em anexo) e Tabela 5, respectivamente. Ao comparar os valores dos parâmetros de rede obtidos para as nanopartículas sintetizadas a 100°C e após calcinação a 900°C , observa-se que há um aumento nos valores de $a(\text{\AA})$ e $c(\text{\AA})$ ao aplicar calcinação a 900°C , o qual sugere uma expansão na rede. Até o momento, não foram calculados os parâmetros de rede, pelo método de Rietveld, para as nanopartículas de TRVO_4 sintetizadas em proporções de $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ iguais a $1/2$ e $1/3$ (v/v).

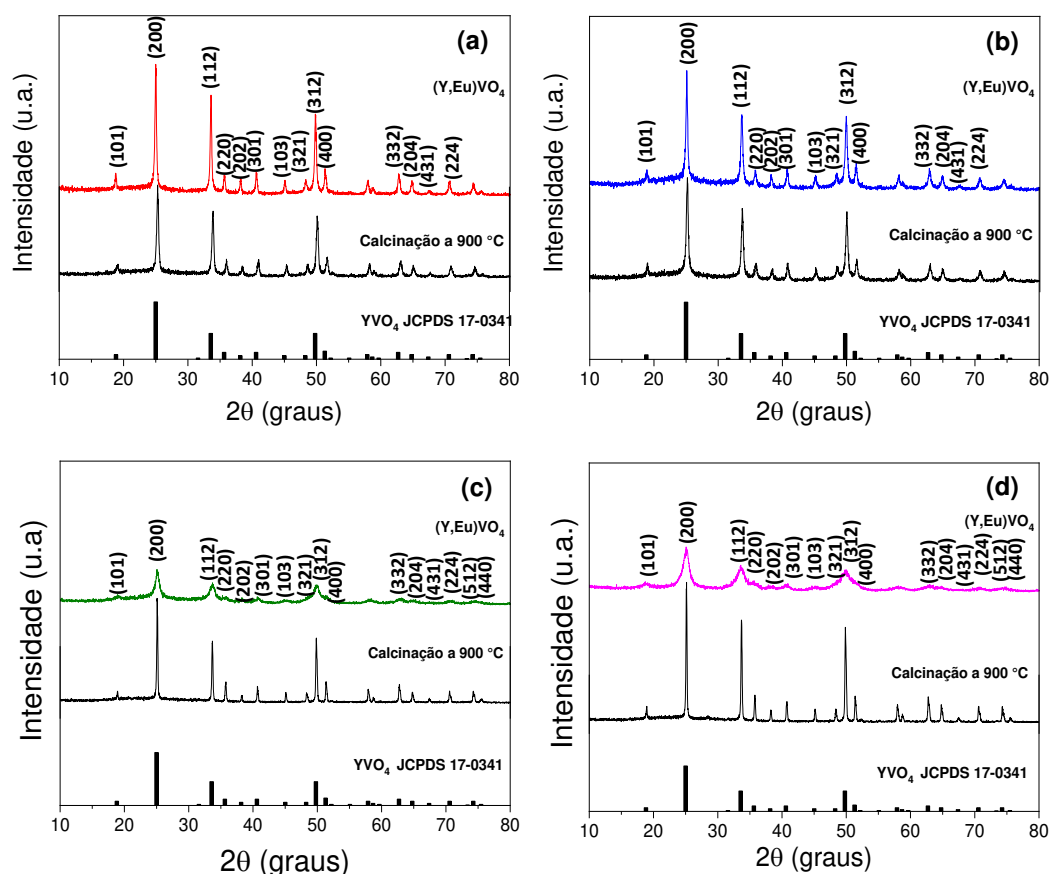


Figura 41: Difractogramas dos TRVO_4 sintetizados em razão $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ de 3/2 (a), 1/1 (b), 1/2 (c) e 1/3 (d) (v/v) antes e após calcinação.

Tabela 5: Valores de diâmetro hidrodinâmico e parâmetros de rede das nanopartículas de $(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$ sintetizadas em diferentes proporções de solventes

$\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ (v/v)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	$(\text{Y,Eu})\text{VO}_4$		Calcinação a 900 °C	
		a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
3/2	106	7,1223	6,2960	7,1302	6,3040
1/1	124	7,1163	6,2958	7,1218	6,3004
1/2	58	7,1105	6,2936	-	-
1/3	40	7,1273	6,2994	-	-

Para averiguar esta preposição, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e, posteriormente, difração de raios X com variação de temperatura. Por fim, serão realizadas medidas de XPS para verificar a existência de espécies V^{4+} e V^{5+} antes e após aquecimento. Até o momento, foram realizadas medidas de XPS para as nanopartículas que não sofreram calcinação e, em seguida, DRX em função da temperatura, como apresentado nas Figuras 42 e 43.

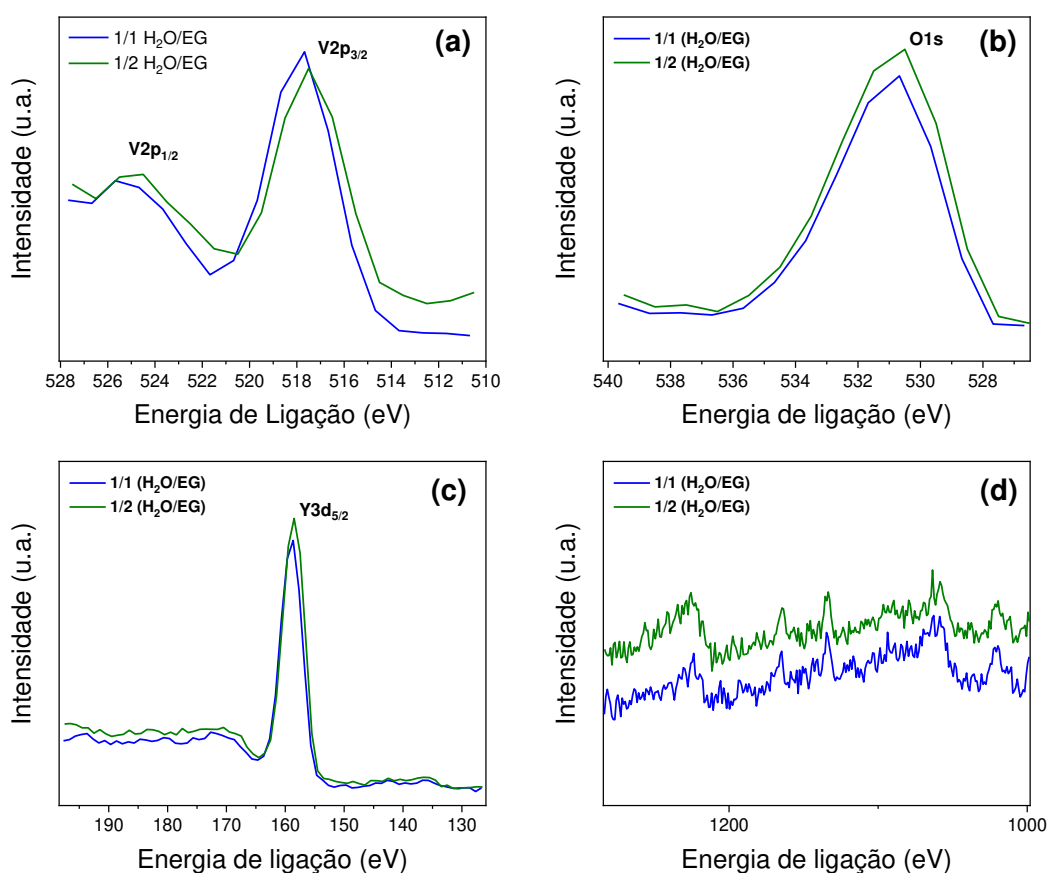


Figura 42: Espectros de XPS das nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$ sintetizadas em $H_2O/EG = 1/1$ e $1/2$ (v/v) nas faixas referentes a V2p (a), O1s (b), Y3d (c) e Eu3d (d).

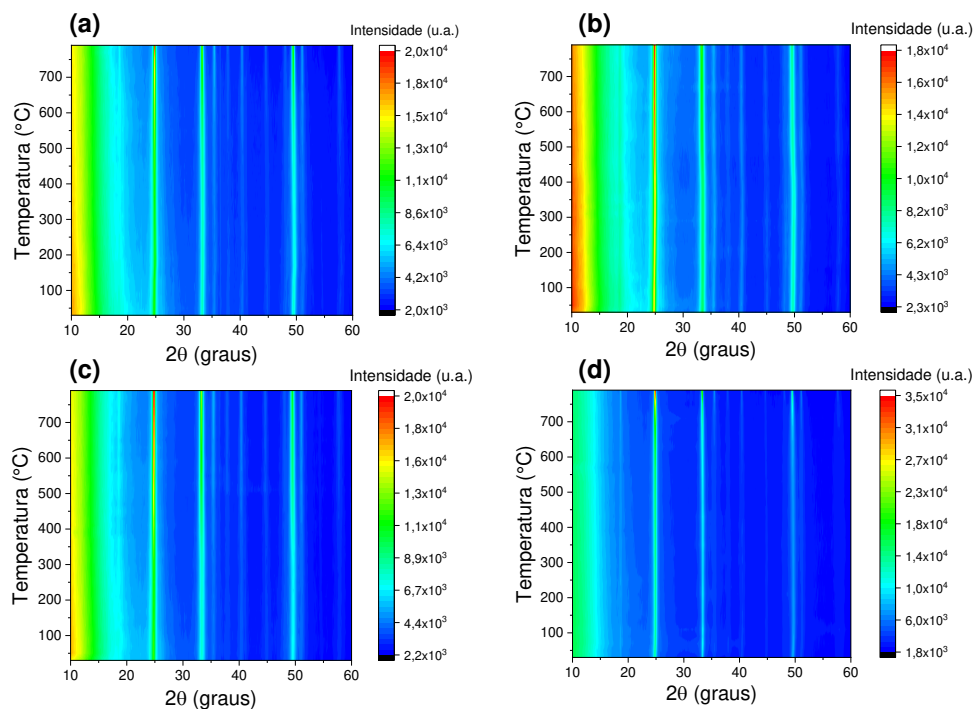


Figura 43: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura das nanopartículas de $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{VO}_4$ sintetizadas em $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H_2O (d).

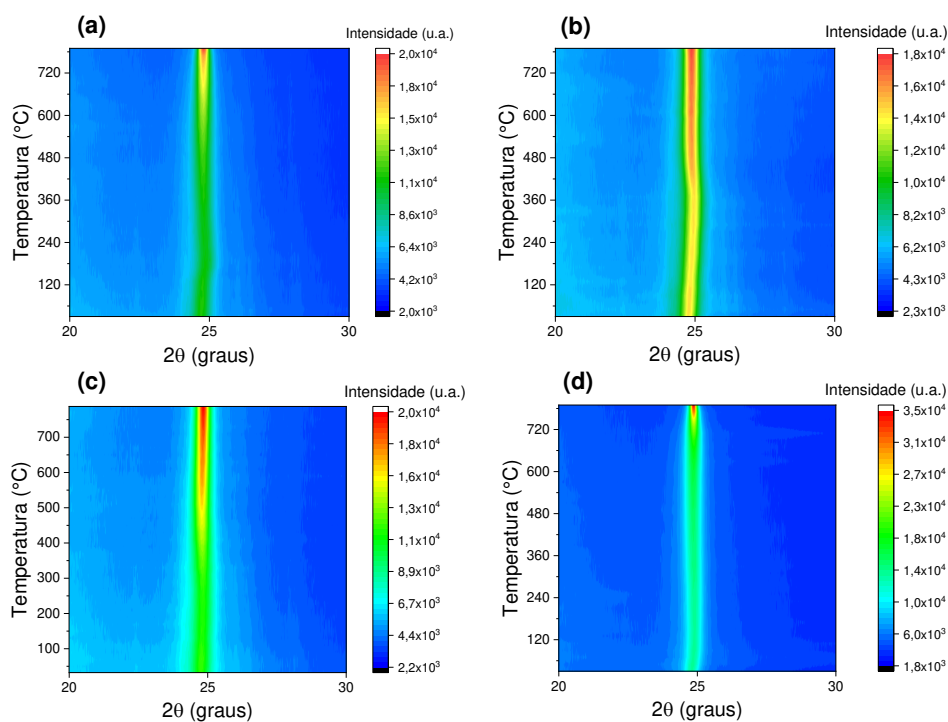


Figura 44: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura, entre a faixa de 20° a 30° referente ao plano (200), das nanopartículas de $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{VO}_4$ sintetizadas em $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$ (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H_2O (d).

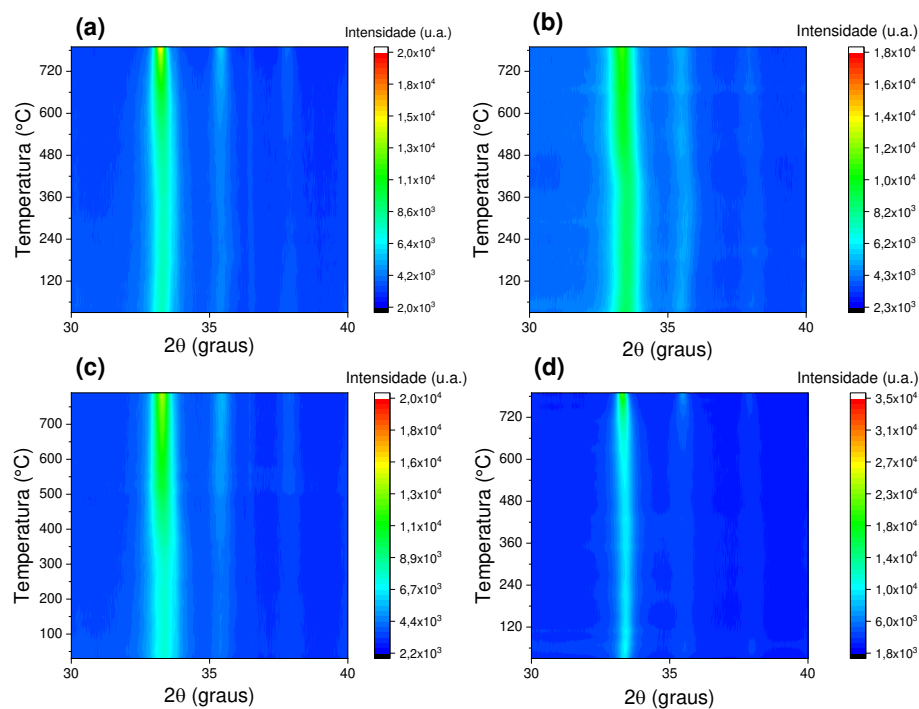


Figura 45: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura, entre a faixa de 30° a 40° referente ao plano (112), das nanopartículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ sintetizadas em H_2O/EG (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H_2O (d).

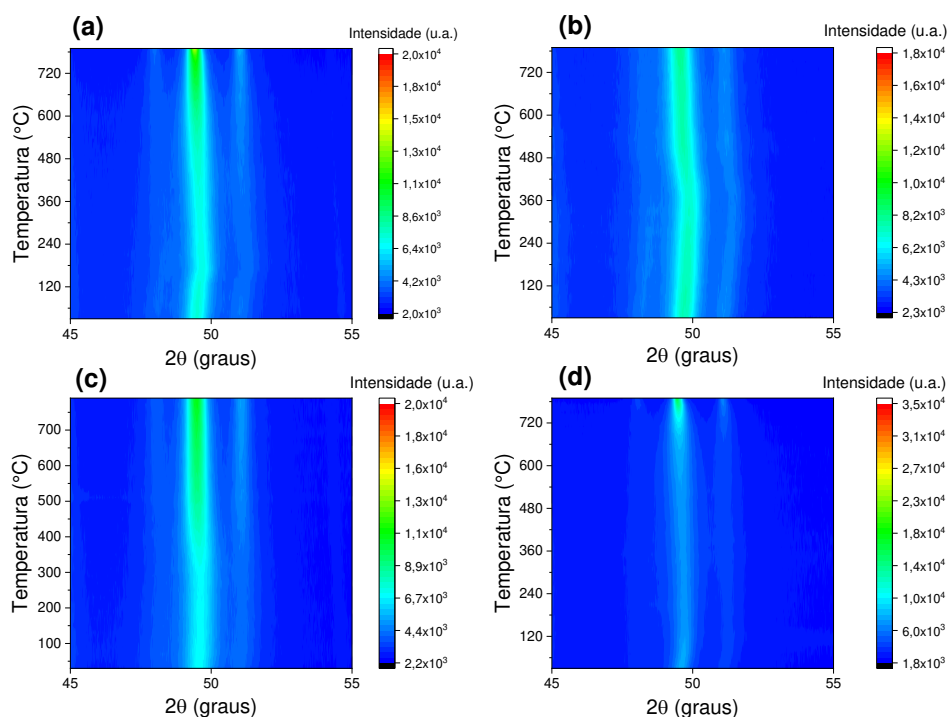


Figura 46: Mapas de intensidade de difração em função da temperatura, entre a faixa de 30° a 40° referente ao plano (321), das nanopartículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ sintetizadas em H_2O/EG (v/v)= 1/1 (a), 1/2 (b), 1/3 (c) e somente em H_2O (d).

Os espectros de XPS foram divididos em faixas relacionadas aos estados O 1s, V 2p, Y 3d e Eu 3d (Figura 42). Os estados do vanádio 2p (Figura 42 (a)) podem ser divididos em dois picos, V2p_{1/2} e V2p_{3/2}, e apresentam energia de divisão equivalente a 7,74 eV e 7,0 eV para as nanopartículas de (Y_{0,95}Eu_{0,05})VO₄ sintetizados em H₂O/EG (v/v)= 1/1 (linha azul) e 1/2 (linha verde), respectivamente. Além disso, os estados V2p_{1/2} e V2p_{3/2} são atribuídos, respectivamente, em 525,67 eV e 517,93 eV, referente a linha azul, e em 524,49 eV e 517,49 eV, referente a linha verde. Sabe-se que o pico V2p_{3/2} pode ser assimétrico, o qual relaciona-se a presença de possíveis estados de oxidação V⁴⁺ ou V³⁺. Na literatura, a largura máxima a meia altura (FWHM) do sinal V2p_{3/2} de amostras contendo apenas espécies de vanádio(V) é de 1,30 eV [73]. No presente caso, os picos V2p_{3/2} apresentaram-se com valores de FWHM iguais a 3,45 e 3,44 para as linhas azul e verde, respectivamente (Figura 42a), o que sugere a presença de outras espécies de vanádio (tal como vanádio(IV)), de acordo com as constatações anteriores. Uma análise mais apurada pode ser realizada com XANES, uma vez que o XPS possibilita, somente, uma análise de superfície. Os picos O1s e Y3d_{5/2} (Y³⁺) ocorrem, respectivamente, em 530,67 eV e 158,67 eV, para a linha azul, e em 530,50 eV e 158,50 eV para a linha verde (Figura 42 (b) e (c)). Os sinais de Eu(III) na faixa de 1155 a 1125 eV, referente ao pico Eu3d_{5/2} (Figura 42 (d)) ocorrem com baixa intensidade devido à baixa concentração desta espécie nas amostras [73,74]. Ademais, os difratogramas obtidos *in situ* em função da temperatura (em anexo) e as imagens de mapeamento da intensidade de difração em função da temperatura são apresentadas na Figura 43. Além disso, são apresentadas, nas Figuras 44 a 46, as faixas relacionadas aos planos de difração (200), (112) e (321). Verificou-se que não houve nenhuma modificação quanto a estrutura cristalina, independentemente da proporção de solventes utilizada. Além disso, os picos de Bragg se tornaram mais finos indicando, dessa forma, um maior ordenamento ou crescimento no tamanho do cristal.

Para avaliar a área superficial e a porosidade dos compostos, foram realizadas análises de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ usando os métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Jones-Halenda (BJH), apresentados na Figura 47. Até o momento, não foi possível obter a isoterma de adsorção/dessorção de N₂ completa em relação a amostra sintetizada em razão H₂O/EG= 1/3 (v/v) e,

por este motivo, não está apresentada na Figura 47. Pode ser verificado que, independentemente do tamanho das partículas, obtêm-se isotermas do tipo IV com ciclos de histerese do tipo H1, os quais são característicos de materiais mesoporosos [75]. Obtêm-se, então, nanopartículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ com poros de tamanhos iguais a ~ 8 nm, ~ 12 nm e ~ 11 nm referente aos diâmetros de partículas de 124 nm, 106 e 58 nm, respectivamente. Ademais, comparando os valores de área dos poros com a área superficial (Tabela 6), nota-se que as nanopartículas são grandemente porosas e, além do mais, os valores das áreas superficiais aumentam pelo decréscimo dos diâmetros hidrodinâmicos (Figura 44 (c)), como esperado.

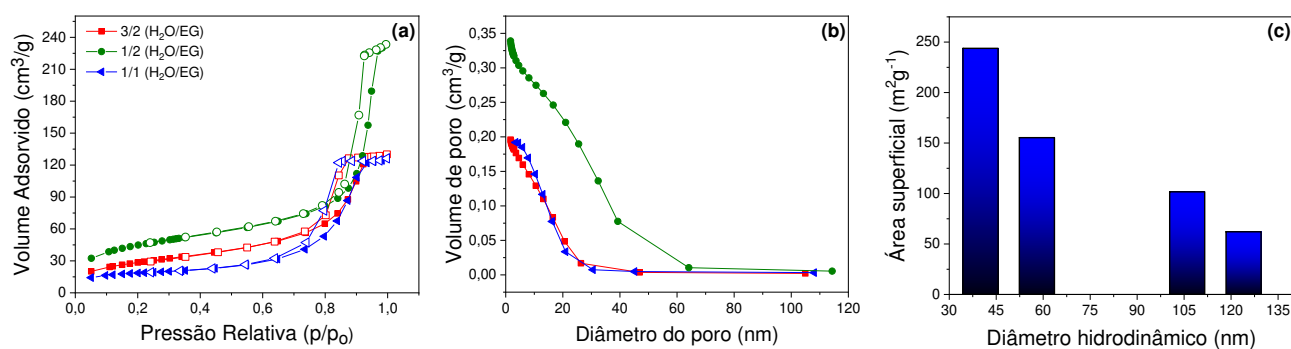


Figura 47: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (a), distribuições dos diâmetros dos poros pelo método BJH (b) e a relação da área superficial versus diâmetro hidrodinâmico (c) para as nanopartículas de $(Y,Eu)VO_4$.

Tabela 6: Relação dos diâmetros hidrodinâmicos com a área superficial e área dos poros das nanopartículas de $TRVO_4$

Tamanho (nm)	Área superficial ($m^2 g^{-1}$)	Área do poro ($m^2 g^{-1}$)
124	62	62
106	101	92
58	155	114
40	244	-

5.2.3 Caracterização da luminescência

Tendo em vista a importância do controle do tamanho das nanopartículas e a possibilidade de variação das propriedades espectroscópicas, realizou-se a caracterização dos materiais sintetizados por espectroscopia de luminescência. Desta forma, foram feitas medidas de excitação e emissão, como apresentadas na Figura 48.

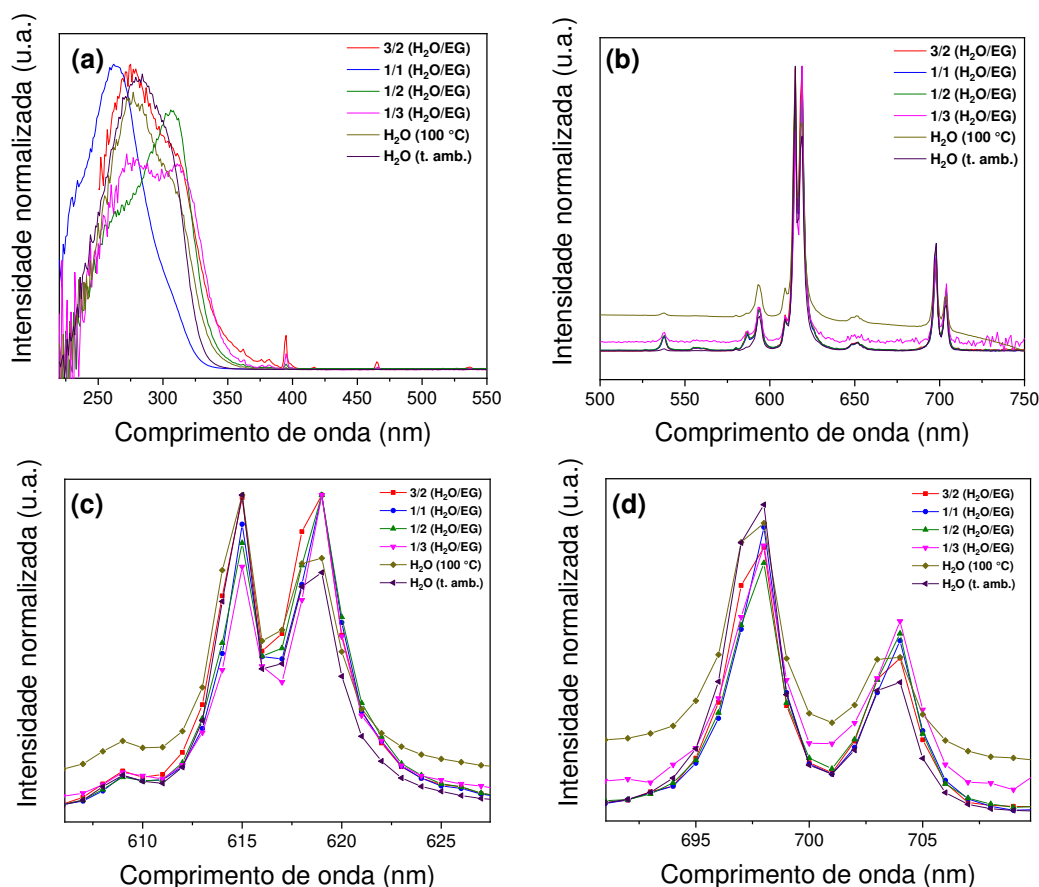


Figura 48: Espectros de excitação ($\lambda_{em}=619$ nm) (a) e emissão ($\lambda_{ex}=290$ nm) (b) e ampliações da faixa de comprimento de onda correspondentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (c) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (d) das nanopartículas de (Y,Eu)VO₄.

Os espectros de excitação normalizados (Figura 48 (a)) apresentam uma banda intensa em ~ 311 nm, caracterizada pelo processo de transferência de energia do grupo VO₄³⁻ para os íons Eu³⁺, permitindo a sensibilização de sua luminescência. Neste processo, a excitação ocorre devido à transferência de carga O²⁻→V⁵⁺, que possui uma alta absorvidade molar em energias menores do que o

processo $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$. Os espectros de emissão normalizados apresentam as transições eletrônicas $^5D_{0,1} \rightarrow ^7F_J$ (onde $J = 1, 2, 3, 4$) características do európio, ou seja, $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (537 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (593 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm, 618 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (650 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (697 nm e 703 nm). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de caráter de dipolo magnético e é pouco influenciada pelo campo ligante em que se encontram os íons Eu^{3+} . Por outro lado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é denominada como hipersensível, pois sua intensidade é muito influenciada pela simetria local do íon Eu^{3+} . Portanto, os íons Eu^{3+} nas partículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ ocupam sítios (grupo pontual D_{2d}) sem simetria de inversão, em que resulta em alta intensidade de luminescência da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Além do mais, esta transição é responsável pela cor vermelha [19, 76]. Os espectros de emissão das nanopartículas de $TRVO_4$ não apresentam, a priori, nenhuma variação nas intensidades normalizadas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (Figura 48 (b)). Por outro lado, ao ampliar a faixa de comprimento de onda correspondente à estas transições (Figura 48 (c) e (d)), observa-se uma variação das componentes sugerindo, em princípio, a diferença no ambiente químico (devido a hipersensibilidade) entre as nanopartículas.

Ademais, foram obtidas as medidas de tempo de vida, em diferentes concentrações de Eu^{3+} , das partículas suspensas em água desionizada e água deuterada. Observa-se um decaimento exponencial de 2ª ordem (Figura 49 (a) e (b)), tanto em H_2O e D_2O , independentemente do tamanho das nanopartículas de $TRVO_4$. Como o decaimento não segue uma função monoexponencial, assumiu-se um decaimento segundo uma função biexponencial:

$$I_t = I_1 e^{\frac{-t}{\tau_1}} + I_2 e^{\frac{-t}{\tau_2}} \quad (18)$$

em que τ_1 e τ_2 são os tempos de vida. Dessa forma, assume-se a média dos tempos de vida pela seguinte equação:

$$\tau_{av} = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2} \quad (19)$$

onde I_1 e I_2 se referem as amplitudes dos tempos de vida τ_1 e τ_2 , respectivamente [77]. Pode-se propor que os dois tempos de vida sejam relacionados a dois ambientes químicos em que os íons Eu^{3+} se encontram, possivelmente no interior e na superfície das nanopartículas.

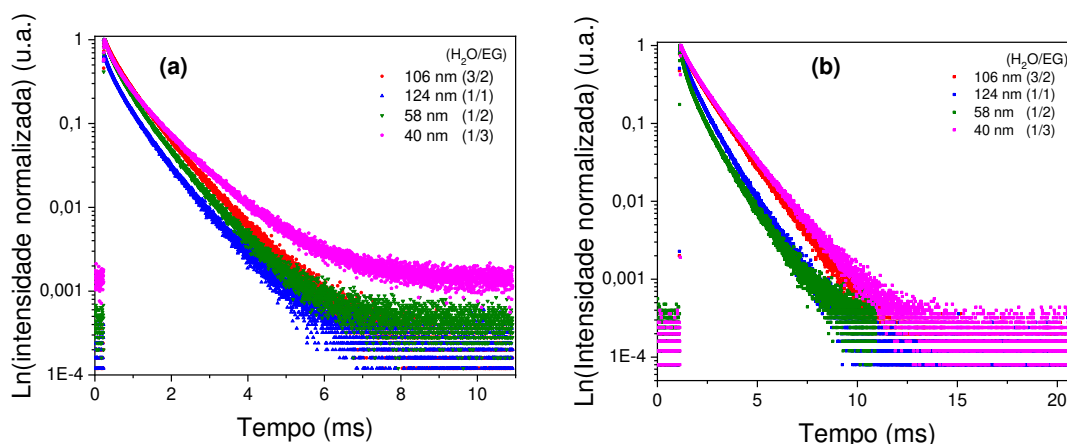


Figura 49: Curvas exponenciais dos tempos de vida dos $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ suspensos em H_2O (a) e D_2O (b) ($\lambda_{em}=395$ nm e $\lambda_{ex}=619$ nm).

Tabela 7: Tempos de vida e suas respectivas amplitudes para $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ suspenso em H_2O e D_2O

Tamanho	H_2O				D_2O			
	τ_1 (ms)	I_1 (%)	τ_2 (ms)	I_2 (%)	τ_1 (ms)	I_1 (%)	τ_2 (ms)	I_2 (%)
124 nm	0,195	64	0,693	36	0,228	57	0,909	43
106 nm	0,253	57	0,776	43	0,329	33	1,15	67
58 nm	0,180	66	0,691	34	0,345	64	1,66	36
40 nm	0,231	68	0,913	32	0,333	38	1,22	62

Para averiguar o comportamento do Eu^{3+} frente ao ambiente químico em que se encontra, foram realizadas medidas de tempo de vida em nanopartículas de $(Y_{0,80}Eu_{0,20})VO_4$ e $(Y_{0,60}Eu_{0,40})VO_4$ suspensas em água desionizada e água deuterada, como apresentada na Figura 50. Da mesma forma, foi verificada a mesma tendência dos tempos de vida observada para as nanopartículas com 5% de Eu^{3+} (Tabelas 8 e 9) e, além disso, verificou-se a diminuição dos tempos de vida médio ao aumentar a porcentagem de Eu^{3+} (Figura 51). Ao aumentar a proporção de Eu^{3+} pode ocorrer dois efeitos competitivos, a saber: o aumento da probabilidade de transferência de energia entre os íons VO_4^{3-} e Eu^{3+} ou, também, o aumento da probabilidade da transferência de energia entre os íons Eu^{3+} . No caso da

transferência de energia entre os íons Eu^{3+} , ocorre a supressão da luminescência, pois aumenta a eficiência de excitação capturada por centros de recombinação não radiativa (em outras palavras, aumenta a supressão por concentração). Em vista disso, a diminuição dos tempos de vida médio observada em relação as diferentes concentrações de európio decorrem, neste caso, da transferência de energia não radiativa para os centros de Eu^{3+} [78]. Além disso, verifica-se outra evidência que justifica a supressão, como observada pela diminuição da eficiência quântica ao aumentar a concentração de íons Eu^{3+} (Figura 50).

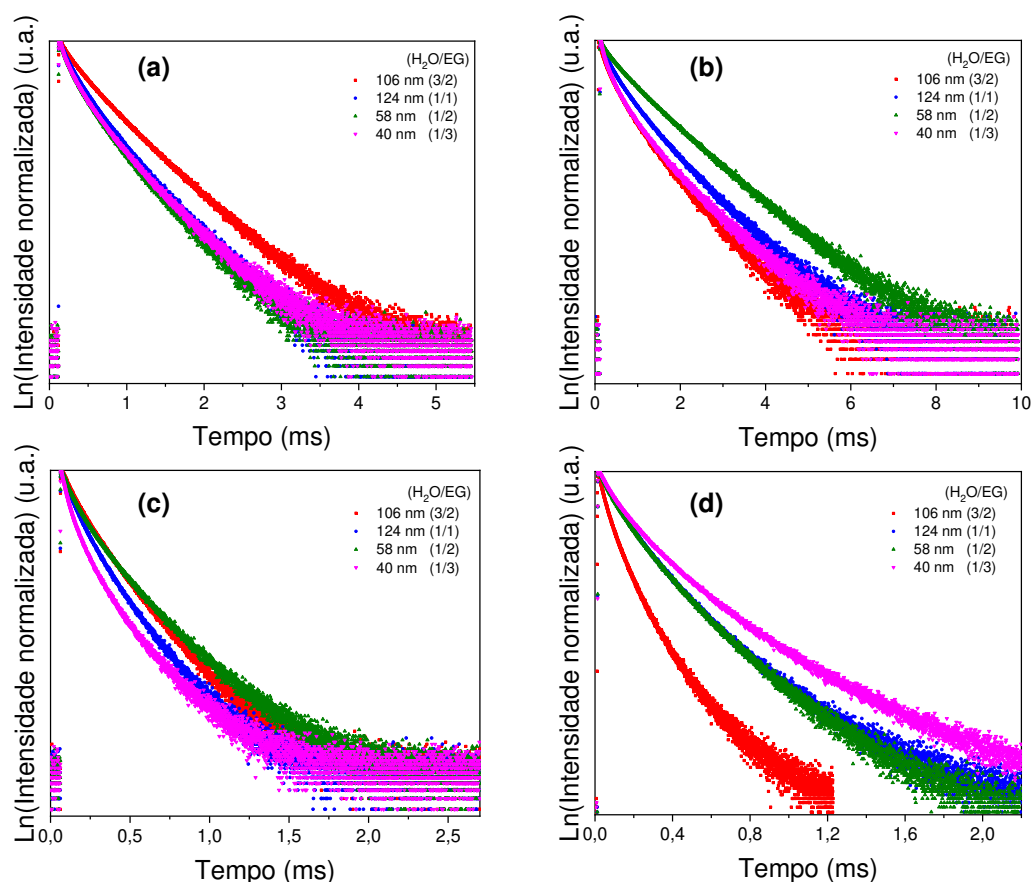


Figura 50: Curvas exponenciais dos tempos de vida das nanopartículas de TRVO_4 suspensas em H_2O e D_2O para $\text{TR}=(\text{Y}_{0,80}\text{Eu}_{0,20})$ (a-b) e $(\text{Y}_{0,60}\text{Eu}_{0,40})$ (c-d), respectivamente ($\lambda_{\text{em}}=395 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex}}=619 \text{ nm}$)..

Tabela 8: Tempos de vida e suas respectivas amplitudes para $(Y_{0,80}Eu_{0,20})VO_4$ suspenso em H_2O e D_2O

Tamanho	H_2O				D_2O			
	τ_1 (ms)	I_1 (%)	τ_2 (ms)	I_2 (%)	τ_1 (ms)	I_1 (%)	τ_2 (ms)	I_2 (%)
124 nm	0,114	63	0,383	37	0,157	59	0,674	41
106 nm	0,147	48	0,486	52	0,128	67	0,550	33
58 nm	0,092	72	0,355	28	0,208	39	0,872	61
40 nm	0,092	74	0,377	26	0,121	74	0,594	26

Tabela 9: Tempos de vida e suas respectivas amplitudes para $(Y_{0,60}Eu_{0,40})VO_4$ suspenso em H_2O e D_2O

Tamanho	H_2O				D_2O			
	τ_1 (ms)	I_1 (%)	τ_2 (ms)	I_2 (%)	τ_1 (ms)	I_1 (%)	τ_2 (ms)	I_2 (%)
124 nm	0,060	75	0,167	25	0,076	65	0,214	35
106 nm	0,082	69	0,198	31	0,079	77	0,237	23
58 nm	0,067	73	0,208	27	0,073	63	0,208	37
40 nm	0,039	88	0,145	12	0,085	68	0,276	32

Outrossim, dado que umas das razões de supressão da luminescência do Eu^{3+} ser baseada em grupos hidroxila, a utilização de D_2O em sistemas diminui esta supressão, pois a energia de vibração da ligação OD é mais baixa ($\nu \sim 2200 \text{ cm}^{-1}$) em comparação ao da ligação OH ($\nu \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$). Em outras palavras, a energia de relaxação da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ se aproxima ao terceiro harmônico do modo vibracional da ligação OH enquanto que, para a relaxação desta transição ocorrer em partículas suspensas em D_2O , necessita-se do quinto harmônico do oscilador OD. Portanto, a probabilidade de relaxação ocorrer é muito menor do que na presença de grupos OH [78]. Dessa forma, levando em consideração que a rota sintética proposta neste trabalho é realizada em diversas composições de água desionizada e etilenoglicol, a provável existência de grupos OH na superfície das nanopartículas torna-se mais alta ao aumentar a proporção de etilenoglicol. Observa-se um aumento do tempo de vida médio e da eficiência quântica em comparação as partículas dispersas em H_2O e D_2O o qual relaciona-se, justamente,

ao efeito dos grupos OH na superfície das nanopartículas, como verificado nas Figura 51 e 52.

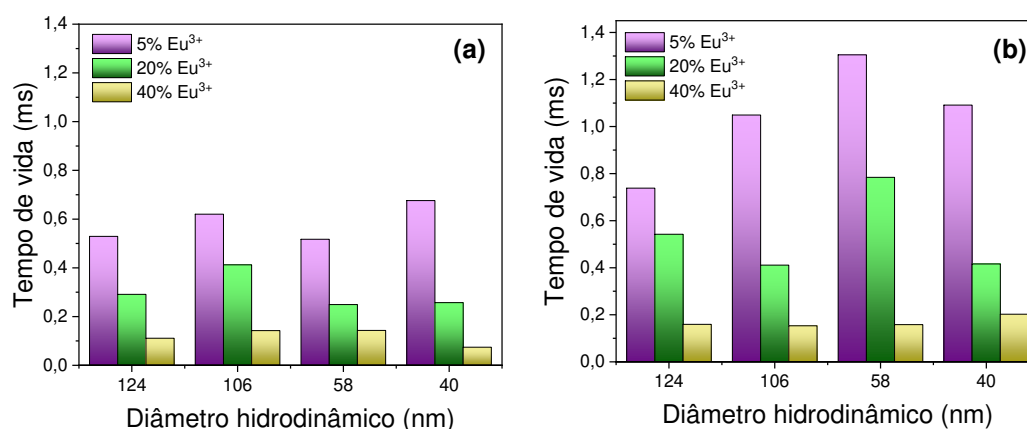


Figura 51: Relação dos tempos de vida médios com os diâmetros hidrodinâmico das nanopartículas de TRVO₄, em diferentes concentrações de Eu³⁺, dispersas em H₂O (a) e D₂O (b).

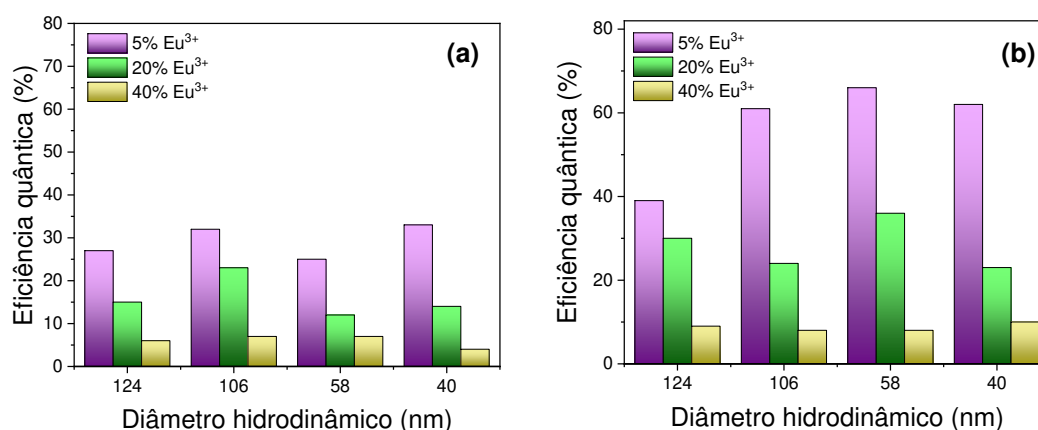


Figura 52: Relação das eficiências quânticas (⁵D₀) com os diâmetros hidrodinâmico das nanopartículas de TRVO₄, em diferentes concentrações de Eu³⁺, dispersas em H₂O (a) e D₂O (b).

Ademais, foram medidos os rendimentos quânticos (Tabela 10) com o intuito de avaliar os efeitos de superfície em relação a área superficial e tamanho das nanopartículas, como apresentado na Figura 53. Os rendimentos quânticos foram obtidos pelo método indireto, utilizando a seguinte equação [79]:

$$q = q_{PD} \left[\frac{I_{em}^x - I_{oem}^y}{I_{em}^w - I_{oem}^y} \times \frac{I_{oex}^y - I_{ex}^w}{I_{oex}^y - I_{ex}^x} \right] \quad (20)$$

Em que I_{em} e I_{ex} são as intensidades de emissão e excitação, respectivamente, do branco, padrão e amostra. As letras x , y e w referem-se, respectivamente, à amostra, branco e padrão. Além disso, q_{PD} é o rendimento quântico do padrão, neste caso 2-aminopiridina, que equivale a 60% [80]. Em geral, espera-se que nanopartículas com áreas superficiais superiores apresentem rendimentos quânticos mais fortemente dependentes dos meios dispersantes, pois os íons Eu^{3+} encontram-se mais dispostos na superfície. Em contrapartida, altas áreas superficiais podem, em princípio, gerar supressão da luminescência devido a possíveis defeitos de superfície e, além disso, a uma maior presença de espécies supressoras (tais como grupos OH). Nesse sentido, observou-se que, em geral, os valores dos rendimentos quânticos em D_2O aumentaram em relação as nanopartículas dispersas em H_2O , devido a diminuição de espécies supressoras. Ademais, verificou-se que as nanopartículas de $(\text{Y}_{0,95}\text{Eu}_{0,05})\text{VO}_4$ dispersas em H_2O , com diâmetro hidrodinâmico equivalente a 106 nm, apresentaram rendimento quântico <1 . Isto porque estas nanopartículas apresentaram absorção anormalmente alta no UV em comparação ao padrão e, por isso, resultou em rendimento quântico negativo ao se aplicar a Eq. 20. Ademais, não se observou nenhuma tendência clara relacionada aos valores de rendimentos quânticos e áreas superficiais (Figura 53 (b)) em virtude da influência simultânea de diversos fatores sobre os rendimentos quânticos das partículas em suspensão.

Tabela 10: Rendimentos quânticos, em porcentagem, das nanopartículas de TRVO_4 , com diferentes concentrações de Eu^{3+} , em H_2O e D_2O

	<i>H₂O</i>			<i>D₂O</i>		
	5% Eu^{3+}	20% Eu^{3+}	40% Eu^{3+}	5% Eu^{3+}	20% Eu^{3+}	40% Eu^{3+}
124 nm	0,90	2,46	0,75	1,36	3,84	1,31
106 nm	<1	3,62	1,08	1,68	5,18	0,93
58 nm	0,49	1,85	0,67	0,77	4,58	0,97
40 nm	0,79	3,72	1,06	1,57	1,87	0,84

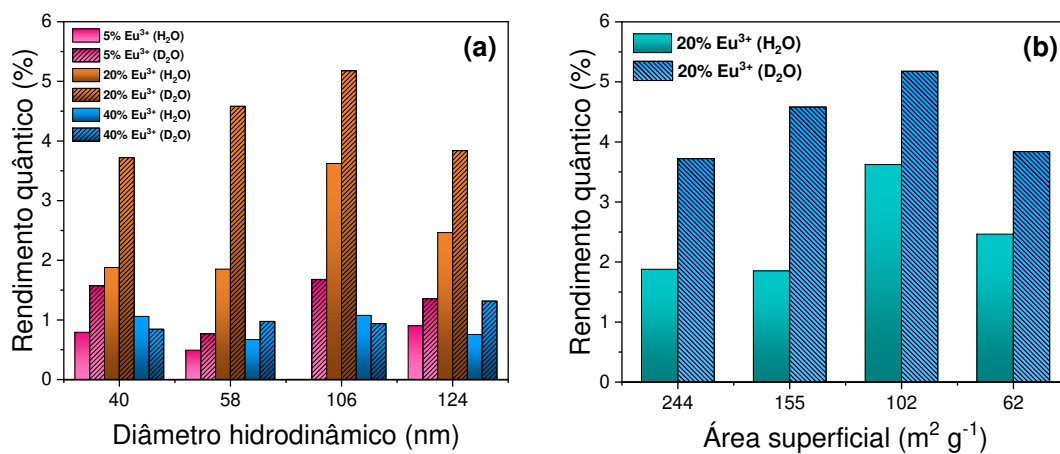


Figura 53: Relação do rendimento quântico em função do diâmetro hidrodinâmico em diferentes concentrações de Eu³⁺ (a) e em relação a área superficial para as nanopartículas de (Y_{0,80}Eu_{0,20})VO₄ (b).

6. Conclusão e perspectivas

Em suma, obteve-se o controle do tamanho das partículas de hidroxicarbonato utilizando, como parâmetros, tempo de reação e diferentes proporções de solventes. Além disso, a conversão coloidal do hidroxicarbonato em vanadato de TR resultou em nanopartículas estáveis com controle de tamanho e morfologia ao utilizar, como parâmetro de controle, diferentes proporções de solventes em uma metodologia *one-pot* simples. Ademais, o uso da mistura de água/etilenoglicol na síntese do precursor $(Y_{0,95}Eu_{0,05})CO_3OH \cdot H_2O$ proporcionou a obtenção de partículas com tamanhos na faixa de 77 nm a 19 nm. Por outro lado, a síntese do precursor utilizando apenas água destilada como solvente rendeu partículas com tamanho de até ~ 300 nm. Além disso, o uso do *template* de sacrifício deu origem a partículas ocas através do efeito Kirkendall. Ademais, o uso do tempo de reação como um parâmetro de controle de tamanho não foi suficiente para produzir uma faixa de tamanhos significativamente larga para as nanopartículas de $TRVO_4$, rendendo, deste modo, uma média de tamanhos ao redor de 100 nm. Por outro lado, foi possível obter o controle do tamanho das nanopartículas de $(Y,Eu)VO_4$ utilizando diferentes composições de solventes, onde obteve-se uma faixa de tamanhos entre 124 nm a 40 nm, através de um método *one-pot* simples. Outrossim, uma análise mais detalhada para verificar o mecanismo de crescimento das partículas foi efetuada através da técnica de espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS) *in situ*. Verificou-se a diminuição do tamanho dos *templates* e vanadatos ao aumentar a proporção de etilenoglicol, o qual resulta em faixas de tamanhos entre 124 nm - 8 nm e 121 nm - 25 nm para o hidroxicarbonato e vanadato, respectivamente. Além disso, a evidência de oxidação dos vanadatos de TR, observada pela análise térmica, foi analisada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X e observou-se possível existência de espécies V^{4+} das amostras que não sofreram oxidação. Foi realizada, posteriormente, medidas de XRD *in situ* em função da temperatura e averiguou-se que não houve nenhuma modificação da fase cristalina sob aquecimento, tendo sido constatado que a oxidação da amostra resulta em uma expansão dos parâmetros de rede. Em breve, serão realizadas medidas de XPS das amostras utilizadas na análise de XRD *in situ* em função da temperatura. Uma análise mais detalhada para averiguar a existência de espécies V^{5+} e V^{4+} antes e

após aquecimento pode ser feita por XANES. Por fim, as nanopartículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ com tamanho controlado apresentaram rendimentos quânticos de 0,90% a 0,49%, quando suspensos em H_2O . Além disso, verificou-se uma diminuição nos valores de rendimento quântico ao aumentar a concentração de Eu^{3+} de 5% para 40 %. Em tese, as nanopartículas de $(Y,Eu)VO_4$ apresentaram pouca relação com o rendimento quântico e área superficial, o qual pode estar relacionado às diferenças de composição (possível hidroxicarbonato e EG residual, espécies de V^{4+} e V^{5+} em superfície). Uma análise mais detalhada pode ser realizada ao analisar a luminescência *in situ* das nanopartículas de $(Y,Eu)VO_4$, além da aplicação da equação de Horrocks para averiguar o efeito de concentração e superfície em relação ao rendimento quântico. De modo geral, as partículas finais apresentaram altas intensidades de luminescência, justificando, investigações adicionais com relação à correlação entre propriedades morfológicas e estruturais e seu comportamento espectroscópico.

7. Referências bibliográficas

- [1] Ge, K.; Zhang, C.; Sun, W.; Liu, H.; Jin, Y.; Li, Z.; Liang, X-J.; Jia, G.; Zhang, J.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 25078–25086, **2016**.
- [2] Tu, D.; Zheng, W.; Huang, P.; Chen, X.; *Coordination Chemistry Reviews*, 378, 104-120, **2019**.
- [3] Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer-Verlag, Berlin, **2006**.
- [4] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [5] Serra, O. A.; Lima, J. F.; de Sousa Filho, P. C.; *Rev. Virtual Quim.*, 7(1), 242-264, **2015**.
- [6] Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [7] Blasse, G.; Grabmaier, B. C.; *Luminescent Materials*; Springer-Verlag, Berlin, **1994**.
- [8] de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; *Quim. Nova*, 37, 753-760, **2014**.
- [9] Gai, S.; Li, C.; Yang, P.; Lin, J.; *Chem. Rev.*, 114, 2343-2389, **2014**.
- [10] Escudero, A.; Becerro, A. I.; Carrillo-Carrión, C.; Núñez, N.; Zyuzin, M. V.; Laguna, M.; González-Mancebo, D.; Ocaña, M.; Parak, W. J.; *Nanophotonics*, 6, 881-921, **2017**.
- [11] Hänninen, P.; Härmä, H.; *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*; Vol. 7, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [12] Cotton, S.A.; *Lanthanide and Actinide Chemistry*; Jonh Wiley & Sons: Chichester, **2006**.
- [13] Gupta, C.K.; Krishnamurthy, N.; *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press: Boca Raton, **2004**.
- [14] Pearson, R.G.; *J. Chem. Educ.*, 45, 581, **1968**.
- [15] Arik, K.; Amitava, P.; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18, 8047-8069, **2018**.

- [16] de Sousa Filho, P. C.; Lima, F. J.; Serra, O. A.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 26, 2471-2495, **2015**.
- [17] Ball, D. W.; *Physical Chemistry*; Vol. 2, Cengage Learning, Stamford, **2014**.
- [18] Bettencourt-Dias, A.; *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds*; Wiley and Sons, UK, **2014**.
- [19] Binnemans, K.; *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 1–45, **2015**.
- [20] Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova*, 28, 111-117, **2005**.
- [21] Kar, A.; Patra, A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18, 8047-8069, **2018**.
- [22] Riwotzki, K.; Hasse, M.; *J. Phys. Chem. B.*, 105, 12709-12713, **2001**.
- [23] Souza, E. R.; Sigoli, F. A.; *Quim. Nova.*, 35, 1841-1847, **2012**.
- [24] Li, H.; Fang, M.; Huang, Z.; Liu, Y.; Zhu, H.; Min, X.; Zhang, L.; *Chemical Physics Letters*, 662, 86-90, **2016**.
- [25] Grzyb, T.; Szczeszak, A.; Shyichuk, A.; Moura Jr, R. T.; Neto, A. N. C.; Andrzejewska, N.; Malta, O. L.; Lis, S.; *J. Alloys Compd.*, 741, 459-472, **2018**.
- [26] Ferreira, N. H.; Furtado, R. A.; Ribeiro, A. B.; de Oliveira, P. F.; Ozelin, S. D.; de Souza, L. D. R.; Neto, F. R.; Miura, B. A.; Magalhães, G. M.; Nassar, E. J.; Tavares, D. C.; *Journal of Inorganic Biochemistry*, 182, 9-17, **2018**.
- [27] Shao, J.; Liu, C.; Zhou, X.; Hong, L.; Yan, J.; Kang, Z.; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 84, 58-63, **2018**.
- [28] Escudero, A.; Carrillo-Carrión, C.; Zyuzin, M.; Hartmann, R.; Ashraf, S.; *Colloidal Nanoparticles for Biomedical Applications XI*; 972202, **2016**.
- [29] Goesmann, H.; Feldmann, C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 1362 – 1395, **2010**.
- [30] Suchomel, P.; Kvitek, L.; Pucek, R.; Panacek, A.; Halder, A.; Vajda, S.; Zboril, R.; *Scientific Reports*, 8, 4589, **2018**.
- [31] Albanase, A.; Tang, P. S.; Chan, W. C. W.; *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 14, 1-16, **2012**.
- [32] Martins, M. A.; Trindade, T.; *Quim. Nova.* 35, 1434, **2012**.

- [33] Albanese, A.; Tang, P.S.; Chan, W. C. W.; *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 14, 1-16, **2012**.
- [34] Yang, J.; Hu, J.; Zheng, Y.; Gao, J.; Wu, C.; Yan, S.; Zhang, L.; Wang, Q.; *J. Alloys Compd.*, 697, 25-30, **2017**.
- [35] de Sousa Filho, P. C.; Alain, J.; Lemenager, G.; Larquet, E.; Fick, J.; Serra, O. A.; Gacoin, T.; *J. Phys. Chem. C*, 123, 2441-2450, **2019**.
- [36] de Sousa Filho, P.C.; Serra, O.A.; *Quim. Nova*, 38, 679-696, **2015**.
- [37] Feldmann, C.; Goesmann, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1362-1395, **2010**.
- [38] Xie, Y.; Kocaeefe, D.; Chen, C.; Kocaeefe, Y.; *Adv. Mater.*, 20, 3987-4019, **2008**.
- [39] Zhang, L.; Jin, L.; Liu, B.; He, J.; *Front. Chem.*, 7, 1-22, **2019**.
- [40] Lou, X. W.; Archer, L. A.; Yang, Z.; *Adv. Mater.*, 20, 3987-4019, **2008**.
- [41] Zhang, L.; Jin, L.; Liu, B.; He, J.; *Inorg. Chem.*, 49, 3305–3309, **2010**.
- [42] Yang, L.; Peng, S.; Zhao, M.; Yu, L.; *Applied Surface Science*, 473, 885-892, **2019**.
- [43] Lu, Y. R.; Gou, M. Y.; Zhang, L. Y.; Li, L.; Wang, T. T.; Wang, C. G.; Su, Z. M.; *Dyes and Pigments*, 147, 514-522, **2017**.
- [44] Kokulnathan, T.; Chen, S-M.; *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 7, 4136-4146, **2019**.
- [45] Kar, A.; Patra, A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18, 8047-8069, **2018**.
- [46] Yang, Z.; Yang, N.; Pileni, M. P.; *J. Phys. Chem. C*, 119, 22249–22260, **2015**.
- [47] El Mel, A.-A.; Nakamura, R.; Bittencourt, C.; *Beilstein J. Nanotechnol.*, 6, 1348–1361, **2015**.
- [48] Mehrer, H.; *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer-Verlag, Berlin, **2007**.
- [49] Yin, Y.; Erdonmez, C. K.; Cabot, A.; Hughes, S.; Alivisatos, A. P.; *Adv. Funct. Mater.*, 16, 1389-1399, **2006**.
- [50] Fan, H. J.; Gösele, U.; Zacharias, M.; *small*, 10, 1660 – 1671, **2007**.
- [51] Escudero, A.; Carrilo-Carrión, C.; Zyuzin, M. V.; Ashraf, S.; Hartmann, R.; Núñez, N. O.; Ocanã, M.; Parak, W. J.; *Nanoscale*, 8, 12221-12236, **2016**.
- [52] Kang, X.; Yang, D.; Ma, P.; Dai, Y.; Shang, M.; Geng, D.; Cheng, Z.; Lin, J.; *Langmuir*, 29, 1286-1294, **2013**.
- [53] Gaspar, R. D. L.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A.; *Colloids Surf. A: Physichem. Eng. Aspects.*, 367, 155–160, **2010**.
- [54] Langford, J. I. & Louër, D. *Powder Diffraction*, 1, 211, **1986**.

- [55] Wakita, H.; Nagashima, K.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 2476-2479, **1972**.
- [56] Goodwin, J., *Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction*. John Wiley & Sons, Chichester, **2004**.
- [57] Yang, J.; Hu, J.; Zheng, Y.; Gao, J.; Wu, C.; Yan, S.; Zhang, L.; Wang, Q.; *J. Alloys Compd.*, 697, 25-30, **2017**.
- [58] Lee, M-H.; Jung, W-S.; *Bull. Korean Chem. Soc.*, 34, 3609-3614, **2013**.
- [59] de Sousa Filho, P.C.; Larquet, E.; Dragoë, D.; Serra, O. A.; Gacoin, T.; *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 1635-1644, **2018**.
- [60] Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, 4^a edição, Nova Iorque, **1986**.
- [61] Miller, F. A.; Wilkins, C. H.; *Anal. Chem.*, 8, 1253-1294, **1952**.
- [62] Krishnan, K.; Krishnan, R. S.; *Proceedings of the Indian Academy of Science, Section A*, 64:111, **1966**.
- [63] Li, J., Li, X., Sun, X., Ishigaki, T. *J. Phys. Chem. C.*, 112, 11707, **2008**.
- [64] Zhang, J.; Zhai, Z.; Chen, G.; *J. Alloys Compd.*, 610, 409-415, **2014**.
- [65] Zhang, F.; Shi, Y.; Sun, X.; Zhao, D.; Stucky, G. D.; *Chem. Mater.*, 21, 5237-5243, **2009**.
- [66] Lv, R.; Gai, S.; Dai, Y.; He, F.; Niu, N.; Yang, P.; *Inorg. Chem.*, 53, 998-1008, **2014**.
- [67] Kim, P.; Anderko, A.; Navrotsky, A.; Riman, R. E.; *Minerals*, 8, 106, **2018**.
- [68] Escudero, A.; Carrillo-Carrión, C.; Zyuzin, M. V.; Parak, W. J.; *Top Curr. Chem. (Z)*, 374, 48, **2016**.
- [69] Anderson, B. D.; Tracy, J. B.; *Nanoscale*. 6, 12195-12216, **2014**.
- [70] Jia, Y.; Sun, T.; Wang, J.; Huang, H.; Li, P.; Yu, X.; Chu, P. K.; *Cryst. Eng. Comm.*, 16, 6141-6149, **2014**.
- [71] Luwang, N. M.; Ningthoujam, R. S.; Srivastava, S. K.; Vatsa, R. K.; *J. Mater. Chem.*, 21, 5326, **2011**.
- [72] Krishnan, K.; Krishnan, R. S.; *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 14, 110-122, **1966**.
- [73] Guo, F.; Chen, X.; Gong, Z.; Chen, X.; Zhao, B.; Chen, J.; *Optical Materials*, 47, 543-547, **2015**.
- [74] Le, T. K.; Kang, M.; Tran, V. T.; Kim, S. W.; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 159-166, **2019**.

- [75] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.,.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T.; *Pure Appl. Chem.*, 57, 603, **1985**.
- [76] Boudreaux, D.S.; La France, T. S.; *J. Phys. Chem. Solids.*, 35, 897-899, **1974**.
- [77] Singh, N. S.; Ningthoujam, R. S.; Luwang, M. N.; Singh, D.; Vatsa, R. K.; *Chemical Physics Letters*, 480, 237-242, **2009**.
- [78] Huignard, A.; Buissette, V.; Franville, A-C.; Gacoin, T.; Boilot, J-P.; *J. Phys. Chem. B.*, 107, 6754-6759, **2003**.
- [79] Malta, O. L.; Brito, H. F.; Menezes, J. F. S.; Gonçalves e Silva, F. R.; de Mello Donegá, C.; Alves Jr., S.; *Chemical Physics Letters*, 282, 233-238, **1998**.
- [80] Rusakowicz, R.; Testa, A. C.; *J. Phys. Chem.*, 72, 2680-2681, **1968**.

8. ANEXOS

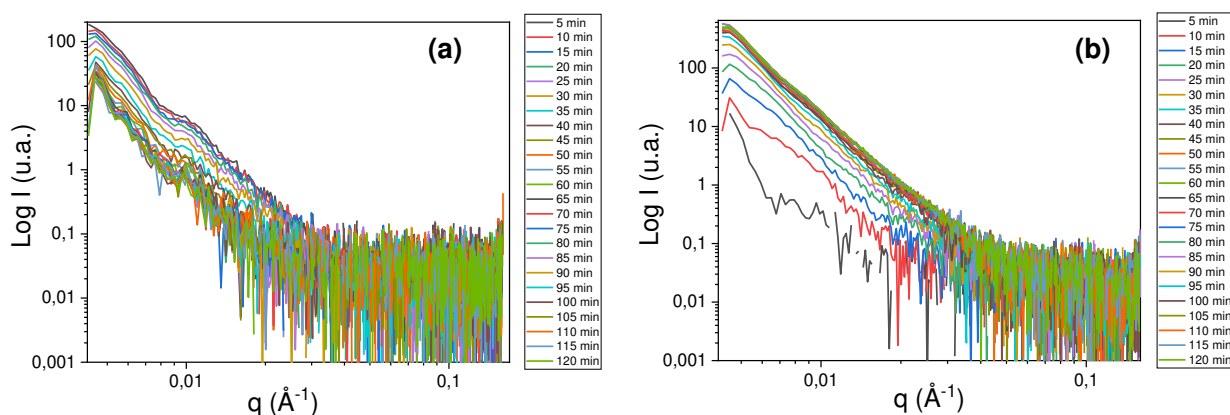


Figura A1: Curvas de SAXS *in situ* das nanopartículas de hidroxicarbonato (a) e vanadato de TR (b) sintetizadas em proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 3/2$ (v/v).

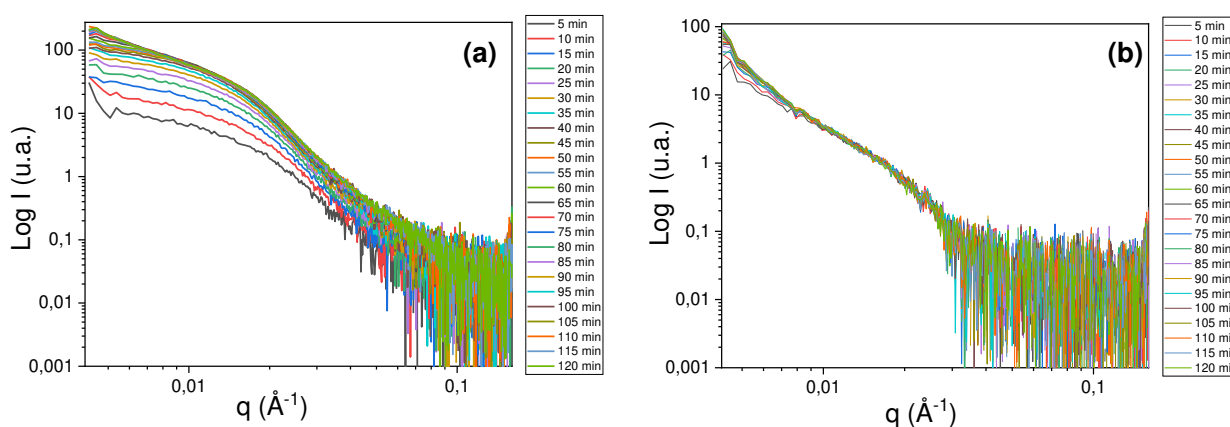


Figura A2: Curvas de SAXS *in situ* das nanopartículas de hidroxicarbonato (a) e vanadato de TR (b) sintetizadas em proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 1/1$ (v/v).

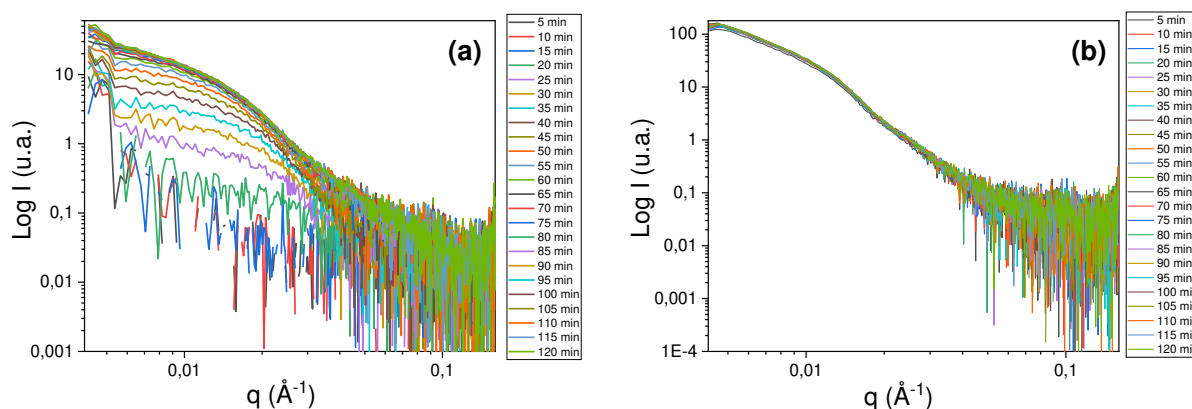


Figura A3: Curvas de SAXS *in situ* das nanopartículas de hidroxicarbonato (a) e vanadato de TR (b) sintetizadas em proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 1/2$ (v/v).

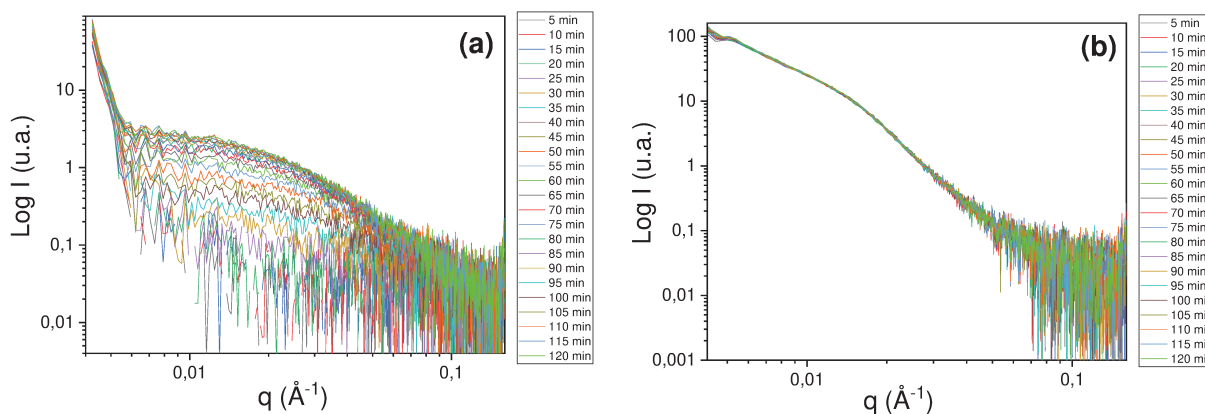


Figura A4: Curvas de SAXS *in situ* das nanopartículas de hidroxicarbonato (a) e vanadato de TR (b) sintetizadas em proporção $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 1/3$ (v/v).

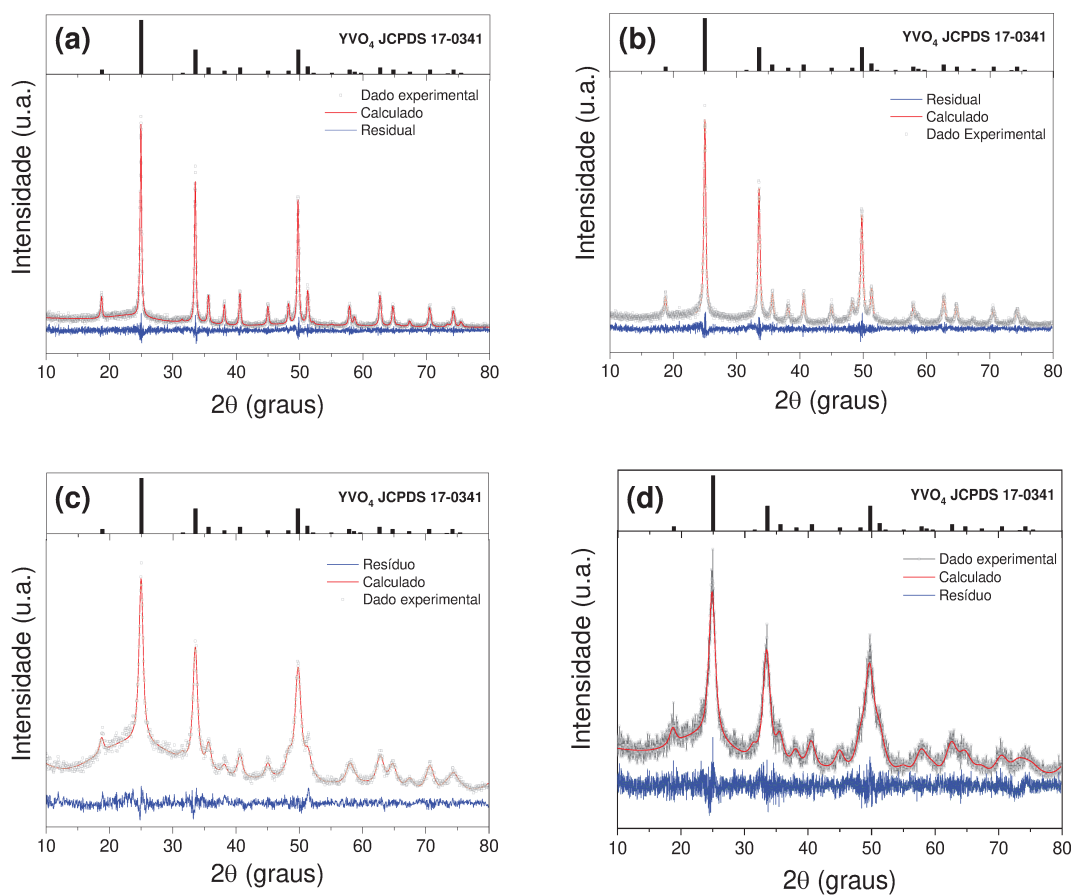


Figura A5: Difratogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld para as nanopartículas de $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})\text{VO}_4$ sintetizadas em $\text{H}_2\text{O}/\text{EG} = 3/2$ (a), $1/1$ (b), $1/2$ (c) e $1/3$ (d) (v/v).

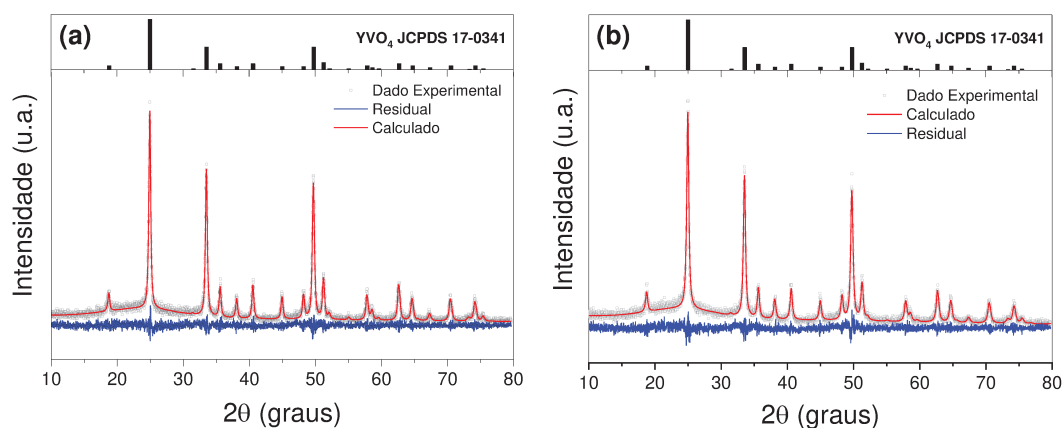


Figura A6: Difractogramas experimentais e calculados pelo método de Rietveld para as nanopartículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ sintetizadas em H_2O/EG (v/v)= 3/2 (a), 1/1 (b) calcinadas a 900 °C.

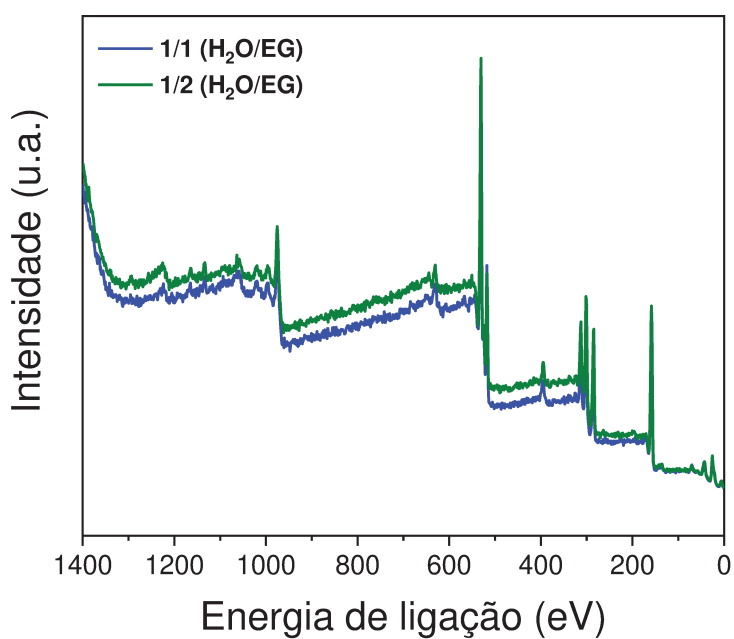


Figura A7: Espectros de XPS para as nanopartículas de $(Y_{0,95}Eu_{0,05})VO_4$ sintetizadas em H_2O/EG (v/v)= 1/1 (linha azul) e 1/2 (linha verde).

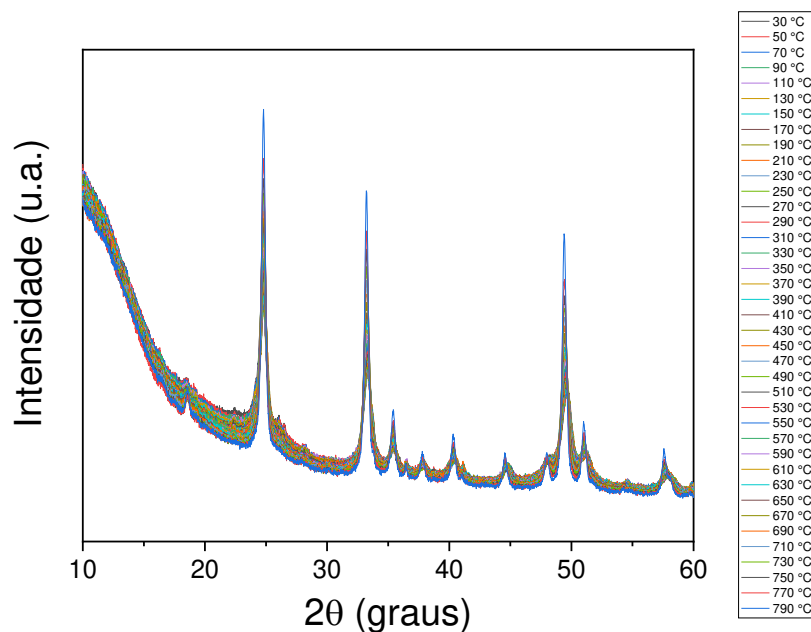


Figura A8: Difratogramas de raios X de pó *in situ* em função da temperatura das nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$ sintetizadas em razão $H_2O/EG = 1/1$ (v/v).

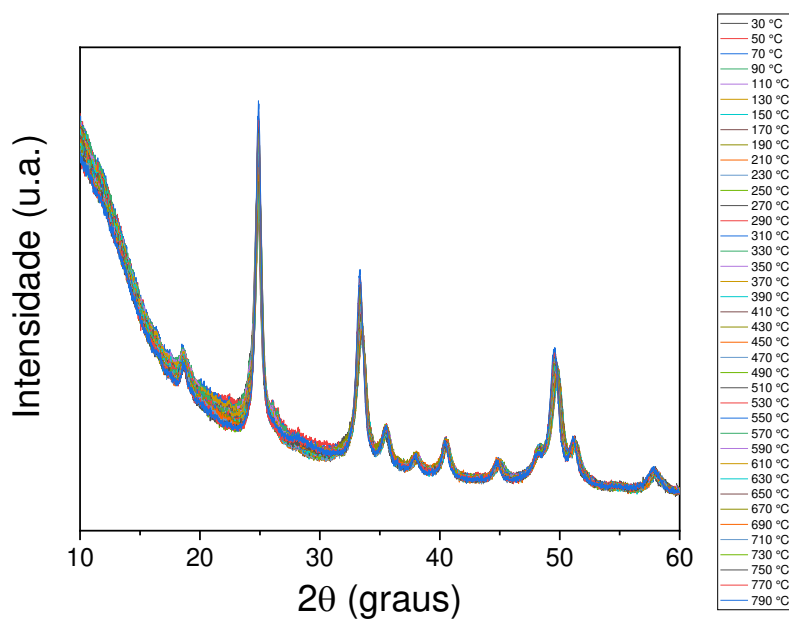


Figura A9: Difratogramas de raios X de pó *in situ* em função da temperatura das nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$ sintetizadas em razão $H_2O/EG = 1/2$ (v/v).

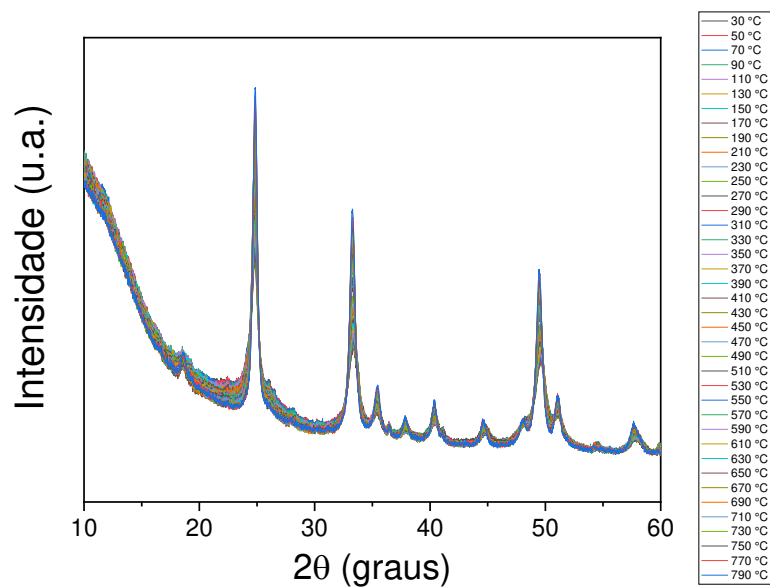


Figura A10: Difratogramas de raios X de pó *in situ* em função da temperatura das nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$ sintetizadas em razão $H_2O/EG = 1/3$ (v/v).

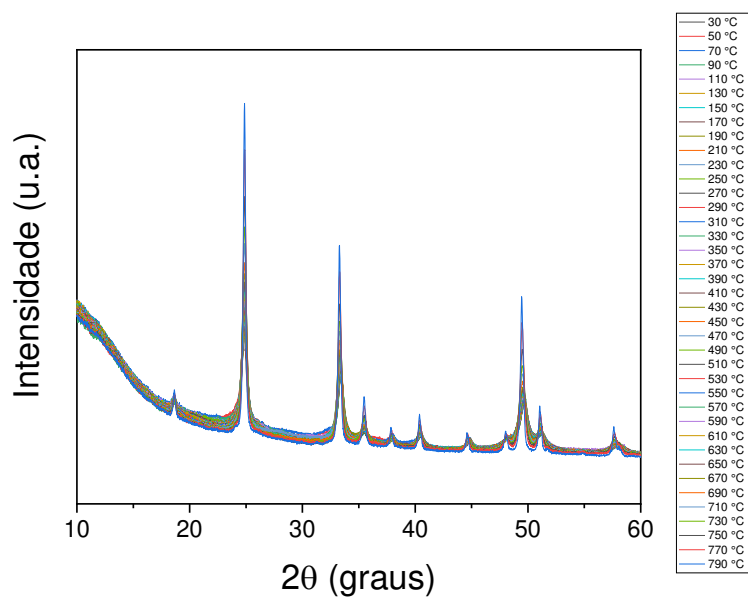


Figura A11: Difratogramas de raios X de pó *in situ* em função da temperatura das nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$ sintetizadas somente em H_2O a 100°C.

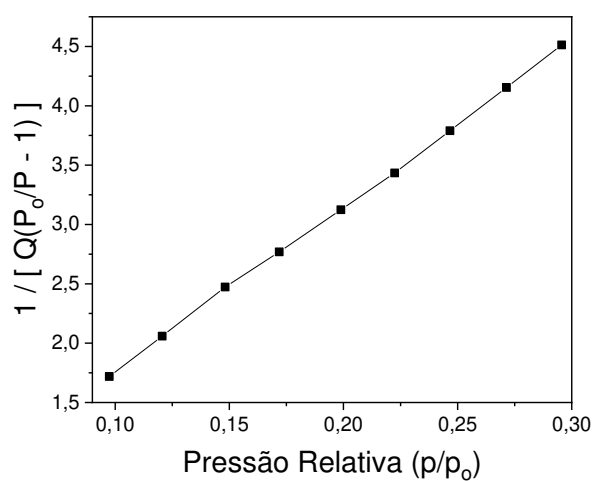


Figura A12: Análise de BET das nanopartículas de $(Y_{0.95}Eu_{0.05})VO_4$ sintetizadas em razão H_2O/EG igual a 1/3 (v/v).