



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LORENA FEITOZA ARAGÃO DOMINGOS

**ENCAPSULAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ PARA APLICAÇÃO COMO NANOTERMÔMETROS**

SÃO CRISTOVÃO - SE

2022

LORENA FEITOZA ARAGÃO DOMINGOS

**ENCAPSULAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ PARA APLICAÇÃO COMO NANOTERMÔMETROS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para obtenção de título de Mestre em Ciências.

Orientador (a): Prof. Dr^a Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTOVÃO - SE

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

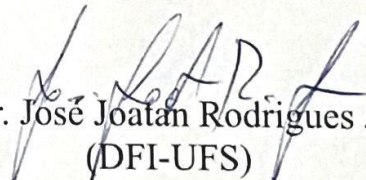
***“Encapsulamento e caracterização de nanopartículas
de $Y_2O_3 : Nd^{3+}$ para aplicação em nanotermômetros”***

por

Lorena Feitoza Aragão Domingos

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no primeiro dia de agosto do ano dois mil e vinte e dois perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Profa. Dra. Zélia Soares Macedo
(DFI-UFS)


Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Júnior
(DFI-UFS)


Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz
(ITP-UNIT)

*Dedico este trabalho a todos que
contribuíram, de forma direta ou indireta,
para minha formação acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

Christo Nihil Præponere – A nada dar mais valor do que a Cristo. E é com essa certeza que eu inicio este agradecimento. A Ele, toda Honra e toda Glória! O Senhor me sustentou da melhor forma possível, me deu forças para continuar. Obrigada, meu Pai!

Agradeço à minha família por todo amor e apoio prestados a mim. A minha mãe Elzaci, por todas as palavras de conforto, orações, risadas compartilhadas e cuidados que foram essenciais nessa caminhada. Ao meu pai José Almir, que não mediu esforços para que eu me tornasse mestre. Obrigada por todo carinho e amor, paiinho. Ao meu irmão Rodolfo, que sempre esteve ao meu lado me auxiliando no que eu precisava. Seu cuidado foi essencial em minha vida. Ao meu namorado Almir, por toda paciência, carinho, companheirismo e cuidado. Você é muito especial para mim. Eu amo vocês.

Agradeço a minha orientadora, prof. Dra. Zélia Soares Macedo, pela orientação, apoio e por ter acreditado em mim. A senhora foi essencial para a realização deste trabalho. A minha coorientadora, Dra. Maria de Andrade Gomes, pelos ensinamentos, paciência, amizade e por ter agido como mãe diversas vezes. Obrigada por todas as xingãs, elas foram essenciais para o meu crescimento profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro. Ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP), pela realização das medidas de DSC.

Ao Grupo LPCM, muito obrigada. Com vocês troquei experiências e cresci ainda mais profissionalmente, vocês são maravilhosos! Agradeço de forma especial a Bárbara por toda a ajuda, conhecimento, paciência e por todas as conversas que tivemos durante esta jornada. Também agradeço a Rayssa, Tatiane e Simone por toda conversa e auxílio.

A Rogéria de Souza Nunes, professora do Departamento de Farmácia da UFS, e a sua aluna Aline pelo compartilhamento de conhecimento a respeito da técnica de encapsulamento.

Ao professor Giancarlo Banda, Cláudio Dariva, Elton Franceschi e a Monique Amaral por permitir que eu realizasse as medidas de DLS na Universidade Tiradentes. Monique,

muito obrigada por me auxiliar e me acolher no laboratório, você fez com que eu me sentisse em casa.

A Barbeny, Fernanda, Henrique, Jonathan e Thaise, nossas trocas de conhecimentos foram essenciais para tornar a caminhada mais fácil. Muito obrigada!

RESUMO

Nanopartículas inorgânicas preparadas com tamanhos semelhantes aos de biomoléculas podem ser utilizadas para desenvolver novos sensores biológicos para investigação *in vivo* e *in vitro*. Para esse tipo de aplicação, é necessária a obtenção de uma dispersão coloidal estável destas nanopartículas em água. Para tanto, as nanopartículas inorgânicas devem ter suas superfícies modificadas para adquirir caráter hidrofílico sem prejuízo das suas propriedades. Nesse sentido, o presente trabalho investigou a síntese, encapsulamento e caracterização de nanopartículas de óxido de ítrio (Y_2O_3) dopadas com íons neodímio (Nd^{3+}) para aplicação em nanotermômetros. Para medir a temperatura em escala submicrometria, termômetros de contato não são adequados, por isso tem se estimulado o desenvolvimento de métodos não invasivo para a termometria, como a nanotermometria luminescente. A nanotermometria luminescente visa o monitoramento de tecidos mais profundos. As nanopartículas foram preparadas por uma rota sol-gel modificada que utiliza a capacidade quelante de substâncias húmicas naturais presentes na água de rio para polimerizar a solução metálica. Neste trabalho, foram sintetizadas nanopartículas a 450 e 1000 °C, a fim de se obter amostras com tamanhos de cristalitos diferentes e, com isso, estudar a influência do tamanho do cristalito no sensoriamento do material, ponto importante para a aplicação. As nanopartículas produzidas foram então encapsuladas com um polímero tribloco que apresenta caráter hidrofóbico no centro da cadeia e hidrofílico nas extremidades, seguindo a metodologia de transição de fase induzida por temperatura. As amostras não encapsuladas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), absorção óptica (AO), espalhamento dinâmico de luz (DLS) e luminescência dependente da temperatura, e após o encapsulamento foram realizadas medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e luminescência dependente da temperatura. Com o padrão de difração das nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}$, foi possível estimar o tamanho médio dos cristalitos, que é de 11 nm quando o pó é tratado a 450 °C e 37 nm para a amostra tratada a 1000 °C. Observou-se, nas imagens de MEV, partículas com formatos irregulares, com larga distribuição de tamanhos e levemente aglomeradas. Foi verificada uma distribuição de tamanho em torno de 1 μm após as partículas serem encapsuladas. Além disso, foi detectado um sinal muito intenso de luminescência para as amostras não encapsuladas e encapsuladas quando elas foram excitadas por um laser de diodo CW 800 nm.

Palavras-chave: Termo-sensores, óxido ítrio dopado com neodímio, encapsulamento, polímeros tribloco, fotoluminescência e sensibilidade relativa.

ABSTRACT

Inorganic nanoparticles prepared with sizes similar to biomolecules can be used to develop new biological sensors for *in vivo* and *in vitro* investigation. For this type of application, it is necessary to obtain a stable colloidal dispersion of those nanoparticles in water. Therefore, inorganic nanoparticles must have their surfaces modified to acquire hydrophilic character without prejudice to their properties. In this sense, the present work investigated the synthesis, encapsulation and characterization of yttrium oxide nanoparticles (Y_2O_3) doped with neodymium ions (Nd^{3+}) for applications in optical thermosensors. To measure temperature on a submicrometer scale, contact thermometers are not suitable, so the development of non-invasive methods for thermometry, luminescent nanothermometry, has been stimulated. Luminescent thermometry aims to monitor deeper tissues. The nanoparticles were prepared by a modified sol-gel route. In this route, the chelating capacity of natural humic substances present in river water was used to polymerize the metallic solution. In this work, nanoparticles treated at 450 and 1000 °C were synthesized in order to obtain different crystallite sizes, and with that to study the influence of crystallite size on material sensing, an important point for the application. After that, the nanoparticles were encapsulated by a triblock polymer that has a hydrophobic character at the center of the chain and hydrophilic at the ends, following a temperature-induced phase transition methodology. Then, the samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), dynamic light scattering (DLS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), optical absorption (AO) and temperature dependent luminescence. With the diffraction pattern of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}$ nanoparticles, it was possible to estimate the average size of the crystallites, which is 11 nm when the nanoparticle is treated at 450 °C and 37 nm for the sample treated at 1000 °C. It was observed, in the SEM images, particles with irregular shapes, with a wide distribution of sizes and agglomerates. In order to observe the influence of encapsulation for the desired application, measurements of encapsulated and non-encapsulated samples were performed. With the DLS measurements, particles with a size distribution around 1 μm after being encapsulated were verified. In addition, a very intense luminescence signal was detected for the non-encapsulated and encapsulated samples when they were excited by an 800 nm CW laser diode. And the values of the relative sensitivity (S_r) of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}$ encapsulated nanocrystals indicate the potential of these materials for temperature sensing at the nanoscale.

Keywords: Thermosensors, neodymium-doped yttrium oxide, encapsulation, triblock polymers, photoluminescence and relative sensitivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo do processo de fotoluminescência. (Fonte adaptada: (FOX, 1997)).....	30
Figura 2: Etapas de uma rota sol-gel. (Fonte:(GOMES, 2013)).....	37
Figura 3: Fórmula geral dos Pluronic's representada por $POE_x-POP_y-POE_z$. (Fonte: (GAUCHER; MARCHESSAULT; LEROUX, 2010)).	40
Figura 4: Imagem ilustrativa do processo de encapsulamento (Fonte adaptada: (SANG et al., 2010)).....	41
Figura 5: Representação dos octaedros da estrutura do Y_2O_3 . (Fonte: software Vesta).	42
Figura 6: Estrutura da matriz Y_2O_3 . (Fonte: software Vesta).....	43
Figura 7: Representação esquemática da produção das amostras de óxido de ítrio dopado com neodímio pela rota sol-gel modificada utilizando matéria orgânica natural.	50
Figura 8: Fotografia do sistema de refluxo.....	51
Figura 9: Representação esquemática do encapsulamento das nanopartículas de óxido de ítrio dopado com neodímio tratada a 1000 °C ($Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C)).	53
Figura 10: Aparato experimental para medidas de absorção óptica por reflectância difusa.(Fonte: Adaptado de LIMA (2010)).	55
Figura 11: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para realização das medidas de sensoriamento óptico de temperatura. (Fonte: (BRANDÃO-SILVA et al., 2018)).	56
Figura 12: Curvas de DTA/TG do xerogel preparado com nitratos de ítrio e neodímio dissolvido em água de rio com concentração de 0,1 g/mL, dopado com 1% de íons de neodímio e pré-calcinado a 300 °C/2 h. Em vermelho está apresentada a curva de TG e em azul a de DTA. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	59
Figura 13: Difratoograma das amostras produzidas com concentração de 0,1 g/mL dopadas com 1% de neodímio com relação ao ítrio e que receberam diferentes tratamentos térmicos, a saber: 300, 400 e 450 °C por 5 h. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	60
Figura 14: Difratoograma das amostras produzidas com concentração de 0,1 g/mL com tratamento térmico em 450 e 1000 °C por 5h. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).....	61

Figura 15: Espectro de FTIR das amostras de $Y_2O_3:Nd$ produzidas com diferentes temperaturas de calcinação. O espectro em vermelho correspondente a amostra $Y_2O_3:Nd$ -pó (450 °C) e o em azul a $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	62
Figura 16 (a): Imagem de MEV com magnificação em 10 mil vezes da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.	63
Figura 16 (b): Imagem de MEV com magnificação em 20 mil vezes da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.	64
Figura 16 (c): Imagem de MEV com magnificação em 30 mil vezes da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.	64
Figura 16 (d): Imagem de MEV com magnificação em 40 mil vezes da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.	65
Figura 17: Espectro de absorbância das amostras de $Y_2O_3:Nd$. O espectro em azul é a amostra que foi produzida com tratamento térmico a 450 °C e o espectro em vermelho é a amostra que foi tratada a 1000 °C. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	66
Figura 18: Curva de DSC do polímero Plunoric F-68 e do Ácido Esteárico, os quais estão apresentados nas curvas em azul e em vermelho, respectivamente.	67
Figura 19: Histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS, da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C).	68
Figura 20 (a): Histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS, das nanopartículas de Y_2O_3 encapsuladas com proporção de 10% da nanopartícula em relação PEG ($Y_2O_3:Nd$ -10%-PEG/NP).	69
Figura 20 (b): Histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS, das nanopartículas de Y_2O_3 encapsuladas com proporção de 30% da nanopartícula em relação PEG ($Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP).	70
Figura 21 (a): Fotografia da vista lateral do comportamento das amostras após 1 h da dispersão. À esquerda está a $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C) e à direita a $Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP).	70

Figura 21 (b): Fotografia da vista superior do comportamento das amostras após 1 h da dispersão. À esquerda está a Y_2O_3 -Nd-pó (1000 °C) e à direita a Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP)..	70
Figura 22: Espectro de fluorescência das amostras de Y_2O_3 :Nd-pó (450 °C) e Y_2O_3 :Nd-pó (1000 °C). (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	72
Figura 23: Representação das transições do Nd^{3+} monitoradas. Sendo elas: $^4F_{3/2(2)} \rightarrow ^4I_{9/2(2)}$ e $^4F_{3/2(1)} \rightarrow ^4I_{9/2(5)}$. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	73
Figura 24 (a): Curva de calibração do sensor RIF para a nanopartícula de Y_2O_3 :Nd-pó (450 °C). (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	73
Figura 24 (b): Curva de calibração do sensor RIF para a nanopartícula de Y_2O_3 :Nd-pó (1000 °C). (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	74
Figura 25: Curva de sensibilidade relativa em função da temperatura para as amostras de Y_2O_3 :Nd com diferentes tamanhos de cristal. Em vermelho a amostra produzida com temperatura de calcinação de 450 °C e com tamanho de cristalito de 11 nm, e em azul a amostra produzida com temperatura de calcinação de 1000 °C com tamanho de cristalito de 37 nm. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).	75
Figura 26: Espectro de luminescência das nanopartículas encapsuladas com proporção de 10, 20 e 30% com relação ao PEG, sendo elas: Y_2O_3 -Nd-10%-PEG/NP, Y_2O_3 -Nd-20%-PEG/NP e Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP, respectivamente.	77
Figura 27: Espectro de luminescência das nanopartículas não encapsulada Y_2O_3 -Nd-pó (1000 °C) e encapsulada Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP, os quais estão apresentados em vermelho e preto, respectivamente .	78
Figura 28: Espectro de luminescência da amostra de óxido de ítrio encapsulada com proporção de 30% com relação ao PEG (Y_2O_3 :Nd-30%-PEG/NP), em diferentes temperaturas, sendo elas: 24, 38 e 50 °C.....	79
Figura 29 (a): Curva de calibração do sensor RIF da amostra encapsulada Y_2O_3 :Nd-30%-PEG/NP referente as linhas I_1/I_5	80
Figura 29 (b): Curva de sensibilidade relativa em função da temperatura da amostra encapsulada Y_2O_3 :Nd-30%-PEG/NP referente a razão I_1/I_5	81

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Relação das amostras produzidas com diferentes temperaturas de calcinação	50
Tabela 2: Relação das amostras não encapsuladas e encapsuladas com diferentes concentrações de nanopartícula	52
Tabela 3: Detalhamento de parâmetros como temperatura de calcinação, tamanho de cristalito e parâmetros de ajuste α e β para as amostras dopadas com Nd, especificadas como	74
Tabela 4: Comparação da sensibilidade relativa para diferentes sensores baseados em Nd. ...	75
Tabela 5 : Comparação da sensibilidade relativa para sensores das amostras não encapsulada ($Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C)) e encapsulada ($Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP) sintetizadas neste trabalho.	80

LISTA DE ABREVIATURA

DLS	Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ICDD	International Centre for Diffraction Data
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MON	Matéria Orgânica Natural
PL	Fotoluminescência
RIL	Razão de Intensidade de Luminescência

Produção Científica No Período

Coautoria em artigo científico

- GOMES, M. A.; CARVALHO, I. S.; DOMINGOS, L. F. A.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Temperature-sensitive luminescence of Y₂O₃:Nd³⁺ nanocrystals produced by an eco-friendly route. **Optical Materials**, [s. l.], v. 89, n. January, p. 536–542, 2019.

Participação em Congressos

Internacional

- 20th International Conference on Defects in Insulating Materials, **“Encapsulation of Yttrium Oxide nanoparticles (Y₂O₃) produced with a triblock polymer for application of nanosensores”**, Lorena Feitoza Aragão Domingos, Maria Andrade Gomes, Antônio Carlos Brandão-Silva, Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar, Zélia Soares Macedo, Online, Brasil, 2020.
Como coautora:
- 20th International Conference on Defects in Insulating Materials, **“Study of synthesis parameters in the structural and microstructural properties of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical route”**, Naiara Silva dos Santos, Lorena Feitoza Aragão Domingos, Maria Andrade Gomes, Zélia Soares Macedo, Mário Ernesto Giroldo Valerio, Online, Brasil, 2020.

Regional

- XXXIV Encontro De Físicos Do Norte E Nordeste, **“Estudo dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais e microestruturais de nanopartículas de ZnO via rota sonoquímica”**, Naiara Silva dos Santos, Lorena Feitoza Aragão Domingos, Maria Andrade Gomes, Zélia Soares Macedo, Mário Ernesto Giroldo Valerio, AL, Brasil, 2019.
- XXXV Encontro De Físicos Do Norte E Nordeste, **“Desenvolvimento de nanocompósitos para sensores luminescentes produção, caracterização e**

aplicação”, Lorena Feitoza Aragão Domingos, Maria Andrade Gomes, Antônio Carlos Brandão-Silva, Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar, Zélia Soares Macedo, Online, Brasil, 2021.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I Introdução e objetivos	21
1. Introdução.....	22
1.1 Considerações iniciais.....	22
1.2 Objetivos	24
1.2.1 Objetivo Geral	24
1.2.2 Objetivos Específicos.....	24
1.3 Organização do texto	24
CAPÍTULO II Revisão Bibliográfica.....	26
2. Revisão Bibliográfica	27
2.1 Nanomateriais	27
2.2 Materiais luminescentes.....	29
2.3 Nanossensores ópticos de temperatura	31
2.3.1 Método da Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF).....	34
2.4 Métodos de síntese de nanopartículas.....	35
2.4.1 Método sol-gel modificado utilizando matéria orgânica natural (MON)	36
2.5 Encapsulamento de nanopartículas	37
2.5.1 Técnica de Transição de Fase Induzida por Temperatura.....	39
2.6 Óxido de ítrio	42
2.7 Princípios Físicos das Técnicas Experimentais de Caracterização.....	44
2.7.1 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)	44
2.7.2 Difratomia de raios X (DRX).....	44
2.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
2.7.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	45
2.7.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	46
2.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
2.7.7 Absorção óptica (AO)	47

2.7.8 Fluorescência em Função da Temperatura.....	47
CAPÍTULO III Metodologia.....	48
3. Metodologia.....	49
3.1 Síntese do material.....	49
3.1.1 Produção dos pós.....	49
3.1.2 Encapsulamento das nanopartículas de $Y_2O_3:Nd$	51
3.2 Técnicas experimentais.....	53
3.2.1 Difratometria de raios X (DRX).....	53
3.2.2 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)	53
3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
3.2.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	54
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	54
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.2.7 Absorção óptica (AO)	55
3.2.8 Fluorescência em Função da Temperatura.....	55
CAPÍTULO IV Resultados e Discussões	57
4. Resultados e Discussões	58
4.1 Produção dos pós de $Y_2O_3:Nd$	58
4.1.1 Caracterização estrutural e microestrutural.....	58
4.1.2 Caracterização óptica	65
4.2 Efeito do encapsulamento e desempenho das nanopartículas como nanossensores ópticos de temperatura	66
4.2.1 Caracterização da performance das nanopartículas não encapsuladas como sensor óptico.....	71
4.2.2 Caracterização da performance das nanopartículas encapsuladas como sensor óptico	76
CAPÍTULO V Conclusões	82
5. Conclusões.....	83

CAPÍTULO VI Perspectivas de trabalho futuro.....	84
6. Perspectivas de trabalho futuro.....	85
CAPÍTULO VII Referência Bibliográfica	86
7. Referência Bibliográfica.....	87

CAPÍTULO I

Introdução e objetivos

1. Introdução

1.1 Considerações iniciais

O advento da nanotecnologia revolucionou diferentes áreas do conhecimento, seja científico, tecnológico ou industrial. Cientistas de diversas áreas começaram a aderir a esse campo e com isso houve um aumento súbito de novas ideias e oportunidades, o que proporcionou o aprimoramento e o desenvolvimento de novos materiais com características excepcionais, que somente são observadas em dimensões nanométricas. Neste sentido, métodos de produção de materiais com essas dimensões de modo controlado têm crescido desde 1959 (MAYRINCK *et al.*, 2014).

De maneira especial, há um interesse crescente dos pesquisadores para o desenvolvimento de materiais nanoparticulados visando aplicações como marcadores químicos, biológicos, agentes de contraste e biossensores ópticos. Essas aplicações, na maioria das vezes, utilizam corantes orgânicos como *Chloro Fluoro Pyrimidine* (Cloro fluoro pirimidina), *Dichloroquinoxaline* (Dicloroquinoxalina), *Bis- Amino Nicotinic Triazine* (Triazina bis-aminonicotínico). Esses compostos, porém, sofrem de rápida degradação por luz, o que permite apenas curtos períodos de observação, e seu uso em tecidos biológicos também é restrito devido à baixa diversidade de cores de emissão, deslocamento Stokes muito pequeno e banda de emissão muito larga, levando a efeitos de supressão do sinal luminescente por auto absorção do corante. Além disso, os corantes orgânicos são altamente tóxicos (HARRISON; VALAVANIS, 2000).

Compostos nanoestruturados de óxidos metálicos binários vêm recebendo grande destaque no desenvolvimento de sensores nanoestruturados para aplicações biológicas. O interesse é proveniente das propriedades que esses compostos apresentam, como alta fotoestabilidade, composição livre de metais pesados, luminescência em uma grande faixa do espectro visível e excitação a baixas energias (KOLESNIKOV *et al.*, 2016).

O óxido de ítrio (Y_2O_3), conhecido como ítria, é um material que atrai muito a atenção dos grupos de pesquisas devido às suas propriedades físicas e químicas. A ítria é largamente estudada em termos de propriedades ópticas. Apesar de não apresentar luminescência intrínseca, ele é considerado uma das melhores matrizes hospedeiras de íons lantanídeos, pois apresenta estrutura cristalina semelhante à dos óxidos lantanídeos e o raio iônico do Y é

semelhante ao raio iônicos dos terras raras (ZHOU *et al.*, 2017). Esses nanocristais dopados com íons terras raras vêm sendo amplamente empregados para o desenvolvimento de sensores ópticos de temperatura em nanoescala. Esses sensores estão relacionados com as variações das propriedades luminescentes dos íons terras raras inseridos em hospedeiros sólidos, quando estes são submetidos a diferentes temperaturas (DEL ROSAL *et al.*, 2017), (LOJPUR; NIKOLIĆ; DRAMIĆANIN, 2014), (JOSHI; DWIVEDI; RAI, 2014). Em particular, os íons de neodímio (Nd) são interessantes para esta aplicação devido ao fato deste íon operar (espectros de excitação e emissão) dentro da conhecida primeira janela biológica (700–980 nm). E nessa faixa espectral os principais constituintes do tecido, como a água e hemoglobina, são transparentes. Essa singularidade impede o superaquecimento dos tecidos e aumenta a profundidade de penetração da luz.

Para que possam ser aplicados em meio biológico, os nanossensores fluorescentes devem atender alguns pré-requisitos, como por exemplo, possuir uma elevada intensidade de emissão com baixa potência de excitação para evitar danos ao tecido biológico, apresentar baixa toxicidade, devem ter tamanho adequado para que as células possam absorver as partículas (até 10 μm), devem operar com excitação e emissão dentro das janelas biológicas e proporcionar uma luminescência dependente da temperatura dentro da faixa fisiológica de temperatura (15 a 45 °C) (BAZYLIŃSKA *et al.*, 2016), (HEMMER *et al.*, 2016), (WANG *et al.*, 2022), (XU *et al.*, 2020), (ZHOU *et al.*, 2020). Além disso, a nanopartícula ideal deve ser estável, fácil de funcionalizar e de dispersar em uma variedade de meios biológicos, não deve ser afetada por variações de polaridade, força iônica, pH, deve possuir alta seletividade ao alvo e tempo de circulação suficientemente grandes no organismo. Por conta disso, elas devem ser encapsuladas em um material inerte, geralmente um polímero micelar com características biocompatíveis.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é produzir e caracterizar nanopartículas de óxido de ítrio (Y_2O_3) dopadas com íons neodímio (Nd^{3+}) por meio de uma rota de síntese alternativa que utiliza a matéria orgânica natural (MON) presente na água de rio. Além disso, buscou-se desenvolver uma metodologia de encapsulamento das nanopartículas utilizando polímero tribloco para aplicação como nanotermômetro.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

1. Sintetizar o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ pelo método sol-gel com diferentes temperaturas de calcinação;
2. Avaliar o efeito da temperatura de calcinação na cristalização do material e a consequência disso nas propriedades ópticas do termo-sensor;
3. Avaliar a estabilidade das suspensões coloidais produzidas;
4. Avaliar a influência do encapsulamento nas propriedades ópticas, estruturais e morfológicas das nanopartículas através de medidas de fluorescência em função da temperatura e espalhamento dinâmico de luz (DLS).

1.3 Organização do texto

O texto foi dividido em sete capítulos. No presente capítulo, capítulo 1, é feita uma introdução sobre o tema abordado na dissertação e apresenta os objetivos do trabalho.

No capítulo 2 será apresentado uma breve descrição de toda a base teórica utilizada na execução do trabalho, bem como um breve comentário sobre a respeito do material a ser estudado, rota de síntese utilizada e sobre o encapsulamento.

No capítulo 3 serão apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados, a exemplo de como foram produzidas as amostras e sua preparação para análises, tais como o espalhamento dinâmico de luz , bem como essas análises foram feitas.

O capítulo 4, intitulado de Resultados e Discussões, são apresentados os resultados da etapa de produção das amostras e as análises referentes à caracterização estrutural e óptica do material.

No capítulo 5 será abordado as conclusões a respeito dos resultados obtidos.

O capítulo 6 apresenta sugestões para trabalhos futuros dentro da linha de pesquisa.

No capítulo 7 será apresentado uma lista com todas as referências bibliográficas utilizadas ao longo do texto.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Nanomateriais

A nanociência é o estudo e o conhecimento das técnicas para a produção de nanopartículas e a nanotecnologia consiste na aplicação desses conhecimentos para a produção de novos materiais em escala industrial. O prefixo “nano” está relacionado a uma escala de medida em que um nanômetro representa um bilionésimo do metro ou um milionésimo do milímetro (RITA *et al.*, 2014). Nanomateriais podem ser compreendidos como materiais em que pelo menos uma de suas três dimensões cartesianas está abaixo de 100 nm. Se uma das três dimensões é reduzida a nanoescala, é obtida uma estrutura conhecida como poço quântico. No caso de duas dimensões, temos um fio quântico, e no caso mais extremo, onde há a redução das três dimensões, temos um ponto quântico (HARRISON; VALAVANIS, 2000).

Estruturas na nanoescala apresentam propriedades funcionais únicas que não são encontradas na escala macro, as quais podem estar associadas à manifestação do efeito quântico devido à diminuição do tamanho. Quando em dimensões macroscópica (*bulk*), os materiais cristalinos possuem propriedades físicas e químicas determinadas principalmente pelos átomos que compõem a região interna do cristal. Assim, no estado *bulk*, qualquer variação nas dimensões do cristal não interfere nas suas propriedades (CORREIA, 2008). Em contrapartida, uma vez que os materiais atingem a escala nanométrica, ocorre o confinamento de elétrons em seu interior, onde os elétrons passam a ter um movimento limitado, tornando suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas mais acentuadas. Neste contexto, a dimensionalidade refere-se ao número de graus de liberdade no momento do elétron; de fato, no fio quântico, o portador está confinado em duas direções e livre em uma; já no poço, os graus de liberdade são dois e o confinamento ocorre em uma direção. No ponto quântico, o portador está confinado em todas as direções, reduzindo o grau de liberdade do sistema para zero dimensões (HARRISON; VALAVANIS, 2000).

Por outro lado, o aumento da área superficial em relação ao volume do material traz consigo um aumento da quantidade de moléculas/átomos contidos em sua superfície, tornando, deste modo, os efeitos de superfície mais evidentes, visto que há uma parcela maior de átomos nesta região. Então, estes átomos estarão mais propícios a interagir e participar de processos físico-químicos distintos, conferindo-lhes características específicas para

determinada aplicação. Um fato bastante conhecido na comunidade científica é que as modificações estruturais e energéticas sofridas por um material em escala nanométrica, as quais irão acarretar no aprimoramento ou no surgimento de novas propriedades, estão intimamente relacionadas à forma como esses materiais são preparados. A literatura apresenta vários exemplos de propriedades modificadas pelo tamanho das partículas, como ópticas, magnéticas, físicas (ponto de fusão, calor específico) e químicas, dentre outras (WELLER, 1993), (ALIVISATOS, 1996).

Por exemplo, as nanopartículas magnéticas apresentam propriedades magnéticas fortemente dependentes da dimensionalidade, além de fatores intrínsecos. Nessas partículas a direção de magnetização pode variar com a excitação térmica e neste caso, elas podem apresentar um comportamento superparamagnético, característico da escala nanométrica (DIEGUES; *et al.*, 2018). Propriedades catalíticas de nanopartículas de metais de transição apresentaram um aumento em sua eficiência catalítica com a diminuição do tamanho (CARREÑO *et al.*, 2002). As nanopartículas de ouro (AuNPs) têm sido amplamente exploradas devido às propriedades que possuem com tamanho reduzido. Estudos recentes direcionam potenciais aplicações das AuNPs na área biomédica, sendo promissora em estratégias como uso de não-invasivos, dessa forma atuando sem o rompimento cirúrgico da pele e tecidos para o diagnóstico e tratamento do câncer (RIBEIRO DE BARROS *et al.*, 2016).

Ainda no contexto das propriedades e aplicações, algumas propriedades dos nanomateriais estão sendo exploradas industrialmente a partir da fabricação de novos cosméticos, medicamentos, tintas, catalisadores, revestimentos e tecidos. Seus alcances vão desde o desenvolvimento de um simples vidro à prova de arranhões até sistemas precisos de carregamento e liberação de fármacos. Na medicina, nanopartículas podem ser utilizadas para desenvolver sensores para aquisição de imagens *in vivo* e *in vitro*. Este é o campo das ciências biomédicas e da biofísica que está em constante avanço, visto que diversos tipos de técnicas por imagens permitem desde a imagem anatômica de órgãos ou do corpo inteiro, como a ressonância magnética ou tomografia computadorizada, até imagens moleculares específicas com resolução sub-celular (SCARFE *et al.*, 2017), (LIU *et al.*, 2009). Técnicas baseadas em microscopia de fluorescência (imunoensaios, imunossensores, rastreamento celular, entre outros) estão entre as mais utilizadas na detecção, quantificação e rastreamento de proteínas ou biomoléculas relacionadas a patologias de células por vírus. Do mesmo modo, o

desenvolvimento de novas tecnologias para detecção de sinais biológicos extremamente sutis e quantificação de proteínas em baixíssimas concentrações possui impacto direto no diagnóstico e tratamento precoce do câncer (MEDINTZ *et al.*, 2004), (YUAN; WANG, 2006), (BARAT *et al.*, 2009).

2.2 Materiais luminescentes

Luminescência é o fenômeno pelo qual os corpos emitem, em condições específicas e sob diferentes causas de excitação, radiações luminosas. Esta radiação emitida está compreendida em uma faixa do espectro eletromagnético que engloba a faixa do ultravioleta ao infravermelho (IR). Existe uma classificação da luminescência que leva em conta a energia utilizada para excitar os elétrons. Quando a excitação é feita com feixe de fótons na região do UV ou visível, o processo é chamado de fotoluminescência (MURTHY; VIRK, 2014).

O processo de fotoluminescência em semicondutores e isolantes está representado na Figura 1, a qual ilustra a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), que são separadas pelo *band gap* (zona proibida) do material, que é a diferença de energia entre a BV e a BC. Materiais cristalinos sem defeitos pontuais não apresentam níveis de energia permitidos dentro do *band gap* para que os elétrons possam ocupar. Entretanto, em materiais com defeitos intrínsecos (como vacâncias e átomos intersticiais) ou extrínsecos (dopantes inseridos na matriz do material) há a possibilidade de serem criados níveis de energia na banda proibida, os quais são chamados de armadilhas (FREJ, 2010).

Quando há absorção de um fóton com energia $h\nu_{\text{exc}}$ maior ou igual à energia de *gap* do material E_g , o elétron sairá do estado fundamental da banda de valência para um estado excitado na banda de condução e, com isso, um par elétron-buraco é criado, sendo que o elétron e o buraco são excitados para estados de energias mais altos na banda de condução e na banda de valência, respectivamente. O tempo de permanência deles nos estados mais altos das bandas é muito pequeno, em torno de 10^{-13} s. O processo de relaxação acontecerá por meio de emissão de fônons: os elétrons irão para o fundo da banda de condução e os buracos para o topo da banda de valência. Após isso, o par elétron-buraco pode recombinar-se de forma radiativa com emissão de fótons, caracterizando, assim, o processo de luminescência, ou de forma não-radiativa, perdendo energia na forma de agitação térmica ou vibrações na rede ou transferindo energia para impurezas ou dopantes, que formam níveis adicionais na banda proibida (G. BLASSE, 1994), (GAFT; REISFELD; PANCZER, 2015).

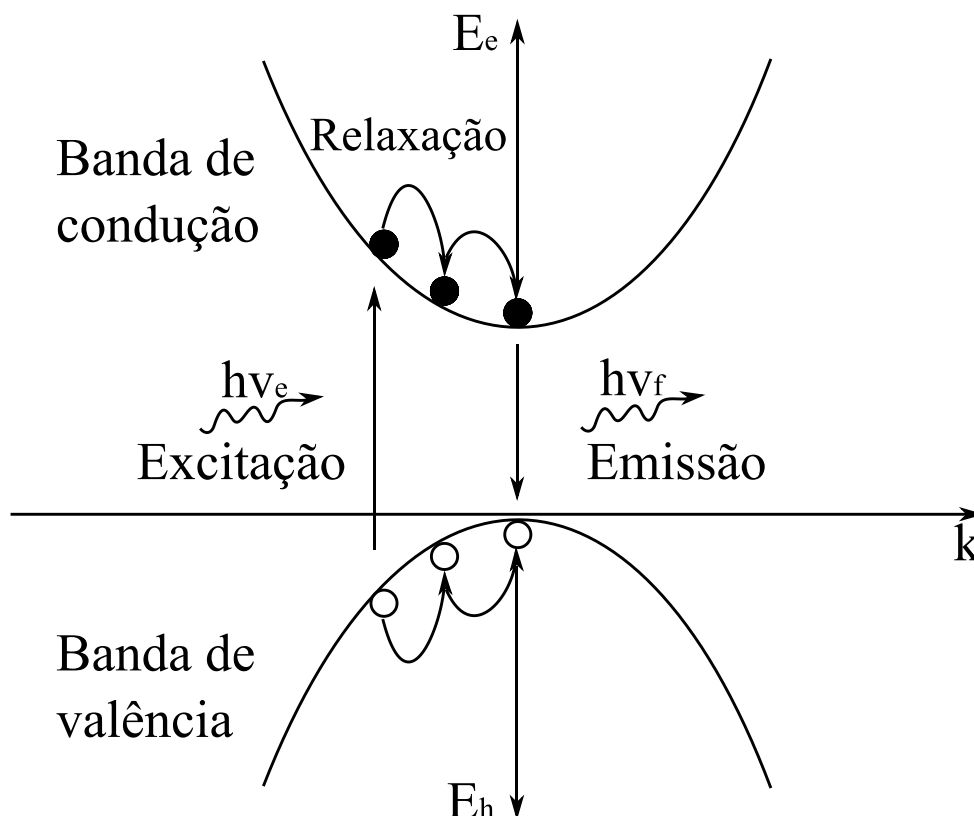


Figura 1: Esquema ilustrativo do processo de fotoluminescência. (Fonte adaptada: (FOX, 1997)).

Os materiais fotoluminescentes são frequentemente chamados de fósforos ou luminóforos. Os requisitos para um luminóforo eficiente são: absorção eficiente de luz em uma região espectral adequada; estabilidade química do estado eletrônico excitado populado depois da absorção de luz; alta eficiência de conversão para o estado excitado luminescente; tempo de vida longo da luminescência do estado excitado.

O desenvolvimento de materiais luminescentes, que sejam atóxicos e biocompatíveis para aplicação em marcação biológica, visualização de células em biologia celular e imunoenaios ultrassensíveis tem sido um desafio. As aplicações dos fósforos de terras raras são inúmeras e têm alcançado uma posição importante na ciência dos materiais. Na biologia e na medicina, os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido a suas propriedades excepcionais, principalmente as espectroscópicas e magnéticas que tem características ímpares. As vantagens em utilizá-los como marcadores luminescentes para detecção de espécies biológicas são inúmeras, podendo-se listar: existência de níveis de emissão termicamente acoplados, alto rendimento de luminescência, linhas de excitação e emissão nítidas, disponibilidade para obtenção de luminescência tanto por conversão

descendente e como ascendente de energia (*downconversion* e *upconversion*) (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018), (SOBRAL *et al.*, 2015).

Além disso, vem despertando grande interesse entre os pesquisadores nos campos da biomedicina, nanotecnologia e fotônica os sensores ópticos de temperatura que utilizam as técnicas de fluorescência e íons trivalentes de lantanídeos em matrizes inorgânicas. Os principais parâmetros espectrais observados nessa técnica de sensoriamento óptico são: deslocamento espectral, formato da banda de emissão, largura da banda, polarização e a razão da intensidade de fluorescência.

2.3 Nanossensores ópticos de temperatura

A partir da nanociência, estão sendo desenvolvidos métodos de detecção de patógenos de alta sensibilidade capazes de fornecer respostas da análise em tempo real, tais como sensores ópticos, que podem responder às mudanças ambientais (como temperatura ou umidade de armazenamento) (BRITES *et al.*, 2012). O principal objetivo do sensor óptico de temperatura é medir a temperatura de um objeto utilizando algum parâmetro (padrão de interferência, índice de refração, tempo de vida, intensidade de luminescência) (BENAYAS *et al.*, 2015). Para isso, técnicas como espalhamento Raman (AMIRA; BOUYAHI; EZZEDINE, 2015), interferometria (DING *et al.*, 2015), pirometria (MARCHINI *et al.*, 2013) e métodos que utilizam fluorescência são utilizadas em sensoriamento óptico.

Nanopartículas fluorescentes cujo formato da banda de emissão, posição do pico, intensidade ou tempo de vida são afetados pela temperatura do meio vem sendo cada vez mais estudadas visando aplicação como nanossensores ópticos de temperatura intracelular, uma vez que eventos celulares são marcados por mudanças na temperatura. Portanto, a habilidade de inferir a temperatura de uma única célula viva, especialmente a de células cancerígenas, pode ter repercussões importantes que conduzem a novas compreensões sobre a patologia e fisiologia, contribuindo assim para novos tratamentos e diagnósticos.

Os nanossensores ópticos apresentam algumas características promissoras, tais como alta sensibilidade à medição, biocompatibilidade, menor tempo de resposta, maior robustez aos fatores do ambiente, baixo nível de ruído, ampla faixa de trabalho, permitem medições em sistemas extremamente pequenos (CAMERON, 2012). Por isso, os nanotermômetros ou termômetros luminescentes vêm despertando grande interesse entre os pesquisadores. Como

as propriedades fotoluminescentes dos materiais estão diretamente relacionadas com a variação de temperatura, os termômetros luminescentes funcionam de várias formas, uma delas é explorando a variação da intensidade de emissão com a mudança de temperatura.

Rocha e colaboradores (2013) relataram que nanopartículas com núcleo/casca de LaF_3 dopadas com Nd^{3+} possuem um bom desempenho para serem utilizadas em sondas ópticas de subtecido. Eles apresentaram o brilho da luminescência em profundidades diferentes no tecido humano. Para isso, foi realizado um experimento de aquecimento mediado por plasma de feixe único para fornecer o controle óptico sobre a temperatura do subtecido. Neste experimento, nanobastões de ouro foram usados como nanoaquecedores enquanto a leitura térmica foi realizada pelas nanopartículas $\text{LaF}_3:\text{Nd}^{3+}$.

De acordo com Benayas e colaboradores (2015), nanopartículas $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}^{3+}$ possuem potencial para serem utilizadas em uma variedade de sistemas, incluindo microeletrônica integrada, dispositivos optofluídicos e experimentos em subtecidos, uma vez que, sob excitação a 808 nm, foi apresentada uma intensidade relativa dos picos em torno de 940 nm, que corresponde à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, e é considerada dependente da temperatura, permitindo assim observar a resposta por meio da nanotermometria luminescente.

De acordo com Ximendes e colaboradores (2016), o desenvolvimento de nanopartículas de núcleo/casca luminescentes dopadas com terras raras inaugurou a era do biossensores térmicos de fluorescência. Eles apresentaram que nanopartículas dopadas com Nd^{3+} e Yb^{3+} possuem grande potencial como sondas térmicas subcutâneas. Essas nanosondas de temperatura operam na janela de transparência infravermelha de tecidos biológicos, permitindo assim a detecção de temperatura de tecidos profundosb. Este potencial foi demonstrado a partir de relaxamento térmico subcutâneo através das nanopartículas de núcleo/casca.

Kolesnikov e colaboradores (2018) relataram que as nanopartículas de Y_2O_3 dopadas com neodímio produzidas através do método de espuma de Pechini exibem bom potencial para detecção térmica de luminescência na primeira e na segunda janela biológica. Esse potencial foi observado a partir das mudanças relativas nas intensidades das diferentes faixas de emissão correspondentes aos subníveis Stark ou níveis excitados. Eles realizaram medidas em peito de frango para analisar o sensoriamento em tecidos e observou sinal de luminescência na faixa espectral da segunda janela biológica em tecidos de 3 mm.

Zheng e colaboradores (2020) apresentaram o potencial de conversão ascendente (*upconversion*) do fósforo $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ para ser utilizado como um sensor óptico de temperatura. As propriedades da luminescência do material sintetizado na escala de microns apresentaram dependência fortemente com temperatura. Para este tipo de observação foi utilizado um método de sensoriamento que está baseado na razão de intensidade da banda do Er^{3+} analisando os subníveis Stark $^2\text{H}_{11/2(1)}/^4\text{S}_{3/2(1)}$.

De acordo com Stopikowska e colaboradores (2020), as partículas de YF_3 produzidas através da rota hidrotermal tratadas a 300 °C por 4 h apresentaram grande potencial para serem utilizadas em nanotermômetros. O material apresentou luminescência de conversão ascendente (*upconversion*) na faixa do espectro do visível a olho nu. Utilizaram o método da razão de intensidade de banda do $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{F}_{7/2}$ $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ do $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, que estão localizadas dentro da faixa espectral do infravermelho próximo da primeira janela biológica. Foi observado um sinal de luminescência muito alto. Tudo isso torna este material promissor para a produção de termômetros luminescentes.

De acordo com Silva e colaboradores (2021), as partículas submicrométricas de $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ dopadas com diferentes concentrações molar de íons de Er^{3+} e Yb^{3+} . Os estudos de conversão ascendente realizados na excitação em 980 e 1550 nm confirmaram um mecanismo de dois e três fótons, respectivamente. O comportamento de emissão dependeu da quantidade utilizada de Er^{3+} , e os materiais emitiram fótons nas regiões verde, vermelha e no infravermelho próximo. Em seguida, observou-se o comportamento de conversão ascendente dos materiais em função da temperatura. A espectroscopia mostrou que a emissão de intensidade integrada de níveis termicamente acoplados ($^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$) dependia linearmente da temperatura. As partículas obtidas neste trabalho apresentam potencial para serem sensibilizadores úteis para células solares, sistemas de bioimagem e dispositivos de termometria luminescente.

De acordo com Cruz e colaboradores (2022), nanopartículas de YF_3 produzidas através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas apresentam bom potencial para aplicações como termômetros luminescentes. O desempenho de detecção óptica foi analisado através da razão de intensidade de luminescência de subníveis Stark $^4\text{F}_{3/2}$ (R_1 e R_2).

2.3.1 Método da Razão de Intensidade de Fluorescência (RIF)

O método da razão de intensidade de fluorescência (RIF) foi o método utilizado para caracterizar as propriedades de sensor térmico óptico dos nanopós e das nanopartículas encapsuladas deste trabalho. O RIF é o método mais utilizado como parâmetro de sensoriamento devido a diversos erros de leitura que podem ser eliminados ao compararmos com os métodos que exploram o alargamento de banda ou deslocamento da linha, tais como problemas de flutuações das fontes de excitação e não homogeneidade dos centros fluorescentes nos locais de medição. Esta metodologia é fundamentada em utilizar a razão entre duas linhas de emissão do espectro fotoluminescente que aparecem ao medir dois diferentes níveis de energia acoplados termicamente. Para isso, os níveis devem apresentar uma diferença de energia menor que 2000 cm^{-1} para estar de acordo com a teoria de distribuição de população de Boltzmann. Assumindo que I_2 e I_1 são as intensidades de luminescência dos níveis de energia superior e inferior, respectivamente, e que ΔE é a diferença de energia entre eles, então o RIF pode ser definido como:

$$\text{RIF}(T) = \frac{I_2}{I_1} = \beta \exp(-\alpha/T), \quad (1)$$

onde α e β são constantes obtidas diretamente dos experimentos. Esses parâmetros são especificamente descritos como $\alpha = \Delta E/k_B$ e $\beta = \varphi_2/\varphi_1$, em que k_B é a constante de Boltzmann e φ_i é uma constante que depende das condições experimentais e das características da amostra. O desempenho do sensor é avaliado quantitativamente pela definição das sensibilidades absoluta e relativa. A sensibilidade absoluta (S_a) é definida a partir da mudança de RIF quando a temperatura muda 1 K, a unidade é K^{-1} . S_a está apresentada na equação 2. A sensibilidade relativa (S_r) é definida como a porcentagem da mudança na RIF em relação a si mesma quando a temperatura muda em 1 K, e a unidade é $\% \text{ K}^{-1}$. S_r está apresentada na equação 3 (WANG *et al.*, 2021).

$$S_a = \frac{\partial(\text{RIF})}{\partial T} = \text{RIF} \frac{\alpha}{T^2}, \quad (2)$$

e

$$S_r = \frac{Sa}{RIF}. \quad (3)$$

Neste método, a sensibilidade relativa, S_r , é o parâmetro comparativo mais universal entre sensores do mesmo tipo, ou que exploram diferentes abordagens. Depende apenas do *gap* de temperatura e energia entre os níveis excitados, sempre que um par de níveis termicamente acoplados for empregado e não houver sobreposição significativa entre suas bandas de emissão (BRANDÃO-SILVA *et al.*, 2018).

2.4 Métodos de síntese de nanopartículas

As propriedades únicas dos nanomateriais dependem de sua composição, sua forma e seu tamanho, sendo que forma e tamanho dependem do processo de preparação adotado. Existem diversas rotas de síntese para obtenção de nanomateriais na literatura, e podemos dividi-las em dois grupos: *top-down* e *bottom-up*.

Nos processos *top-down* de produção as nanopartículas são obtidas através do desgaste físico de material macroscópico. Contudo, nos métodos de *bottom-up* as nanopartículas crescem a partir de precursores atômicos que se agregam para formar *clusters* e, subsequentemente, partículas (FERREIRA; RANGEL, 2009).

A técnica *bottom-up* desempenha um papel importante na fabricação e processamento de nanoestruturas e nanomateriais. Há várias razões para isso, uma delas é a obtenção de nanoestruturas com menos defeitos, composição química mais homogênea e melhor ordenação a curto e longo alcance (LUIS; MONCAYO, 2016). No entanto, alguns exemplos de processos *bottom-up* como as rotas hidrotermal, Pechini, co-precipitação e sol-gel convencional, podem apresentar algumas desvantagens como longo tempo de síntese, utilização de agentes nocivos ao meio ambiente (alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos), demanda de altas temperaturas para a cristalização do material (SANTOS, 2016), (AIROLDI; DE FARIAS, 2004), (RODOLFO HANZL, 2009). Com isso, tem se buscado atualmente desenvolver rotas menos poluentes, no sentido de se utilizar reagentes menos nocivos a quem os esteja manipulando e também ao meio ambiente, tendo em vista que todo processo de produção de materiais gera subprodutos que vão precisar ser descartados durante a síntese.

A fim de desenvolver métodos de síntese que utilizem uma abordagem ambientalmente amigável, diversos tipos de estruturas biológicas vêm sendo empregadas na síntese de materiais tendo como base a rota sol-gel. Algumas delas utilizam como alternativa aos alcóxidos do método sol-gel convencional, por exemplo, matéria orgânica natural, água de coco, gelatina comestível, extrato de plantas, dentre outras (BENARIE, 1988), (GHABBOUR; DAVIES, 2017). A grande vantagem de utilizar esses solventes precursores é a capacidade que eles apresentam em ancorar os íons metálicos (REZENDE, *et. al*, 2012; MONTES, *et. al*, 2013).

2.4.1 Método sol-gel modificado utilizando matéria orgânica natural (MON)

A rota sol-gel refere-se a qualquer rota de síntese de materiais onde, num determinado momento, ocorre uma transição do sistema sol (dispersão coloidal) para um sistema gel (agregação), por meio das reações de hidrólise e condensação, para uma posterior densificação do material obtido. Nas reações de hidrólise e condensação, as partículas sólidas formam uma nova fase (gel), na qual um sólido macromolecular está imerso em uma fase líquida. Após isso, segue-se para a etapa de pré-calcinação do gel, em que a fase líquida é removida dos poros. Quando a fase líquida é removida por meio de secagem à pressão atmosférica, o gel úmido converte-se em um xerogel e, quando a fase líquida é removida acima de uma pressão crítica, converte-se em um aerogel. Após o xerogel ser densificado, o produto final é formado. (BRINKER; SCHERER, 1990), (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

A rota sol-gel usando água de rio se baseia na capacidade de complexação de matéria orgânica natural para ancorar os íons metálicos precursores. O método de síntese do sol-gel modificado está descrito na Figura 2. A matéria orgânica natural (MON) pode ser definida como matéria orgânica presente nos reservatórios ou ecossistemas naturais, sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica. Ela é constituída por uma mistura complexa de compostos orgânicos derivados das reações de síntese de microrganismos durante a decomposição de animais e plantas (CUNHA; ROMÃO; MACEDO, 2014). A maior parte da matéria orgânica presente em rios e lagos é substâncias húmicas, cuja composição inclui grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos e carbonilos, com altas concentrações de grupos funcionais de oxigênio, reconhecidamente agentes complexantes naturais (BUFFLE *et al.*, 1990). Essas substâncias são transportadas para a água por processo de lixiviação e/ou erosão. Entretanto, elas podem também ser formadas diretamente no meio

aquático por processos microbiológicos, pela decomposição de resíduos de plantas e animais. As vantagens desta metodologia é a larga disponibilidade da matéria orgânica, baixa concentração de impurezas minerais e similaridade entre a matéria orgânica natural de diferentes regiões do planeta, permitindo assim a reprodutibilidade da rota. Além disso, a utilização da água rica em matéria orgânica na fabricação de nanomateriais promove uma simbiose industrial, no sentido de que pode auxiliar na remoção de substâncias orgânicas contaminantes dos reservatórios de água utilizados para abastecer a população.

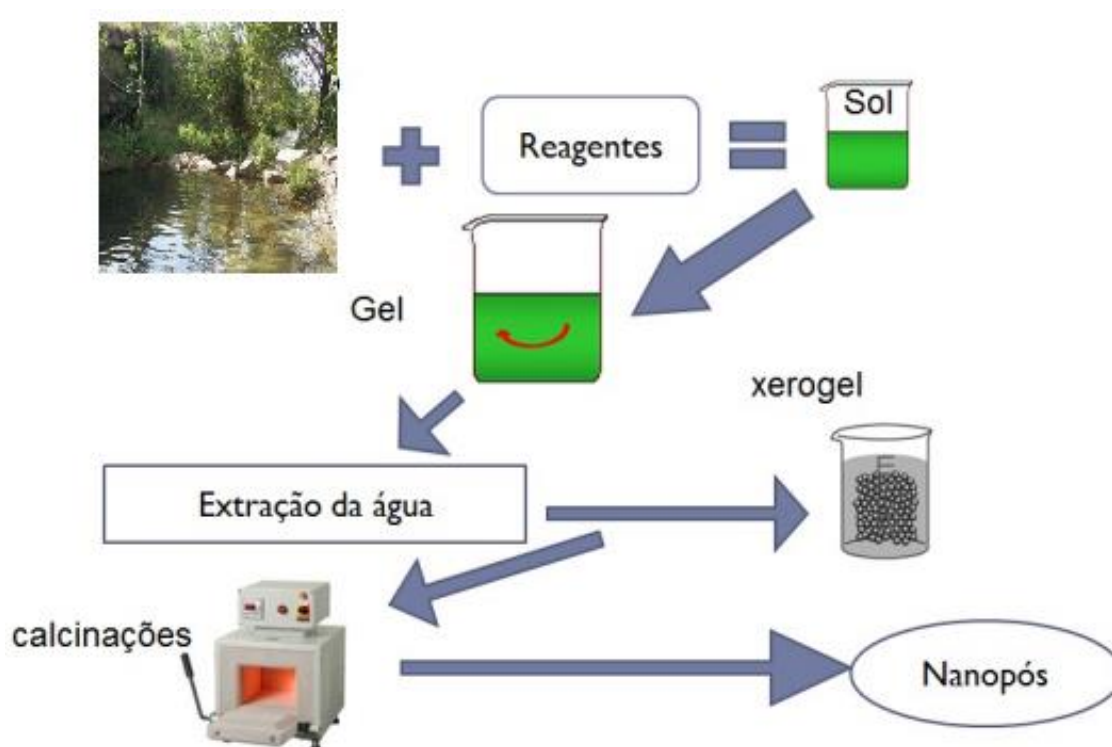


Figura 2: Etapas de uma rota sol-gel. (Fonte:(GOMES, 2013)).

2.5 Encapsulamento de nanopartículas

Marcadores fluorescentes, tais como fósforos orgânicos, compostos de coordenação de íons lantanídeos e proteínas recombinantes fluorescentes, são muito utilizados para as técnicas de bioimageamento (WANG *et al.*, 2006). Para o uso bem-sucedido destes materiais para fins biomédicos, em particular, em um organismo vivo, seus coloides devem ser estáveis em água sob condições fisiológicas (ou seja, mediante variações de pH, força iônica e temperatura) e sob as interações indesejáveis com proteínas do sangue e substâncias tóxicas. Um dos primeiros requisitos para que nanopartículas luminescentes possam ser utilizadas em ensaios biológicos é que elas possuam afinidade com solvente polar, ou seja, sejam solúveis em água

(Smith et al., 2008; Klimov, 2010). Para isso, faz-se uso, inicialmente, de estratégias de modificação de superfície para aumentar a polaridade das partículas, e após isso é realizado o encapsulamento das nanopartículas com, por exemplo, polímeros anfifílicos (Smith et al., 2008; Wu, 2006; Zhang, 2008).

Os fósforos orgânicos, como *Indocyanine Green* (Indocianina Verde), *Fluorescein* (Fluoresceína), *Rhodamine 6G* (Rodamina 6G), são comumente utilizados como marcadores moleculares para identificar compartimentos estruturais, moléculas ou organelas. Embora sejam amplamente utilizados na marcação de estruturas celulares, tecidos e organismos, algumas limitações deles devem ser levadas em consideração. Uma reação fotoquímica irreversível comum a eles é a fotodegradação, causada pela destruição fotoquímica do fósforo fazendo com que estes percam de modo irreversível sua fluorescência logo após terem sido excitadas ou após poucos minutos, dependendo da intensidade da fonte de excitação (ALIVISATOS, 2008). Desta forma, as amostras marcadas com tais corantes precisam ser mantidas em ambientes escuros e a seção de microscopia precisa ser realizada rapidamente, dificultando o monitoramento celular. Além da fotodegradação, há outras desvantagens como, por exemplo, a alta toxicidade e a morte celular por utilização de UV (ALIVISATOS, 2004).

Devido às desvantagens no uso de corantes orgânicos, várias pesquisas foram direcionadas para o desenvolvimento e reprodutibilidade da síntese de corantes inorgânicos. Os primeiros corantes inorgânicos que surgiram com potencial para a substituição dos fósforos orgânicos foram os pontos quânticos de semicondutores (PQs) como Sulfeto de Cádmio (CdS), Sulfeto de Zinco (ZnS), Seleneto de Zinco (ZnSe) (JAMIESON *et al.*, 2007). Os PQs podem emitir em diferentes comprimentos de onda substituindo mais de um marcador orgânico. No entanto, eles apresentam baixa eficiência quântica (relação entre absorção e emissão de luz). A principal razão para essa baixa eficiência vinha da presença de defeitos de superfície nos PQs.

Uma maneira de contornar esse problema é fazer um recobrimento, onde se tem formado uma camada ao redor de uma matriz. O processo do recobrimento ou da formação da "casca" é denominado passivação e as partículas resultantes apresentam uma estrutura física do tipo *core/shell* (núcleo/casca) (MICHALET; BENTOLILA; WEISS, 2008). Um exemplo de passivação é o ponto quântico de sulfeto de cádmio CdS/Cd(OH)₂ utilizado em aplicações biológicas (CHAVES, 2011). No intuito de aumentar a fluorescência destes sistemas, uma solução proposta desde o começo da década de 1990 é o revestimento dos PQs com sílica

(SiO₂), que confere à partícula uma estabilidade promissora para ser utilizada em meio biológico (WU *et al.*, 2003). Dessa forma, é observável que muitos métodos têm sido propostos para melhorar o desempenho de pontos quânticos em aplicações biomédicas por meio de modificação de superfície pertinente. Para tal objetivo, a camada externa, que ocorre após a modificação, deve preservar as propriedades físico-químicas e ópticas individuais dos PQs, bem como sua biocompatibilidade. Existem duas abordagens bem conhecidas para tornar os PQs biocompatíveis: o método de troca de ligantes, ou seja, o processo de substituição de ligantes hidrofóbicos nativos que é conhecida como cobertura de sílica, e a técnica de encapsulamento. Entretanto, a principal desvantagem no emprego de pontos quânticos semicondutores em células vivas é também a sua toxicidade. Os pontos quânticos convencionais são compostos de metais pesados, os mais utilizados são: cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, selênio. No entanto, muito pouco se sabe a respeito do destino final desses metais após administrados nos tecidos biológicos (SOUZA, 2019).

Uma forma promissora para evitar a toxicidade dos metais pesados é o desenvolvimento de materiais nanoparticulados não tóxicos, que visa alcançar uma série de propriedades desejáveis para sua aplicação em marcadores biológicos sem causar danos para o organismo. Para isso, pode-se associá-los a sistema de carreadores como nanopartículas lipídicas sólidas, lipossomas, complexos fosfolipídicos, entre outras (JAIN, 2005), (GUARINO; IAFISCO; SPRIANO, 2020). Tais sistemas encapsulantes são relatados na literatura como de grande auxílio para prolongar o tempo de circulação, melhorar a estabilidade durante o armazenamento e proteger o princípio ativo dos processos metabólicos, além de permitir a formação de sistemas aquosos facilmente dispersíveis em fluídos biológicos. Portanto, a escolha do método de encapsulação para uma aplicação específica depende de uma série de fatores, como, por exemplo, tamanho de partículas requerido, propriedades físicas e químicas do núcleo e da parede, aplicação do produto e escala de produção. Para atender estes requisitos, neste trabalho, nanopartículas de óxido de ítrio dopadas com neodímio, as quais possuem baixa toxicidade e bom desempenho para sensores ópticos, foram utilizadas como nanopartículas luminescentes.

2.5.1 Técnica de Transição de Fase Induzida por Temperatura

Na etapa inicial para a solubilização das nanopartículas, a modificação da superfície foi feita com ácido esteárico (GONSALVES *et al.*, 2016). Posteriormente, as nanopartículas modificadas foram encapsuladas com polímeros triblocos (Pluronic), que contém duas

moléculas de polioxietileno (POE) e uma molécula de polioxipropileno (POP), conforme mostrado na Figura 3. Os segmentos de POP hidrofóbicos compreendem um núcleo hidrofóbico como um microambiente para a incorporação de materiais hidrofóbicos. A coroa POE hidrofílica envolve o núcleo e impede a agregação, a adsorção de proteínas e o reconhecimento pelo sistema retículo endotelial (SRE). As soluções aquosas de Pluronic são atóxicas e estáveis, por isso são adequadas para a utilização em produtos injetáveis (ZHANG; AL-RUBAI; THOMAS, 1992), (DESNOYER; MCHUGH, 2003), (CHANDAROY; SEN; HUI, 2001).

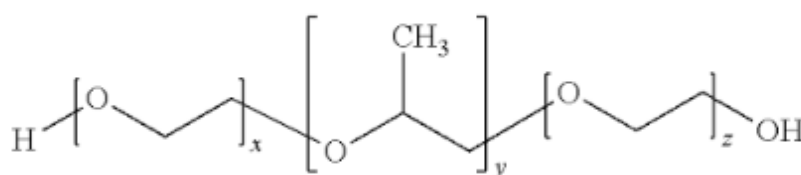


Figura 3: Fórmula geral dos Pluronic's representada por $POE_x-POP_y-POE_z$. (Fonte: (GAUCHER; MARCHESSAULT; LEROUX, 2010)).

A técnica de transição de fase induzida por temperatura para encapsular as nanopartículas luminescentes é uma técnica usualmente empregada no transporte de fármacos. Devido às vantagens observada como ser uma técnica de baixo custo e ser um processo rápido, comparado a técnica de Extrusão de *Hot Melt*, ela foi adaptada neste trabalho, onde o fármaco foi substituído pelas nanopartículas de ítria e as quantidades de cada componente também foi alterada.

Esta técnica utiliza como precursores o Pluronic F-68, que é um polímero tribloco anfifílico formado por óxido de poli etileno, de poli propileno e de poli etileno, o polietileno glicol (PEG) e o fármaco, que no trabalho original foi usado o Paclitaxel (SANG *et al.*, 2010). Sang e colaboradores (2010) relataram que o Pluronic F-68 apresentou capacidade aprimorada de direcionamento de tumores, melhor solubilidade de medicamentos hidrofóbicos, biodistribuição in vivo prolongada e biocompatibilidade. Além disso, observou-se que as nanopartículas poliméricas mostraram ter um tempo de circulação maior no corpo e apresentaram capacidade de reduzir a resistência a múltiplos medicamentos em tumores por meio da internalização do medicamento. E por fim, apresentaram a capacidade do polímero de se acumular em tumores devido ao aumento da permeabilidade e efeito de retenção. Por

conta disso, neste trabalho utilizou o este polímero. Vale ressaltar que não há relatos na literatura de encapsulamento de partículas inorgânicas utilizando este polímero através da técnica de transição de fase induzida .

O PEG, além de agir como solubilizante, contribui para que os polímeros possuam a sua característica hidrofóbica aumentada, reduzindo assim a adsorção superficial e a captação pelo sistema do retículo endotelial. E quanto ao Plunoric, ele está ainda na fase sólida. De acordo com os autores (SANG *et al.*, 2010), na temperatura de transição de fase, a mistura polimérica (PEG e Pluronic F-68) é alterada para a fase líquida, e a agitação da mistura polimérica líquida forma emulsões compostas por PEG contendo o fármaco de estudo e Pluronic F-68 fundido. Neste momento, micelas poliméricas são formadas pela auto-organização espontânea de copolímeros em blocos anfifílicos. Os copolímeros em blocos anfifílicos são polímeros formados por uma sequência de monômeros de caráter hidrofóbico ligados covalentemente a uma sequência de monômeros de caráter hidrofílico. A fração hidrofóbica forma o núcleo micelar estabilizado pela fração hidrofílica como mostrado na Figura 4. Geralmente, estas estruturas possuem formato esférico e estrutura do tipo núcleo-coroa. Na escala nanométrica, o PEG contendo as nanopartículas luminescentes foi encapsulado pelo Plunoric F-68 por resfriamento a 0 °C para formar nanopartículas de Plunoric.

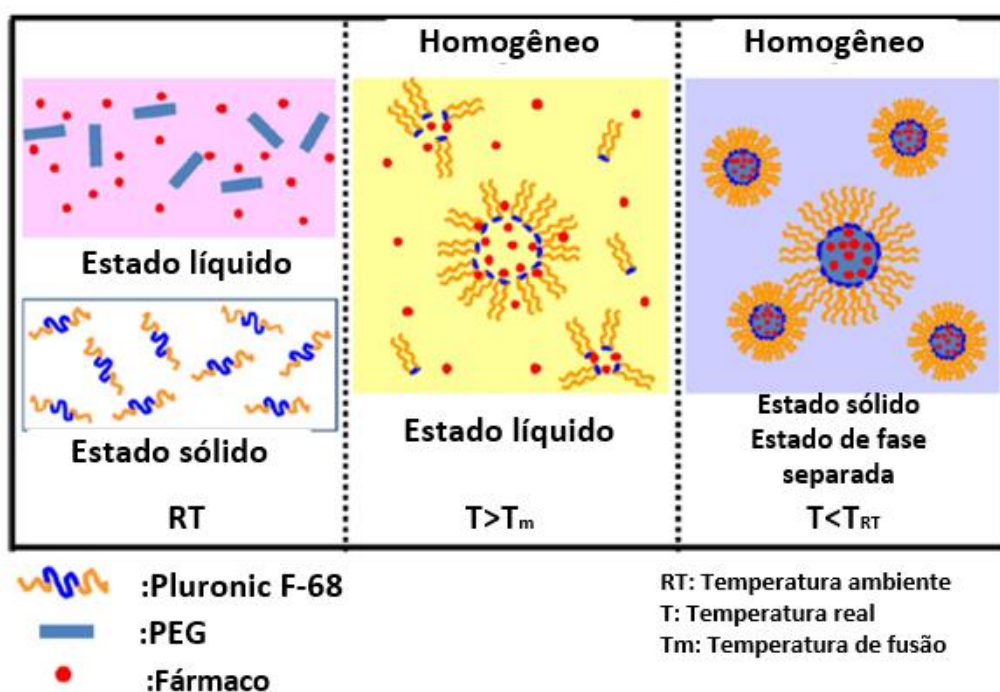


Figura 4: Imagem ilustrativa do processo de encapsulamento (Fonte adaptada: (SANG *et al.*, 2010)).

2.6 Óxido de ítrio

O óxido de ítrio, bem como outros materiais produzidos em escala nanométrica, tem apresentado grande interesse na comunidade científica devido a propriedades singulares que pode exibir. O óxido de ítrio (também conhecido como ítria - Y_2O_3) apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (bcc – do inglês: *body centered cubic*) com o Y^{3+} localizado no centro do cubo e seus oxigênios nos vértices, e pertence ao grupo espacial $\text{Ia}\bar{3}$, com parâmetros de rede $a = b = c = 10,6 \text{ \AA}$. As Figuras 5 e 6 esboçam a estrutura cristalina do óxido de ítrio, onde os pontos em esferas vermelhas ilustram os átomos de oxigênio e as verdes, os átomos de ítrio.

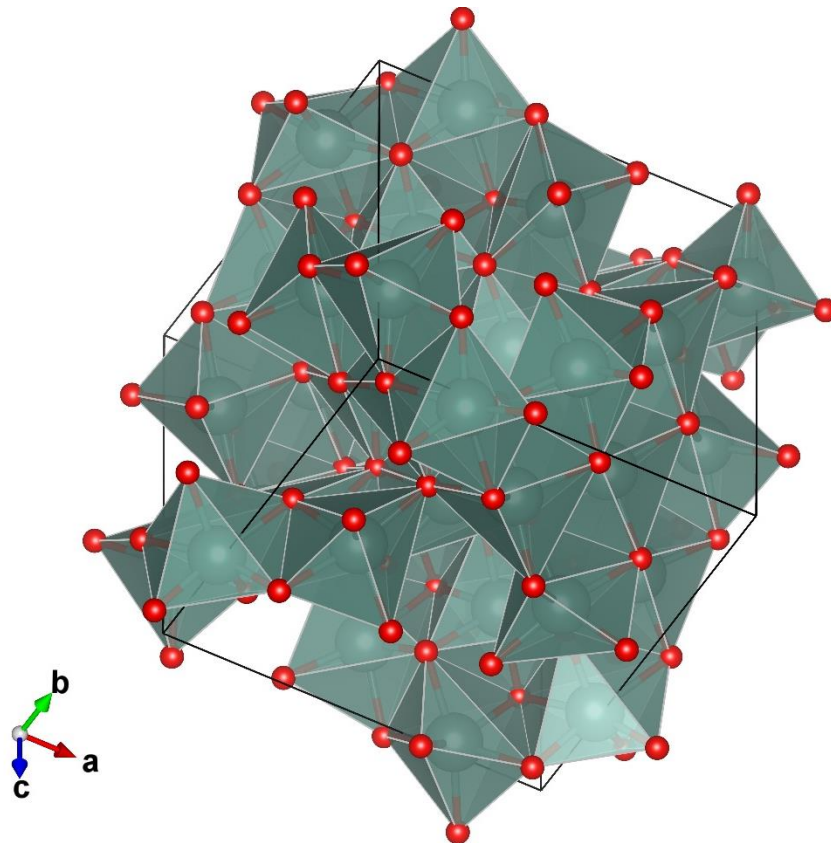


Figura 5: Representação dos octaedros da estrutura do Y_2O_3 . (Fonte: software Vesta).

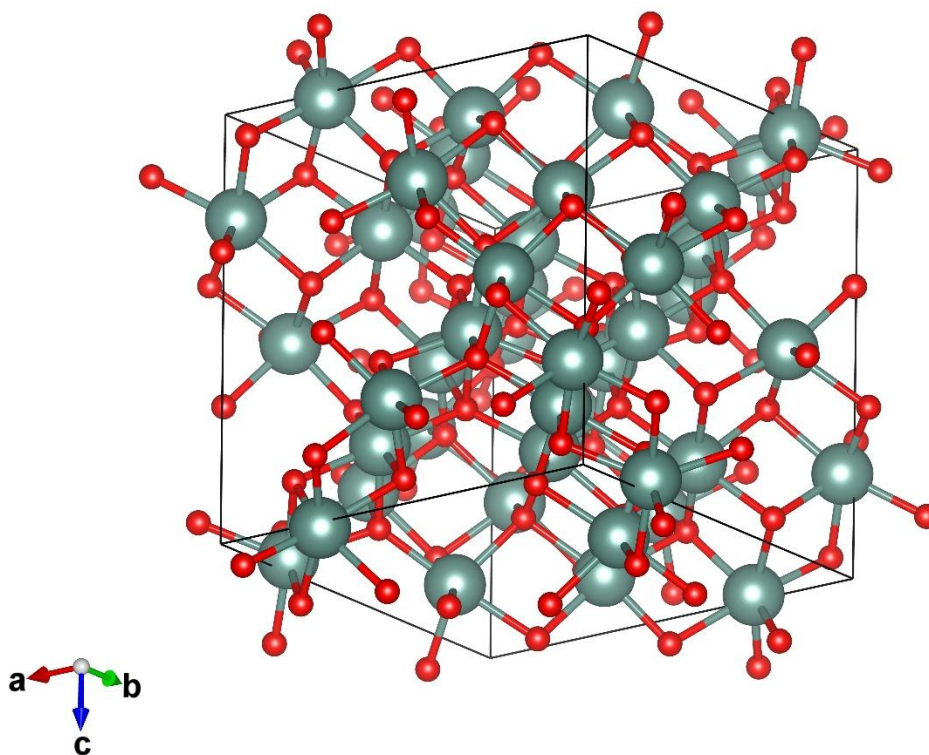


Figura 6: Estrutura da matriz Y_2O_3 . (Fonte: software Vesta).

Propriedades como alta resistência à corrosão, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica e um elevado ponto de fusão ($\sim 2430\text{ }^{\circ}\text{C}$), o que confere a este material uma boa estabilidade em altas temperaturas (PODOWITZ; GAUMÉ; FEIGELSON, 2010). Além disso, vem sendo empregado em diversas aplicações como termometria, lasers de estado sólido, displays ópticos, tubos de raios catódicos, materiais lasers com alta condutividade térmica (LUO *et al.*, 2014).

Um ponto bastante interessante da ítria é sua capacidade de ser utilizada como matriz hospedeira de íons terras raras devido as diversas propriedades supracitadas, e principalmente, pela semelhança do íon do ítrio Y^{3+} com o destes íons, baixa energia de fônons e similaridade química (HAJIZADEH-OGHAZ *et al.*, 2016). Essas características permitem a obtenção de óxido de ítrio com alta eficiência luminescente. Quando dopado com íons de neodímio, por exemplo, a ítria passa a exibir luminescência na região do infravermelho, que é extremamente positivo para aplicações biológicas, pois a radiação infravermelha é mais penetrante e menos danosa aos tecidos biológicos (HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2018).

O neodímio é conhecido como um dos centros luminescentes de terras-raras mais eficientes, sendo que a maior parte (e mais importante) de suas transições encontra-se na

região de infravermelho do espectro (GAFT; REISFELD; PANCZER, 2015). As absorções do Nd^{3+} possibilitam o uso de inúmeras fontes de excitação com alta eficiência, como lâmpadas de flash, *laser* de argônio e *laser* semicondutores. Além disso, a emissão em $1,06 \mu\text{m}$ do Nd^{3+} é uma emissão com grande eficiência para *laser*, justamente por causa de seus níveis de energia.

Além disso, para a nanotermometria de sistemas biológicos, os sensores baseados em Nd operam com espectro de excitação e emissão dentro da conhecida primeira janela biológica (700 – 980 nm), a faixa espectral na qual os principais constituintes do tecido, como água e hemoglobina, são transparentes. Essa singularidade impede o superaquecimento dos tecidos e aumenta a profundidade de penetração da luz, entre outros efeitos (GE; WEI; SUN, 2020), (PARKER, 2000), (LI *et al.*, 2020).

2.7 Princípios Físicos das Técnicas Experimentais de Caracterização

2.7.1 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)

O uso principal da análise térmica é para medir alterações nas propriedades físicas ou químicas de uma substância enquanto esta é submetida a uma alteração controlada de temperatura. As técnicas utilizadas foram a termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA). Na termogravimetria é possível observar variação na massa da substância em função do aumento linear da temperatura (GIOLITO; IONASHIRO, 1980). Por sua vez, a Análise Térmica Diferencial é a técnica que compara a temperatura de uma substância e a temperatura de um material de referência inerte quando ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As variações que ocorrem nesses processos podem caracterizá-los como eventos exotérmicos e endotérmicos. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, permanecendo por um curto período com a temperatura maior que a referência. Caso a reação seja endotérmica, a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência. Esses eventos podem representar reações como fusão, cristalização, decomposição entre outros (IONASHIRO, 2004).

2.7.2 Difratometria de raios X (DRX)

É uma técnica utilizada para se obter características estruturais de materiais e que permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de sínteses. Ela se baseia na incidência de feixes de raios X em um material. Para isso, feixes de raios são utilizados com

comprimentos de onda bem definidos, os quais são da mesma ordem do espaçamento interatômico em sólidos, que encontrando dois ou mais planos, irão interagir com os átomos de cada camada (WILLIAM D. CALLISTER, 2012). Com os dados referentes aos ângulos de difração e à largura a meia altura do pico de difração é possível estimar o tamanho médio do cristalito através da equação de Scherrer, que é identificada na equação abaixo:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (4)$$

onde d é o tamanho do cristalito, K uma constante de proporcionalidade que está relacionada ao tamanho da partícula, θ_B ângulo de Bragg, λ comprimento de onda, B e b são a largura à meia altura da fase de interesse e de uma amostra padrão. Em nossos trabalhos utilizamos Si ou LaB_6 , com partículas de tamanhos grandes e homogêneos, para que possamos então subtrair essas divergências.

2.7.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) possibilita obter dados qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas-químicas que envolvem processos endotérmicos (absorção de calor), exotérmicos (liberação de calor) ou mudanças de capacidade calorífica (MADANE; MAHAJAN, 2016). É um método derivado do DTA, por isso são consideradas técnicas semelhantes e complementares, pois, permitem avaliar as variações de entalpias que ocorrem com uma dada substância durante o processo de aquecimento ou resfriamento. Esta técnica consiste em medir a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (IONASHIRO, 2004).

2.7.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

A técnica de Espalhamento dinâmico de luz (Dynamic Light Scattering, DLS) é amplamente utilizada na caracterização estrutural de sistemas coloidais, fornecendo informações sobre tamanhos característicos das partículas em suspensão. É uma técnica não-invasiva, de fácil execução experimental e simples em relação a praticidade de se fazer as análises das medidas (FREUD; PLANTZ, 2005). O experimento de DLS consiste em um

feixe de laser colimado, monocromático e coerente, que ilumina a amostra. Quando uma partícula é iluminada por uma fonte de luz, ela irá espalhar luz em todas as direções. A luz espalhada é detectada em um ângulo θ em relação à direção do feixe incidente. Com isso, a técnica de DLS consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo. (ZERO; PECORA, 1985). Para realizar as medidas de DLS, um parâmetro importante na hora de medir o tamanho de partícula é a concentração. Se a concentração é muito baixa, o espalhamento de luz não é suficiente para realizar a medida.

2.7.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma ferramenta útil para a compreensão do comportamento vibracional molecular. Esta técnica vem sendo amplamente utilizada qualitativamente na determinação estrutural de substâncias e na quantificação de um ou vários constituintes em misturas complexas. Esta espectroscopia relaciona-se aos movimentos de torção, rotação e vibração dos átomos de uma molécula. Ela abrange uma faixa de comprimento de ondas de 4000 a 400 cm^{-1} . É baseada no fato de que ligações e grupamentos químicos vibram em frequências específicas do comprimento de onda da luz. Se a molécula receber luz na mesma energia dessas vibrações, então a luz será absorvida. Desta forma, utiliza-se esse tipo de radiação para realizar as medidas de espectroscopia de absorção óptica a fim de determinar a composição química de uma amostra (ONODA-YAMAMURO *et al.*, 1998), (LARKIN, 2011).

2.7.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um dos mais versáteis equipamentos disponíveis para a observação de características microestruturais de objetos sólidos. A técnica de microscopia eletrônica de varredura é amplamente utilizada para fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. É uma técnica de caracterização que consiste em submeter a amostra a um feixe de elétrons de pequenos diâmetros. O feixe pode interagir com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de alguns microns, dependendo da energia com que as partículas ou raios atingem o detector, e gerar elétrons secundários ou elétrons retroespalhados em relação ao feixe primário. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise (MALISCA, 2006), (ECHLIN, 2009).

2.7.7 Absorção óptica (AO)

A absorção óptica (AO) é uma técnica muito utilizada para o estudo das propriedades ópticas do material. Por meio dela é possível obter informações acerca da estrutura eletrônica de um material (BORISSEVITCH; GONÇALVES; SCHABERLE, 2016). Na espectroscopia óptica, a amostra é iluminada por uma fonte de luz com comprimento de onda variável. Ao iluminar a amostra, os defeitos e impurezas que são consideradas centros opticamente ativos, absorvem fótons saindo de seu estado fundamental indo para níveis excitados na banda proibida. A transição entre níveis, então, gera um espectro de uma ou mais bandas de absorção, onde o material tido como perfeito seria transparente. Desta forma, é possível associar e identificar defeitos e impurezas de acordo com as bandas de absorção do espectro absorção óptica (GAFT; REISFELD; PANCZER, 2015).

2.7.8 Fluorescência em Função da Temperatura

O monitoramento da temperatura tornou-se algo essencial nas áreas biomédicas. Muita atenção foi dada aos termômetros luminescentes graças a possibilidade de sua aplicação no diagnóstico e tratamento de doenças. Qualquer característica da luminescência que exibe uma dependência com a variação da temperatura pode ser usada na termometria luminescente. Os sensores ópticos de temperaturas baseados em técnicas de luminescência funcionam explorando a variação da intensidade de emissão de temperatura (ALENCAR *et al.*, 2004), (VETRONE *et al.*, 2010). As metodologias mais usuais exploram o alargamento de banda, o deslocamento de linha, o tempo de vida, a razão de intensidade de fluorescência (RIF) ou a razão de intensidade vale/pico (RIVP). Para este trabalho foi utilizado o método RIF, que é um método que leva em consideração a dependência da fluorescência com a temperatura. Esta técnica está baseada o acoplamento térmico entre os níveis que apresentam diferença de energia menor que 2000 cm^{-1} . E neste caso são utilizadas as intensidades luminescentes de dois pontos diferentes que apresentam uma dependência diferente com a temperatura (GETZ; NILSEN; HANSEN, 2019), (RUNOWSKI *et al.*, 2019).

CAPÍTULO III

Metodologia

3. Metodologia

3.1 Síntese do material

3.1.1 Produção dos pós

No presente trabalho foram produzidas nanopartículas de óxido de ítrio (Y_2O_3) dopadas com íons neodímio (Nd^{3+}) através de uma rota sol-gel com água de rio, em que se utiliza substâncias húmicas naturais contidas em água de rio para polimerizar a solução iônica precursora, ou seja, esta rota se baseia na capacidade de complexação de matéria orgânica para ancorar os íons metálicos precursores. A matéria orgânica natural pode ser resultante de processos microbiológicos e, principalmente, da decomposição de resíduos de plantas e animais. Para a realização deste trabalho foi coletada água no Rio Vaza Barris na Serra da Miaba, localizada no município de São Domingos- SE. Após a coleta, a água era filtrada com filtro de papel para a remoção de resíduos sólidos, armazenadas em garrafas de vidro e mantida sob refrigeração. Vale destacar que grande parte desses resultados foi publicado em GOMES et al., (2019). Ao comparar esta rota com rotas tradicionais, como por exemplo reação de estado sólido, as vantagens da rota utilizada neste trabalho são que ela possui tempo de processamento curto, é de baixo custo e é uma rota simples, de fácil reproduzibilidade. Além disso, foi possível obter a fase cristalina do material com baixas temperaturas de calcinação.

Todas as amostras produzidas seguiram o procedimento detalhado na Figura 7. Para a produção de nanopós de óxido de ítrio (Y_2O_3), utilizou-se como sais precursores o nitrato de ítrio ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ – Alfa Aesar, 4N) e o nitrato de neodímio hexahidratado ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Sigma- Aldrich, 4N) e a concentração molar do neodímio em relação ao Y_2O_3 da matriz foi de 1 mol %. A concentração do íon dopante foi fixa para todos os testes de produção. Inicialmente, o procedimento envolveu a dissolução de nitrato de ítrio e neodímio em água rica em MON sob agitação magnética durante 30 min para complexação completa dos íons metálicos. Na etapa seguinte, o sol obtido foi seco a 100 °C durante 24 h, resultando em um gel esbranquiçado e um pouco higroscópico. Após isso, o gel era pré-calcinado a 300 °C por 2 h, a fim de remover a água estrutural e a maior parte da matéria orgânica presente na água, formando, assim, o xerogel. Após a pré-calcinação, o material foi homogeneizado em um almofariz de ágata e posteriormente submetido a um novo tratamento térmico para a formação da fase cristalina. Nesta etapa, foram testadas temperaturas de calcinação. Para este fim, foram produzidas amostras com concentração de solução de 0,1 g/mL e com temperaturas de

calcinação de 300, 400, 450 e 1000 ° C por 5 h, conforme mostrado na Tabela 1. No tratamento térmico a taxa de aquecimento do forno era de 10 °C por min. As amostras produzidas foram monitoradas através de medidas de difratometria de raios X (DRX) para identificação das fases cristalinas formadas.

Tabela 1: Relação das amostras produzidas com diferentes temperaturas de calcinação.

Amostras	Parâmetros	
	Concentração	Temperatura de calcinação
$Y_2O_3:Nd$ -pó (300°C)	0,1 g/mL	300 °C
$Y_2O_3:Nd$ -pó (400°C)	0,1 g/mL	400 °C
$Y_2O_3:Nd$ -pó (450°C)	0,1 g/mL	450 °C
$Y_2O_3:Nd$ -pó (1000°C)	0,1 g/mL	1000 °C

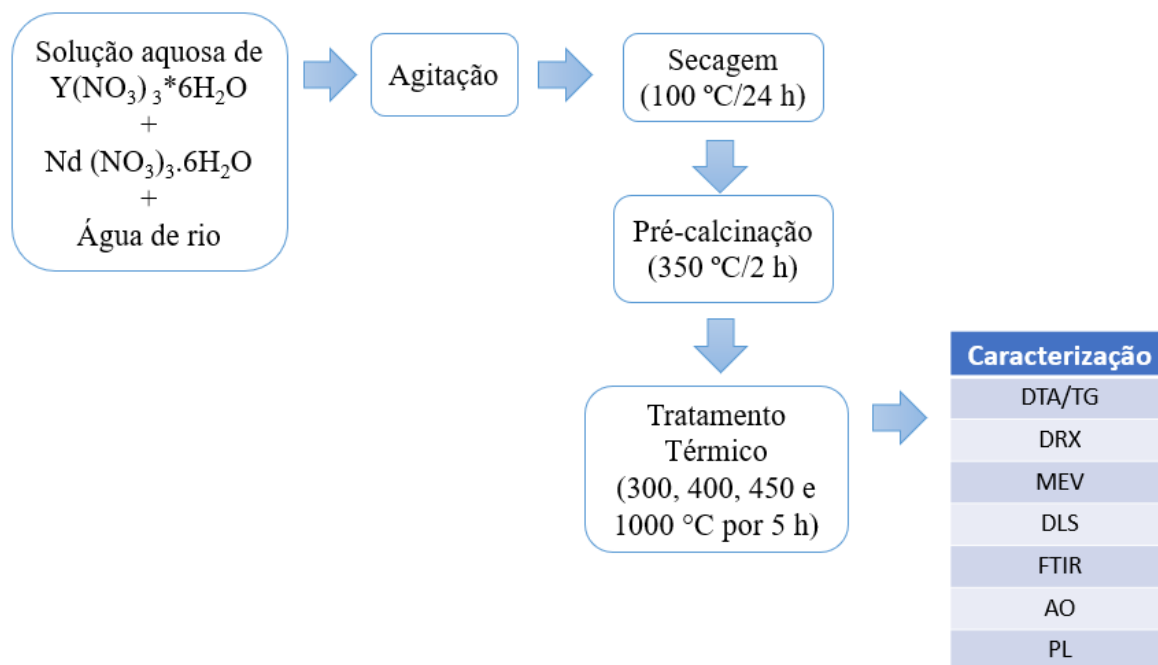


Figura 7: Representação esquemática da produção das amostras de óxido de ítrio dopado com neodímio pela rota sol-gel modificada utilizando matéria orgânica natural.

3.1.2 Encapsulamento das nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$

As nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$, que foram sintetizadas com tratamento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, foram encapsuladas utilizando a técnica de transição de fase induzida por temperatura (SANG *et al.*, 2010). Foi utilizado a nanopartícula tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ devido ao fato dela apresentar maior sensibilidade relativa. O processo de encapsulamento envolveu as seguintes etapas:

(i) As nanopartículas foram inicialmente submetidas ao processo de modificação de superfície com ácido esteárico, visando à obtenção de um material superhidrofóbico, cuja reação foi realizada em um sistema de refluxo por 48 h, como mostrado na Figura 8. Esta etapa é importante para aumentar a afinidade das nanopartículas com a parte hidrofóbica do polímero utilizado no encapsulamento. Para isto, foi utilizado 7% de ácido esteárico em relação ao total de massa de nanopartícula e permaneceu num sistema de refluxo por 48 h em solução com álcool etílico.



Figura 8: Fotografia do sistema de refluxo.

(ii) Após estarem modificadas, as nanopartículas foram encapsuladas através da transição de fase induzida por temperatura de uma mistura de polietileno glicol (PEG) líquido,

Pluronic F-68 e nanopartículas modificadas (SANG *et al.*, 2010). Para poder estudar a influência do encapsulamento, foram preparadas amostras encapsuladas e não encapsuladas. Nos testes de produção das amostras encapsuladas foram feitos encapsulamentos com diferentes proporções da razão PEG/NP. Para isso foi fixado a quantidade de Pluronic F-68 e PEG, e variou-se quantidade da nanopartícula em porcentagem com relação ao PEG, conforme a Tabela 2.

Tabela 2: Relação das amostras não encapsuladas e encapsuladas com diferentes concentrações de nanopartícula.

Amostras	Parâmetros		
	Pluronic F-68	Polietileno Glicol (PEG)	Nanopartícula (NP)
$Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C) (não encapsulada)	-	-	-
$Y_2O_3:Nd$ -10% - PEG/NP	0,777 g	0,223 g	0,023 g
$Y_2O_3:Nd$ -20% - PEG/NP	0,777 g	0,223 g	0,044 g
$Y_2O_3:Nd$ -30% - PEG/NP	0,777 g	0,223 g	0,066 g

(iii) Definidas as proporções dos encapsulamentos, posteriormente foi iniciado o processo de encapsulamento. Para isso foi utilizado o agitador magnético para misturar os reagentes e para controlar a temperatura de reação. As amostras ficaram em um banho térmico a 66 °C por 90 min. Após isso elas foram resfriadas com temperaturas próximas a 0 °C. Por fim, as amostras encapsuladas foram dispersas em água destilada por meio do ultrassom de banho. Com a nanopartícula encapsulada foram feitas as medidas de caracterização como apresenta a Figura 9.

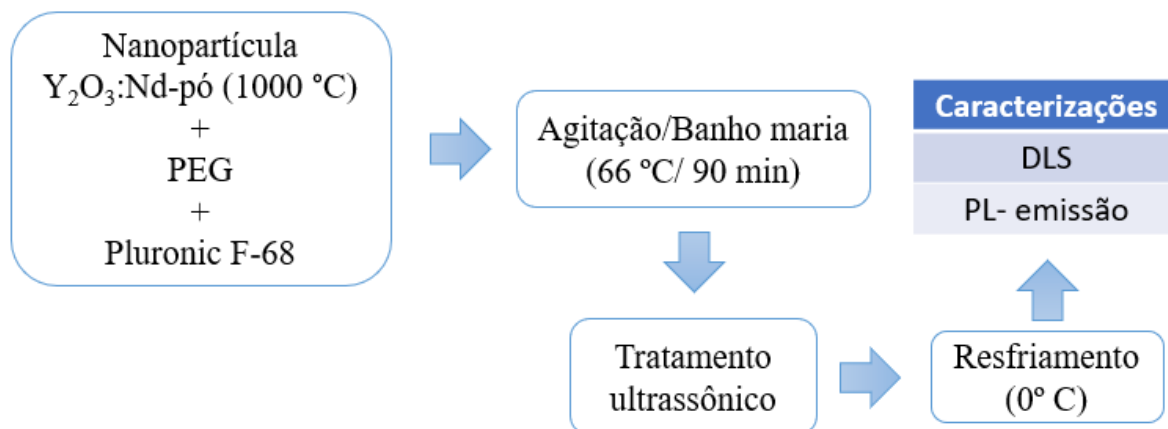


Figura 9: Representação esquemática do encapsulamento das nanopartículas de óxido de ítrio dopado com neodímio tratada a 1000 °C ($Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C)).

3.2 Técnicas experimentais

3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Neste trabalho, as medidas de DRX foram empregadas para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras produzidas. As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Bruker, modelo D8 Advanche, que utiliza a radiação α do Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas na geometria Bragg-Bretano com o ângulo 2θ variando de 10 a 80 ° em modo de varredura contínuo, com passo de 0,02 °. O equipamento operou com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. As fases cristalinas foram identificadas comparando com os padrões do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

3.2.2 Análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG)

As análises térmicas dos pós foram utilizadas para determinar a melhor temperatura de calcinação. As medidas de DTA/ TG foram realizadas em um sistema STA 449 F1 Juptizer, Netzsch de DTA/TG simultâneos, a uma taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C, em um fluxo de ar nitrogênio (N_2).

3.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A caracterização do polímero e do ácido esteárico por calorimetria exploratória diferencial foi realizada utilizando um calorímetro DSC 1 da Mettler-Toledo. A amostra foi

pesada em cadinho de alumínio com tampa com um furo e analisada com taxas de aquecimento de 10°C/min entre 20,0 e 140,0 °C, sob fluxo de 50 mL/min de nitrogênio.

3.2.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Para realizar esta medida vários testes de concentrações de dispersões, desde 1 mg/mL de nanomaterial a 3 mg/mL, foram utilizados. Todas as medidas foram feitas usando um aparelho Nano S90 de zetasizer de Malvern Instruments e em triplicata, logo após a dispersão das amostras em água destilada e posteriormente submetida à análise com uso de uma cubeta de plástico. A estabilidade das dispersões foi avaliada considerando o diâmetro hidrodinâmico médio (z-avarege) e o valor de índice de polidispersão (Pdl). Após avaliar os dados fornecidos após a medida, foi fixado a dispersão com concentração de 3 mg/mL para a realização de todas as medidas. Para observar o comportamento das amostras encapsuladas, foram feitas medidas da nanopartícula encapsulada e não encapsulada. Após isso foi realizado um ajuste de função normal para poder avaliar o comportamento da distribuição do tamanho das partículas. Este ajuste está representado na equação 5. As medidas foram realizadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) na Universidade Tiradentes.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]}, \quad (5)$$

onde μ é média de distribuição e σ é o desvio-padrão.

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro do fabricante Shimadzu, modelo IRPrestige-21, em modo de transmissão no intervalo de 400–4000 cm⁻¹, com resolução de 2 cm⁻¹ e passo de 1 cm⁻¹. As medidas foram realizadas no Centro de Laboratórios de Química Multiusuários do Departamento de Química da UFS. O espectro de cada amostra constituiu em uma média de 20 varreduras. O pó foi disperso em KBr e prensado a 80 KN.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho as imagens de microscopia foram adquiridas no equipamento MEV Jeol modelo JSM-6510LV, no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade

Federal de Sergipe (CMNano-UFS). O preparo das amostras para realização das imagens consistiu na dispersão do pó em álcool isopropílico utilizando ultrassom de banho. Antes de gotear a dispersão do material no porta amostra (*stub*), sobre ele foi colocado uma pastilha de grafite, a fim de auxiliar na condução dos elétrons. Após a dispersão, a suspensão contendo o material era gotejada sobre o porta amostra e seca à temperatura ambiente. Antes de realizar as análises de MEV, as amostras precisaram passar de um processo de metalização para melhorar a condutividade e, assim, permitir que as imagens fossem geradas.

3.2.7 Absorção óptica (AO)

Neste trabalho, a técnica de reflectância difusa foi usada com o intuito de investigar a absorção óptica do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$. Para realização da medida, feita em temperatura ambiente, foi montado um arranjo experimental de acordo com a Figura 10. Uma esfera integradora modelo ISP-REF da Ocean Optics com uma lâmpada halógena e uma lâmpada de deutério modelo Micropac DH-2000, com faixa espectral entre 200 e 1000 nm. A luz refletida na esfera integradora foi coletada por uma fibra óptica conectada a um espectrômetro Ocean Optics, modelo HR 2000.

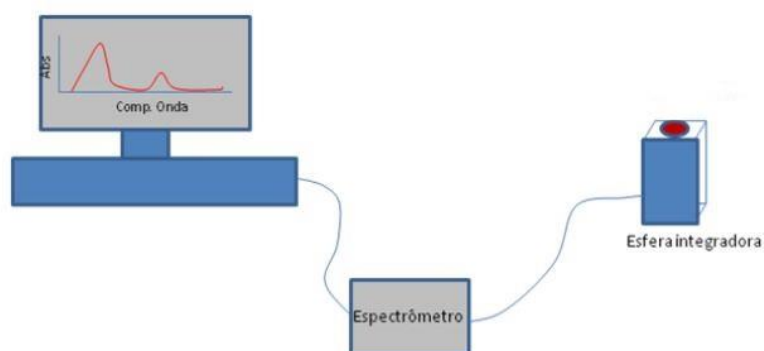


Figura 10: Aparato experimental para medidas de absorção óptica por reflectância difusa. (Fonte: Adaptado de LIMA (2010)).

3.2.8 Fluorescência em Função da Temperatura

Para a realização desta medida, utilizou-se um sistema de aquecimento e excitação das nanopartículas apropriados, como mostrado na Figura 11, foi possível avaliar a potencialidade delas como sensores ópticos de temperatura. Os espectros de fluorescência dependentes da

temperatura foram adquiridos usando como fonte de excitação um laser de diodo CW de comprimento de onda de 800 nm, operando a 6,2 mW e 0,6 mA. Para essas medições, os pós foram prensados em pequenos discos de 1 mm de diâmetro e colocados em uma placa quente, o que permitiu controlar a temperatura da amostra, na faixa de 30 - 60 °C, aproximadamente. O feixe de excitação foi focalizado na amostra com um ângulo de incidência de aproximadamente 60 ° e a fluorescência da amostra foi coletada por um conjunto de lentes acopladas a uma fibra óptica conectada a um espectrômetro. Essa geometria foi mantida fixa para todas as análises. O mesmo arranjo experimental utilizado para a caracterização óptica das amostras em pó (não encapsuladas) também foi empregado para as medidas das amostras encapsuladas em solução. A diferença é que, nesta etapa, o material estava em suspensão aquosa em cubeta de quartzo.

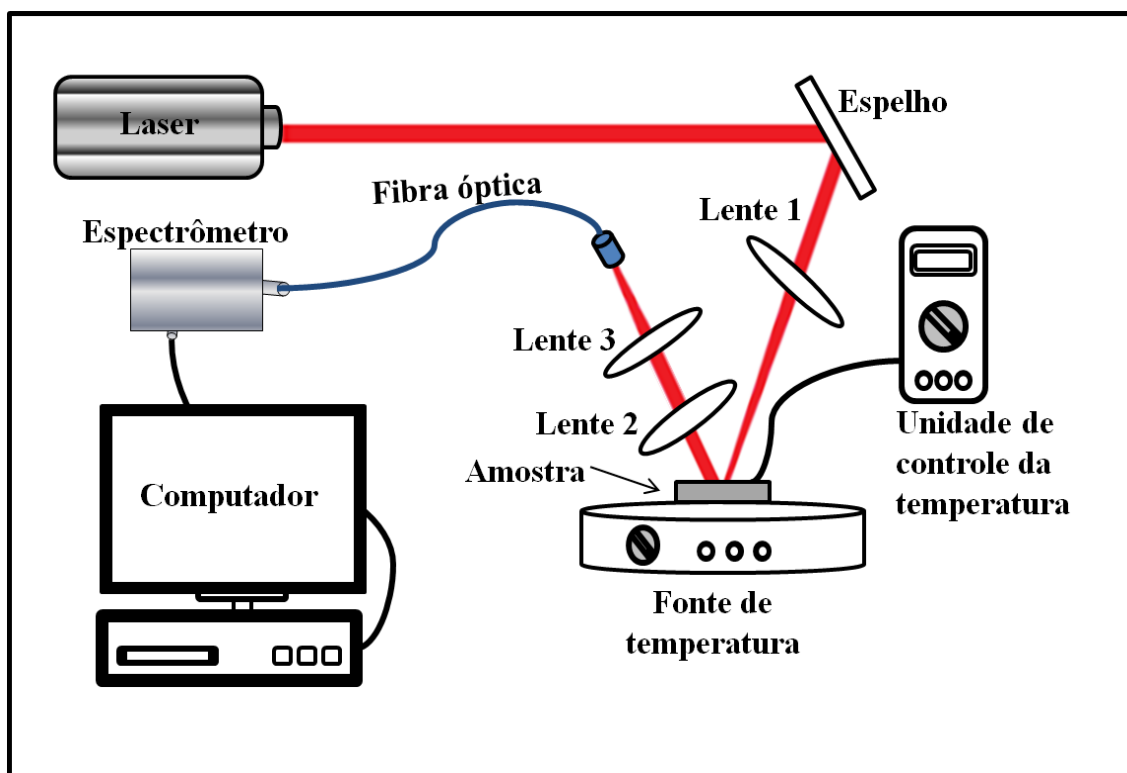


Figura 11: Representação esquemática do aparato experimental utilizado para realização das medidas de sensoriamento óptico de temperatura. (Fonte: (BRANDÃO-SILVA et al., 2018)).

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

4. Resultados e Discussões

4.1 Produção dos pós de $Y_2O_3:Nd$

Iniciaremos este tópico com a apresentação dos resultados referentes às caracterizações realizadas nas nanopartículas de $Y_2O_3:Nd$ não encapsuladas, a saber: $Y_2O_3:Nd$ -pó (300 °C), $Y_2O_3:Nd$ -pó (400 °C), $Y_2O_3:Nd$ -pó (450 °C) e $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). Vale ressaltar que estes resultados foram publicados em revista indexada (ver "Produção Científica no Período" - (GOMES *et al.*, 2019)).

4.1.1 Caracterização estrutural e microestrutural

No presente trabalho foi feita medida de análise térmica com o intuito de determinar a temperatura de cristalização e a decomposição da matéria orgânica. As informações obtidas a partir da análise térmica puderam ser complementadas com medidas de DRX, através das quais foi possível determinar as fases cristalinas existente nas amostras.

A Figura 12 apresenta as curvas de DTA/TG do xerogel produzido da solução com concentração de 0,1 g/mL dos nitratos de ítrio e neodímio na água de rio. A concentração do íon do dopante foi de 1 % de neodímio em relação ao ítrio. A partir desse resultado, é possível subdividir a decomposição térmica em 4 estágios. O primeiro estágio, caracterizado pela presença de um pico endotérmico e uma perda de massa de 10% pode estar relacionado a reações de desidratação do material. A segunda região é marcada por um pico exotérmico e uma significativa perda de massa associada à pirólise da matéria orgânica, decomposição de nitratos e também a cristalização. No terceiro estágio pode-se observar um pico exotérmico sem alteração de massa na curva TG, típico da transição de fase sólida. A última região, exibindo eventos exotérmicos e uma perda de massa de cerca de 17% está associada à decomposição de grupos orgânicos mais estáveis presentes em substâncias húmicas como os compostos aromáticos.

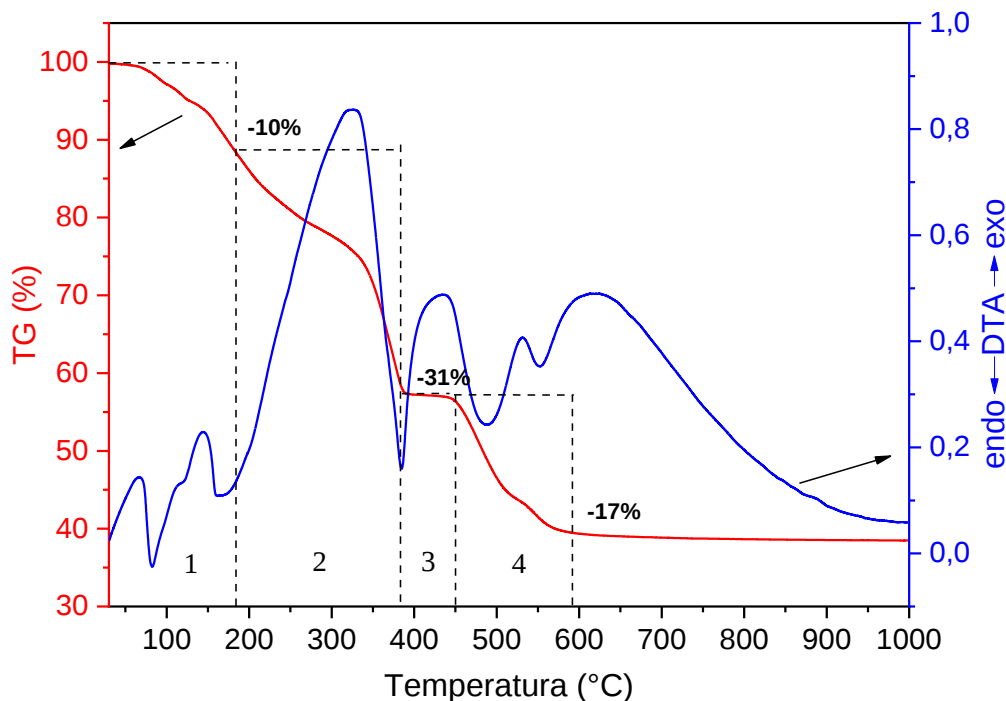


Figura 12: Curvas de DTA/TG do xerogel preparado com nitratos de ítrio e neodímio dissolvido em água de rio com concentração de 0,1 g/mL, dopado com 1% de íons de neodímio e pré-calcinado a 300 °C/2 h. Em vermelho está apresentada a curva de TG e em azul a de DTA. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

A fim de complementar as análises de DTA/TG foram realizadas medidas de difração de raios X das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. A Figura 13 apresenta o padrão de difração das amostras produzidas com concentração de 0,1 g/mL dopadas com 1% de íons de neodímio, que receberam tratamento térmico a 300, 400 e 450 °C por 5 horas. Como é possível observar na figura, a amostra produzida a 300 °C revela uma amostra cristalina formada por uma mistura de fases não identificadas. A amostra tratada a 400 °C apresenta não só o padrão de difração da estrutura cúbica do Y_2O_3 como também fases de carboneto de ítrio e composto à base de carbono. Entretanto, a amostra que recebeu tratamento térmico a 450 °C apresenta o padrão de difração do óxido de ítrio, ou seja, todos os picos de difração puderam ser indexados com a ficha cristalográfica de número 41-1105. Por conta disso, a menor temperatura de calcinação utilizada neste trabalho para demais estudos foi a de 450 °C.

Além disso, observa-se que esses resultados corroboram os eventos térmicos analisados no 3º estágio do DTA (Fig. 12), no qual ocorreu uma transição de fase sólida entre 400 e 450 °C. Enquanto isso, o maior tempo de calcinação de 5 h permitiu a remoção completa dos orgânicos em temperaturas mais baixas. Vale ressaltar que a temperatura de

calcinação de 450 °C necessária para a cristalização do Y_2O_3 utilizando substâncias húmicas é consideravelmente baixa em comparação com outras rotas alternativas recentemente desenvolvidas, como a precipitação assistida por micro-ondas (KHACHATOURIAN *et al.*, 2016), Pechini modificado (KOLESNIKOV *et al.*, 2018).

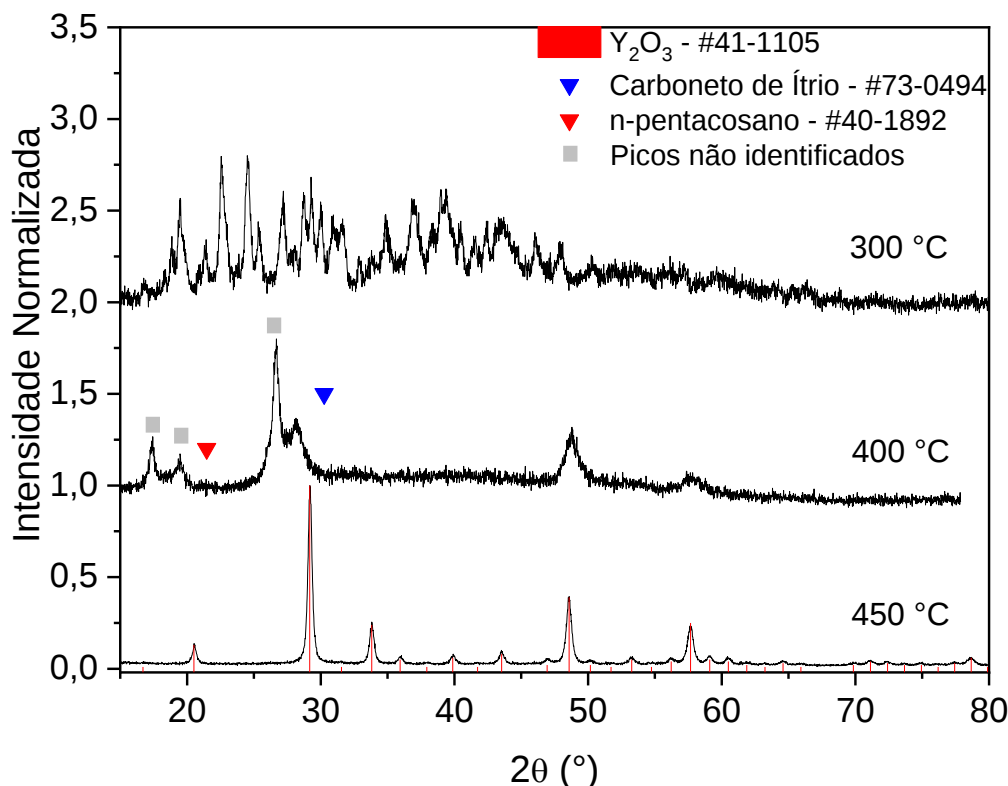


Figura 13: Difratoograma das amostras produzidas com concentração de 0,1 g/mL dopadas com 1% de neodímio com relação ao ítrio e que receberam diferentes tratamentos térmicos, a saber: 300, 400 e 450 °C por 5 h. (Fonte: (GOMES *et al.*, 2019)).

A fim de obter amostras com diferentes tamanhos de cristalito, os materiais foram tratados termicamente em duas temperaturas diferentes, a saber: 450 e 1000 °C. A Figura 14 apresenta os padrões de difração das amostras produzidas a 450 e 1000 °C. Com eles foi possível estimar o tamanho médio do cristalito utilizando a equação de Scherrer (apresentada na Eq. (4) no item 3.2.1, e repetida abaixo), os quais estão em torno de 11 e 37 nm respectivamente. Ao compararmos estes tamanhos de cristalitos com os tamanhos de cristalitos de materiais produzidos utilizando a rota sol-gel em trabalhos distintos, observou-se o comportamento de que quanto maior a temperatura de calcinação do material maior o tamanho do cristalito, corroborando assim os resultados obtidos neste trabalho (GOMES, 2010), (CARVALHO, 2017). Em ambos os padrões foi observado que a estrutura única do Y_2O_3 foi obtida e nenhum pico adicional relacionado a fase de Nd_2O_3 foi observado,

indicando que todo Nd^{3+} foi incorporado à matriz de Y_2O_3 . Conclui-se, portanto, que a fase cristalina única do óxido de ítrio foi obtida com sucesso através da rota sol-gel com substâncias húmicas.

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B}, \beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (4)$$

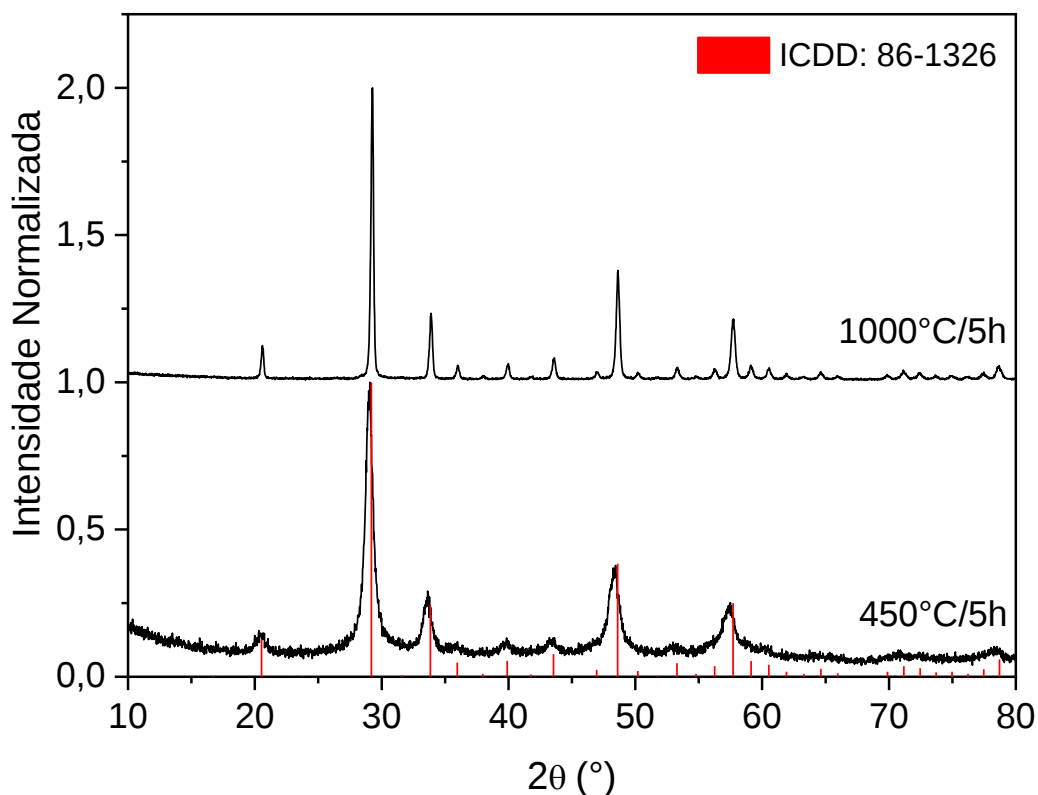


Figura 14: Difratoograma das amostras produzidas com concentração de 0,1 g/mL com tratamento térmico em 450 e 1000 °C por 5h. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

Com a finalidade de determinar a composição e qualidade das amostras, a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada. A Figura 15 apresenta os espectros de FTIR das amostras $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd-pó}$ (450 °C) e $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd-pó}$ (1000 °C). Os espectros foram adquiridos no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . Em ambos os espectros é possível observar bandas de absorção de grupos de OH (3200-3700 cm^{-1}), o qual está associado as vibrações de estiramento e flexão desses grupos, e de C-O (840, 1069,9, 1397 e 1513 cm^{-1}), que está relacionado aos modos de estiramento assimétrico de suas ligações. O OH adsorvido vem em parte da umidade do ambiente e em parte das reações de hidrólise que ocorrem durante a complexação iônica e sua presença é inerente às metodologias sol-gel. As absorções de C-O evidenciam matéria orgânica remanescente nas

amostras. A absorção em 580 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento das ligações do Y-O e revela o modo vibracional da estrutura cúbica do Y_2O_3 . (BAI *et al.*, 2009), (DE *et al.*, 2006). A amostra que recebeu maior temperatura de calcinação obteve uma redução significativa na intensidade das bandas de absorção de OH e C-O, devido à dessorção de água e pirólise de orgânicos. Por outro lado, a intensidade de absorção da ligação de Y-O aumenta devido à melhor cristalinidade.

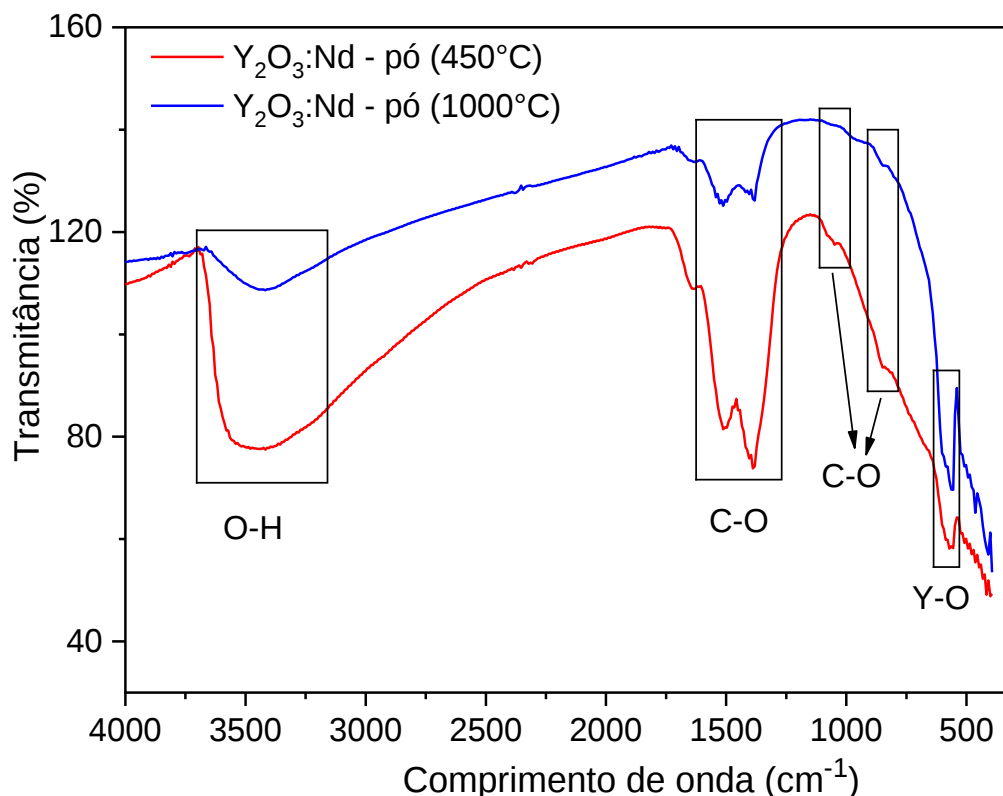


Figura 15: Espectro de FTIR das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ produzidas com diferentes temperaturas de calcinação. O espectro em vermelho correspondente a amostra $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó (450 °C) e o em azul a $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó (1000 °C). (Fonte: (GOMES *et al.*, 2019)).

Com o intuito de determinar a morfologia e o tamanho das partículas produzidas, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó (amostra não encapsulada - ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó (1000 °C))), conforme apresentada na Figura 16 (a, b, c e d). Nas imagens, as partículas de Y_2O_3 correspondem às estruturas com tonalidade mais claras, que estão sobrepostas às estruturas compactas com formato irregular em tonalidade mais escura, que correspondem ao substrato de grafite. De modo geral, analisando a amostra é possível observar partículas dispersas, de formato quase-esféricos, com tamanhos variados e que formaram pequenos aglomerados. Partículas pequenas tendem a se aglomerar para reduzir sua

alta energia superficial. Quando a temperatura de calcinação aumenta, ocorre difusão no estado sólido entre as partículas em contato levando à coalescência e o resultado são estruturas maiores ao final do processo (BEHAFARID; ROLDAN CUENYA, 2013).

A Figura 16 (a) apresenta a imagem de MEV com magnificação de 10 mil vezes, onde é possível observar estruturas aglomeradas com tamanhos entre 500 nm e 4 µm, corroborando assim os resultados apresentados nas medidas de DLS. Com a imagem apresentada na Figura 16 (b), que possui magnificação de 20 mil vezes, é possível observar aglomerados constituídos por 7 ou 8 partículas, que possuem tamanhos variados entre 144 e 266 nm, formando, assim, aglomerados com tamanho de 806 nm. Com o aumento da magnificação é possível observar partículas quase-esféricas formando aglomerados, como apresentado na Figura 16 (c e d).

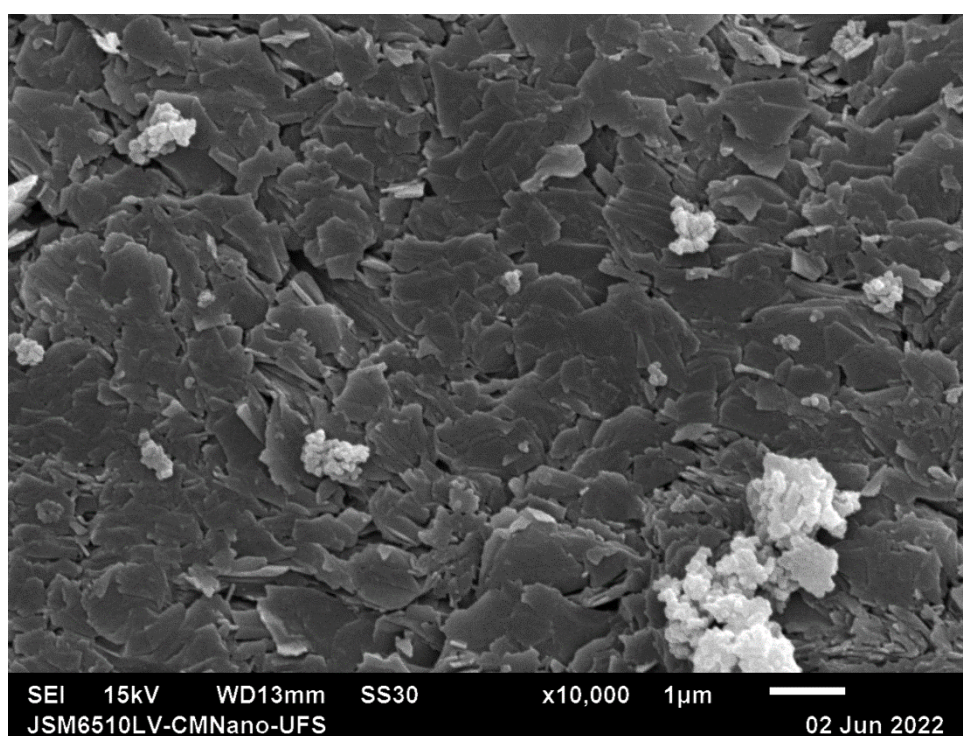


Figura 16 (a): Imagem de MEV com magnificação em 10 mil vezes da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.

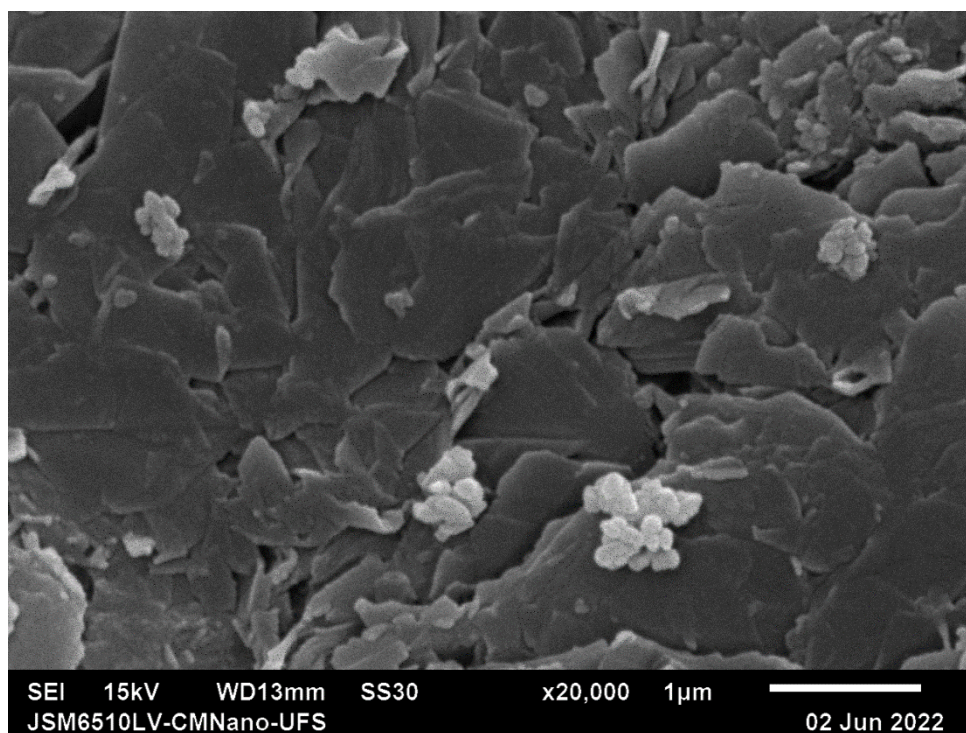


Figura 16 (b): Imagem de MEV com magnificação em 20 mil vezes da nanopartícula de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.

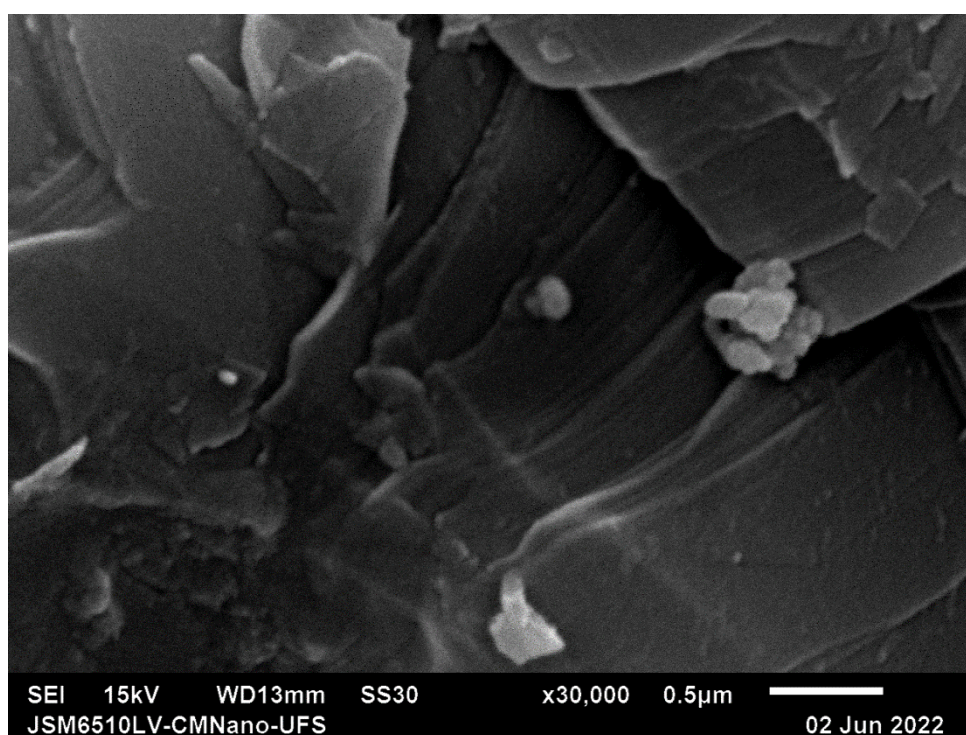


Figura 16 (c): Imagem de MEV com magnificação em 30 mil vezes da nanopartícula de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.

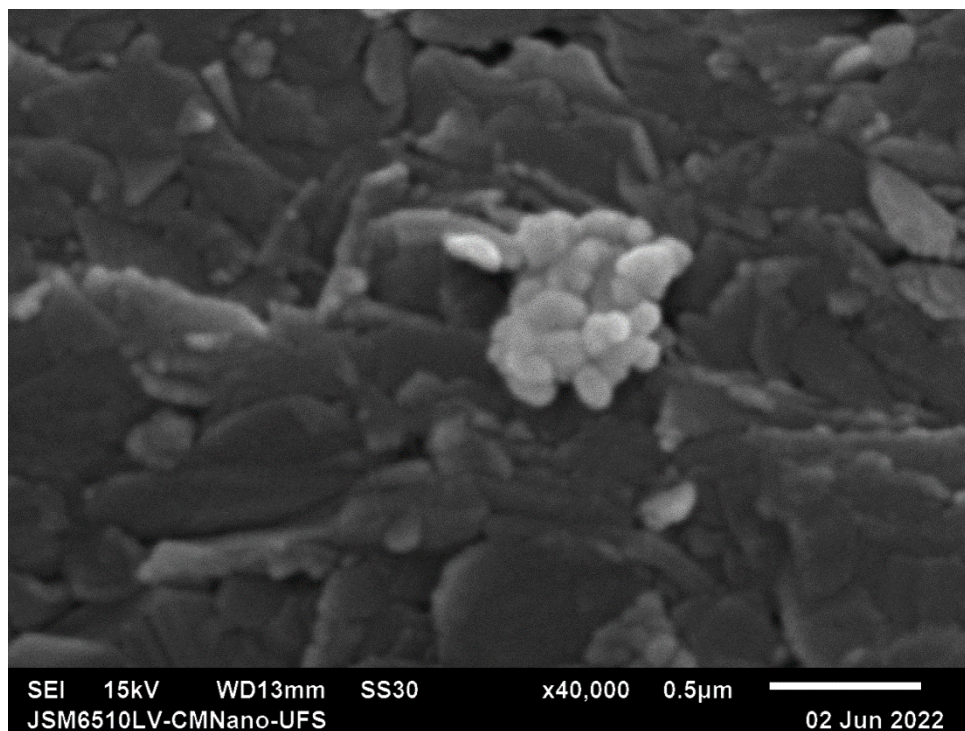


Figura 16 (d): Imagem de MEV com magnificação em 40 mil vezes da nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). As estruturas com tonalidades mais claras são as nanopartículas, que estão sobrepostas ao substrato de grafite, o qual corresponde a tonalidade mais escura.

4.1.2 Caracterização óptica

As medidas de absorção óptica foram realizadas com intuito de analisar as propriedades de absorção sistema de estudo. A Figura 17 apresenta os espectros de absorção óptica (AO) das amostras dopadas com neodímio à temperatura ambiente. Uma série de picos de absorção relacionados às transições do estado fundamental $^4I_{9/2}$ de Nd para níveis excitados podem ser observados. Todos os picos estão nas mesmas posições espectrais para ambas as amostras, indicando assim que possuem as mesmas transições. Além disso, pode-se observar melhor resolução espectral para a amostra com maior tamanho de cristalito (material produzido a 1000 °C), que também apresentou menor estresse estrutural. Os espectros de AO não apresentaram nenhum pico relacionado às transições de íons de impurezas, o que confirma a eficácia da rota proposta para a produção de nanopartículas de alta qualidade.

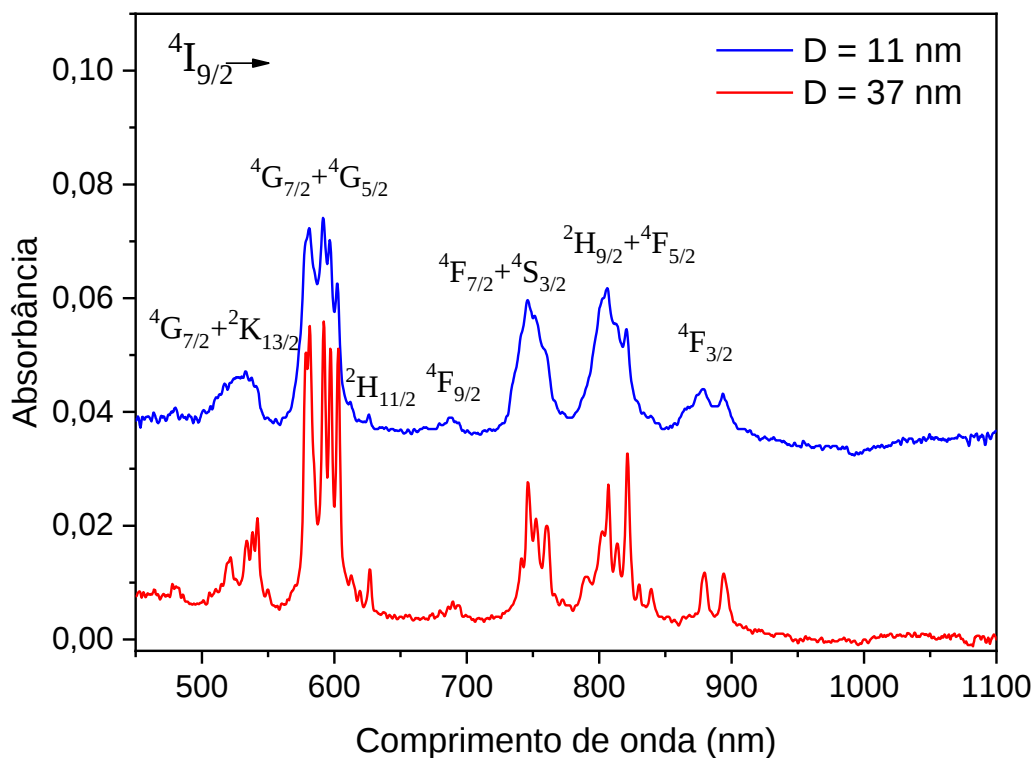


Figura 17: Espectro de absorvância das amostras de $Y_2O_3:Nd$. O espectro em azul é a amostra que foi produzida com tratamento térmico a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o espectro em vermelho é a amostra que foi tratada a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

4.2 Efeito do encapsulamento e desempenho das nanopartículas como nanossensores ópticos de temperatura

As nanopartículas foram encapsuladas para se tornarem hidrofílicas e, assim, poderem ser dispersadas em meio aquoso. Portanto, nesta etapa do trabalho, as nanopartículas foram encapsuladas através de uma metodologia chamada Transição de Fase Induzida por Temperatura utilizando polímeros. Para poder identificar a temperatura de fusão do Pluronic, uma vez que a reação de encapsulamento tem que ser feita com os polímeros em fase líquida, foi realizado a medida de DSC. Além disso, realizou-se a medida de DSC do ácido esteárico, pois ele colaborou para que a nanopartícula tivesse sua característica hidrofóbica aumentada e só assim fosse acomodada no interior de partículas poliméricas. A Figura 18 mostra que o Pluronic F-68 apresenta um pico endotérmico referente ao seu ponto de fusão em $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o ácido esteárico apresenta um único pico endotérmico referente ao seu ponto de fusão em $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, foi verificado ausência de eventos até a fusão. O aumento da temperatura não demonstrou mudanças polimórficas.

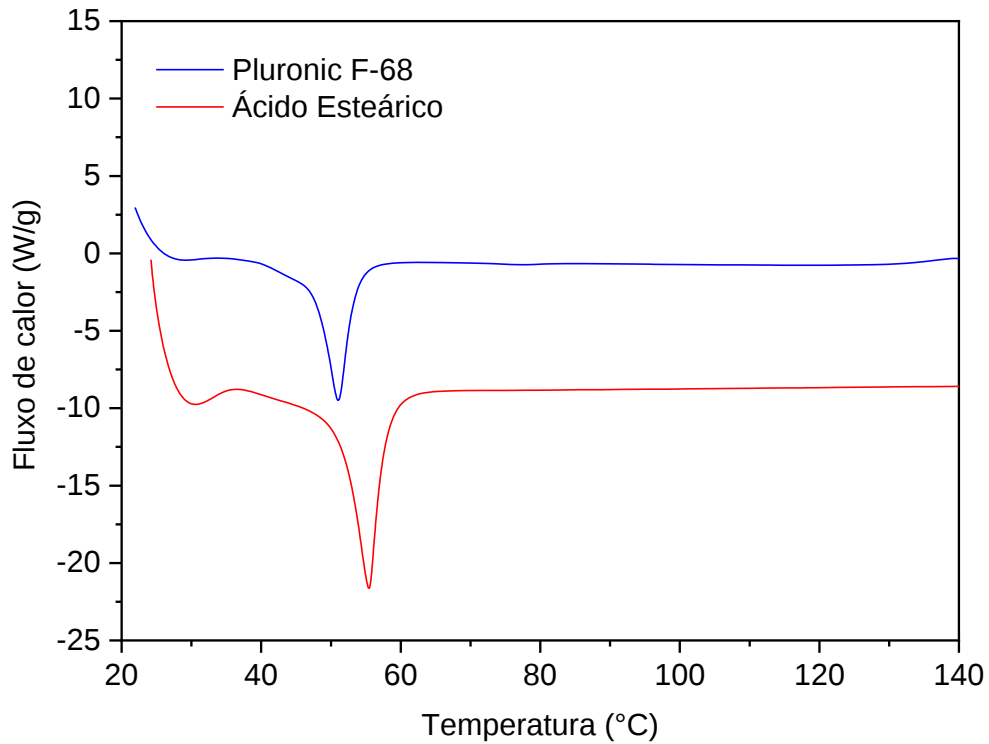


Figura 18: Curva de DSC do polímero Pluronic F-68 e do Ácido Esteárico, os quais estão apresentados nas curvas em azul e em vermelho, respectivamente.

As medidas de espalhamento dinâmico de luz são utilizadas para avaliar a distribuição de tamanhos de partículas em uma suspensão. A Figura 19 apresenta o histograma de distribuição de tamanhos realizados a partir das medidas de DLS da amostra $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). Observou-se que houve uma distribuição de tamanhos que vai desde 70 nm a 4 μm . A partir da distribuição, calculou-se o tamanho médio de partícula segundo o ajuste de função normal (apresentada na Eq. (5) no item 3.2.4, e repetida abaixo) onde obteve-se uma média de tamanho de partículas em torno de 157 ± 2 e 704 ± 11 nm. Estes tamanhos de partículas ratificam os resultados apresentados na micrografia do pó não encapsulado. Foram obtidos dois valores de ajustes porque as partículas apresentaram diferentes tamanhos, ou seja, diferentes comportamentos. A partir desses comportamentos foi possível observar uma distribuição bimodal. Como a metodologia para encapsulamento de nanopartículas inorgânicas por polímeros tribloco é inédita, ainda não há trabalhos para poder comparar os valores das distribuições obtidas neste trabalho.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]} \quad (5)$$

onde μ é média de distribuição e σ é o desvio-padrão.

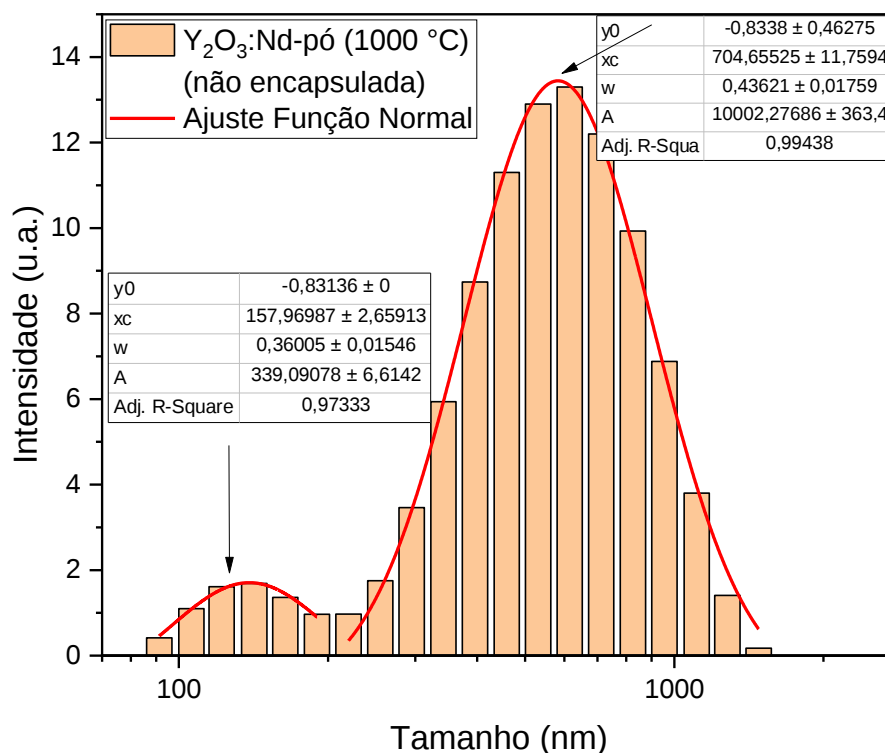


Figura 19: Histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS, da nanopartícula de Y₂O₃:Nd -pó (1000 °C).

A Figura 20 (a e b) apresenta o histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS das nanopartículas encapsuladas com proporção de 10 e 30% com relação ao PEG, respectivamente. A dispersão com menor quantidade de nanopartícula (Y₂O₃:Nd-10% - PEG/NP) apresentou uma distribuição de tamanhos mais estreita, com valores entre 800 nm a 1,4 µm, porém com um tamanho médio maior, em torno de 1089 ± 47 nm. Por outro lado, a dispersão que tem maior quantidade de nanopartícula (Y₂O₃:Nd-30% - PEG/NP) apresentou uma distribuição mais estreita (600 a 1200 nm), porém com tamanho médio menor, de aproximadamente 835 ± 5 nm. Portanto, quando utilizamos uma maior quantidade de nanopartículas no encapsulamento, partículas com tamanhos mais variados serão encapsuladas dentro de uma mesma partícula polimérica.

Quando comparamos com o resultado obtido para o pó não encapsulado (Fig.19) com os resultados obtidos para o pó encapsulado com diferentes proporções de PEG/NP, observamos que a distribuição de tamanhos passa de bimodal para monomodal, com um aumento no tamanho médio. Esse resultado indica que, durante o processo de encapsulamento, são formadas partículas poliméricas com tamanhos mais homogêneos que encapsulam partículas de Y₂O₃ de variados tamanhos.

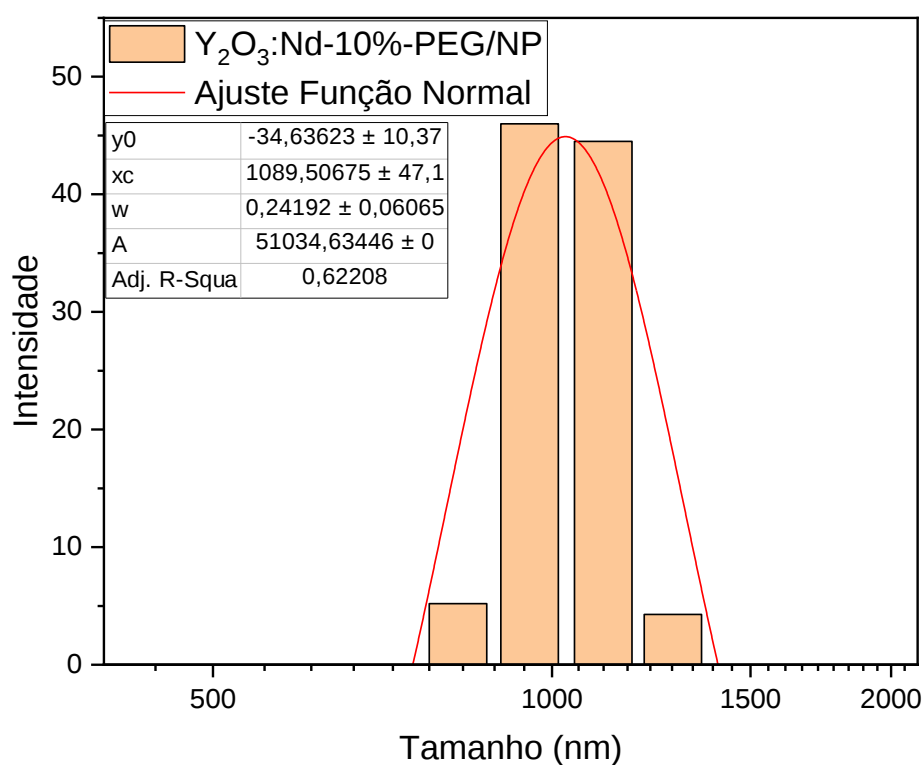


Figura 20 (a): Histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS, das nanopartículas de Y₂O₃ encapsuladas com proporção de 10% da nanopartícula em relação PEG (Y₂O₃:Nd-10%-PEG/NP).

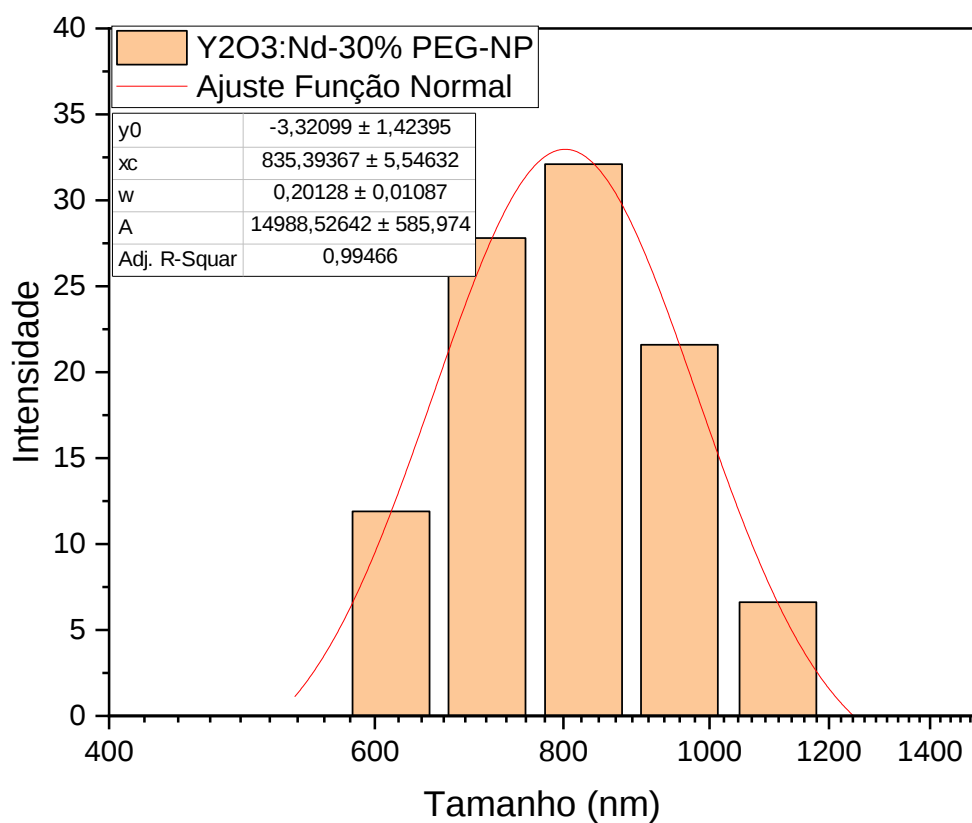


Figura 20 (b): Histograma de distribuição de tamanhos, obtido através das medidas de DLS, das nanopartículas de Y_2O_3 encapsuladas com proporção de 30% da nanopartícula em relação PEG ($Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP).

Vale ressaltar que para a aplicação em sistema biológico é importante que o nanossensor óptico não decante nos vasos sanguíneos. A fim de analisar este ponto, foram realizadas duas dispersões com iguais concentrações de pó não encapsulado e de pó encapsulado. Na Figura 21 (a e b) é apresentado uma fotografia da vista lateral (Fig. 21 (a)) e superior (Fig. 21 (b)) do comportamento das amostras após 1 h da dispersão. Ao observar o comportamento delas, notou-se que grande parte das nanopartículas não encapsuladas decantaram no béquer. Entretanto, apenas uma pequena quantidade das nanopartículas que foram encapsuladas decantaram. Este resultado indica que o método de encapsulamento está apresentando resultados promissores para a aplicação desejada.

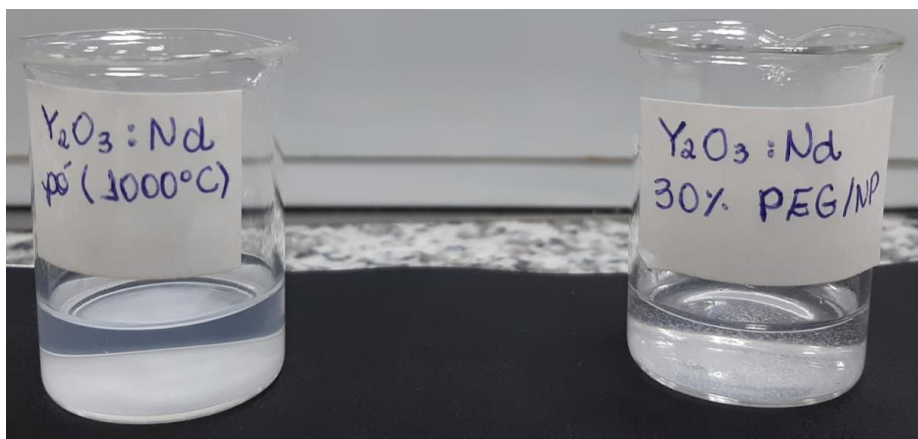


Figura 21 (a): Fotografia da vista lateral do comportamento das amostras após 1 h da dispersão. À esquerda está a Y_2O_3 -Nd-pó (1000 °C) e à direita a Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP).



Figura 21 (b): Fotografia da vista superior do comportamento das amostras após 1 h da dispersão. À esquerda está a Y_2O_3 -Nd-pó (1000 °C) e à direita a Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP).

4.2.1 Caracterização da performance das nanopartículas não encapsuladas como sensor óptico

A luminescência do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$, por ter dependência com a temperatura ambiente, foi estudada como nanossensor óptico de temperatura. Utilizando um sistema de aquecimento e excitação das nanopartículas apropriados foi possível avaliar a potencialidade delas como sensores ópticos de temperatura.

A Figura 22 mostra os espectros de emissão em função da temperatura ambiente das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ com diferentes tamanhos de cristalitos. A temperatura ambiente foi variada no intervalo de temperatura fisiológica (30–60 °C) e é possível perceber pequenas variações na intensidade das linhas de emissão em ambas as amostras. A linha de emissão correspondente a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ foi observada em ambas as amostras e, além disso, não se observou nenhuma diferença significativa na largura da linha e posições espectrais. Há, pelo menos, cinco picos de emissão que são claramente observados. Essas linhas podem ser associadas a diferentes transições de subníveis Stark do $^4\text{F}_{3/2}$ para $^4\text{I}_{9/2}$. Comparando a diferença de energia entre os subníveis Stark $^4\text{F}_{3/2}$ (dois) e $^4\text{I}_{9/2}$ (cinco), podemos concluir que a linha de emissão centrada em 878 nm se deve à transição do subnível $^4\text{F}_{3/2(2)}$ de maior energia para $^4\text{I}_{9/2(1)}$, enquanto a emissão em 947 nm está relacionada com a transição do subnível Stark $^4\text{F}_{3/2(1)}$ para $^4\text{I}_{9/2(2)}$ energético inferior. As outras linhas são compostas pela sobreposição de transições de ambos os subníveis Stark $^4\text{F}_{3/2}$ para diferentes subníveis Stark $^4\text{I}_{9/2}$.

Para estudar a performance dos nanocristais como sensor óptico, as emissões em 878 nm e 947 nm, correspondendo às transições ilustradas na Figura 23, foram monitoradas aplicando a metodologia RIF. Através da equação que fundamenta este método de análise, foi feito um ajuste linear descrito na equação 6 e as curvas da RIF em função do inverso da temperatura das amostras são apresentadas na Figura 24 (a e b) em escala mono-log.

$$\ln(RIF) = \ln(\beta) - \alpha \frac{1}{T} \quad (6)$$

Através dos ajustes foi possível extrair os parâmetros empíricos α e β . E por meio deles é possível calcular as sensibilidades absoluta e relativa, as quais foram descritas nas equações 2 e 3. Como pode ser observado na Tabela 3, os parâmetros α e β apresentaram valores diferentes para as amostras com tamanhos distintos de cristalito. Este efeito está

relacionado com a taxa de relaxamento não radiativo que afeta a densidade da população dos estados excitados, conforme explicado por ALENCAR *et al.*, (2004). A redução da densidade dos canais de relaxamento não radiativos, representados por moléculas adsorvidas com alta energia vibracional, aumentará a intensidade da fluorescência, contribuindo para aumentar os valores dos parâmetros de ajuste α e β . Os valores obtidos para o parâmetro α , entretanto, são muito próximos aos calculados teoricamente para monocristais Y_2O_3 dopados com Nd. A sensibilidade relativa em função da temperatura para ambas as amostras é mostrada na Figura 25, onde foi possível observar que valores maiores de sensibilidade foram obtidos para a amostra com maior tamanho médio de cristal.

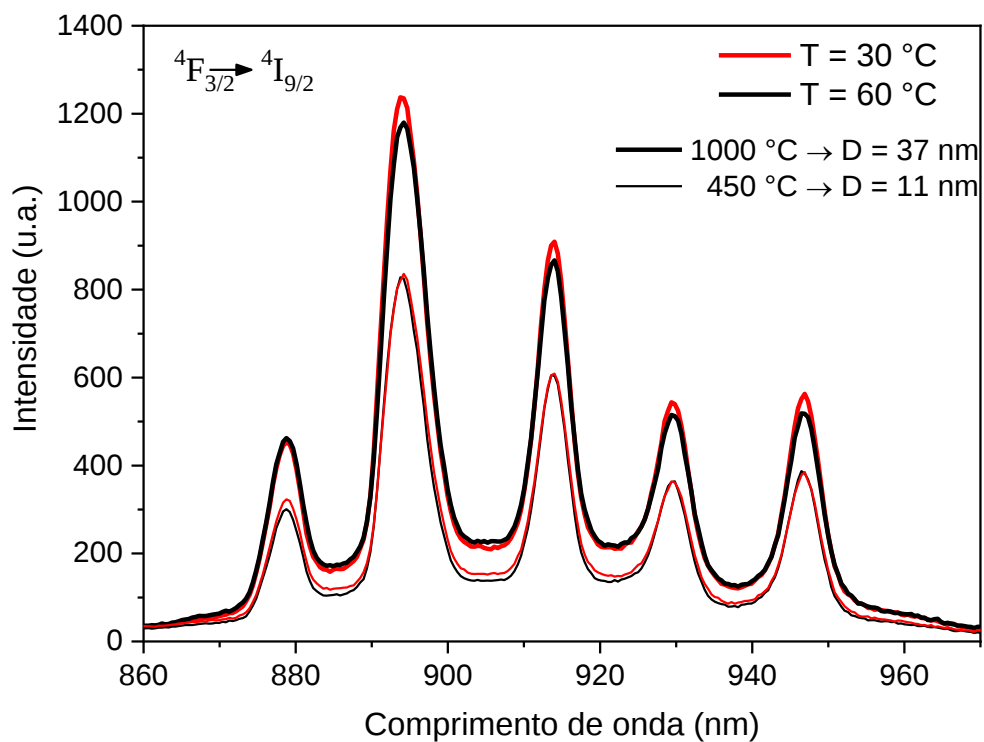


Figura 22: Espectro de fluorescência das amostras de $Y_2O_3:Nd$ -pó (450 °C) e $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). (Fonte: (GOMES *et al.*, 2019)).

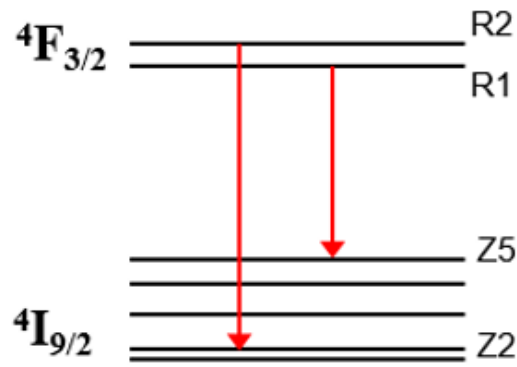


Figura 23: Representação das transições do Nd^{3+} monitoradas. Sendo elas: $^4F_{3/2(2)} \rightarrow ^4I_{9/2(2)}$ e $^4F_{3/2(1)} \rightarrow ^4I_{9/2(5)}$. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

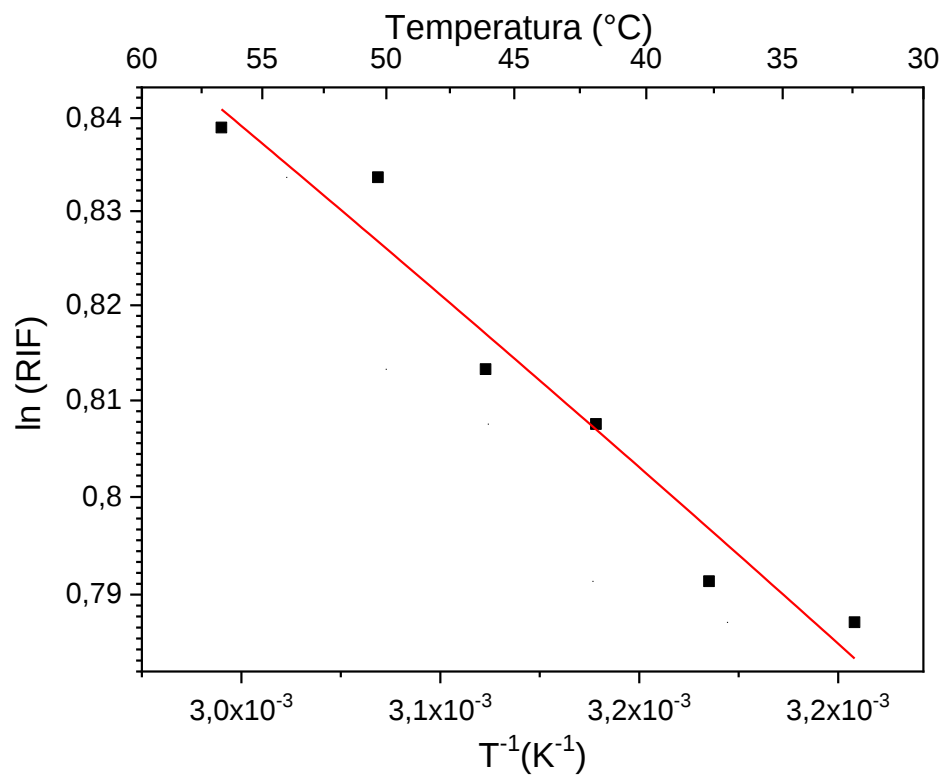


Figura 24 (a): Curva de calibração do sensor RIF para a nanopartícula de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó (450 °C). (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

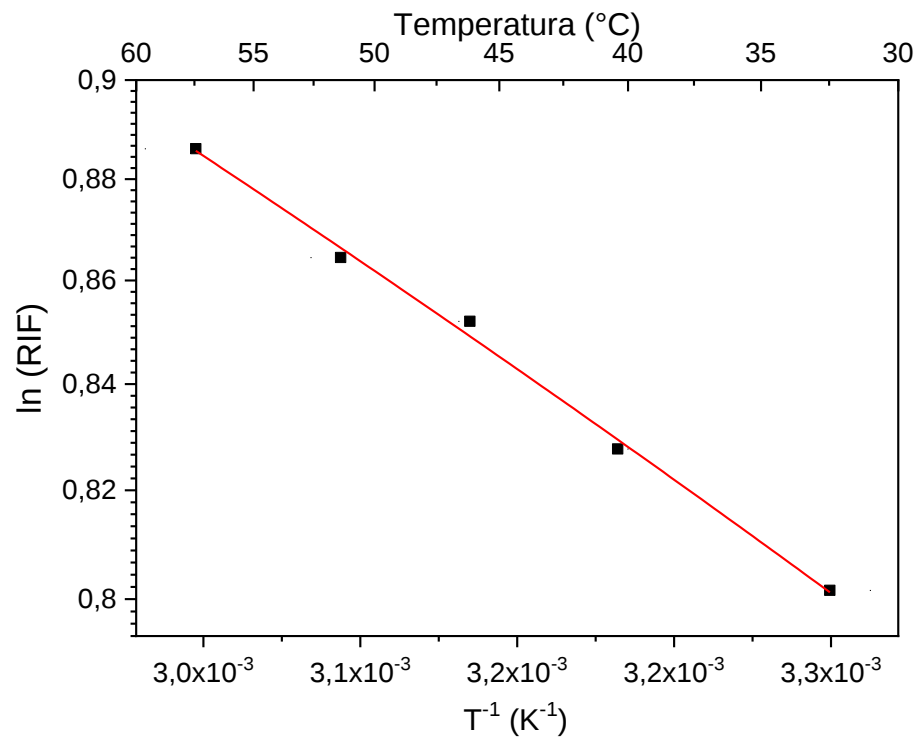


Figura 24 (b): Curva de calibração do sensor RIF para a nanopartícula de $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C). (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

Tabela 3: Detalhamento de parâmetros como temperatura de calcinação, tamanho de cristalito e parâmetros de ajuste α e β para as amostras dopadas com Nd, especificadas como $Y_2O_3:Nd$ -pó (450 °C) e $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C).

Amostras	Parâmetros			
	Temperatura de calcinação	Tamanho do cristalito	α (k)	β
$Y_2O_3:Nd$ -pó (450 °C)	450 °C	11 nm	258 ± 28	$1,60 \pm 0,05$
$Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C)	1000 °C	37 nm	298 ± 10	$1,80 \pm 0,03$

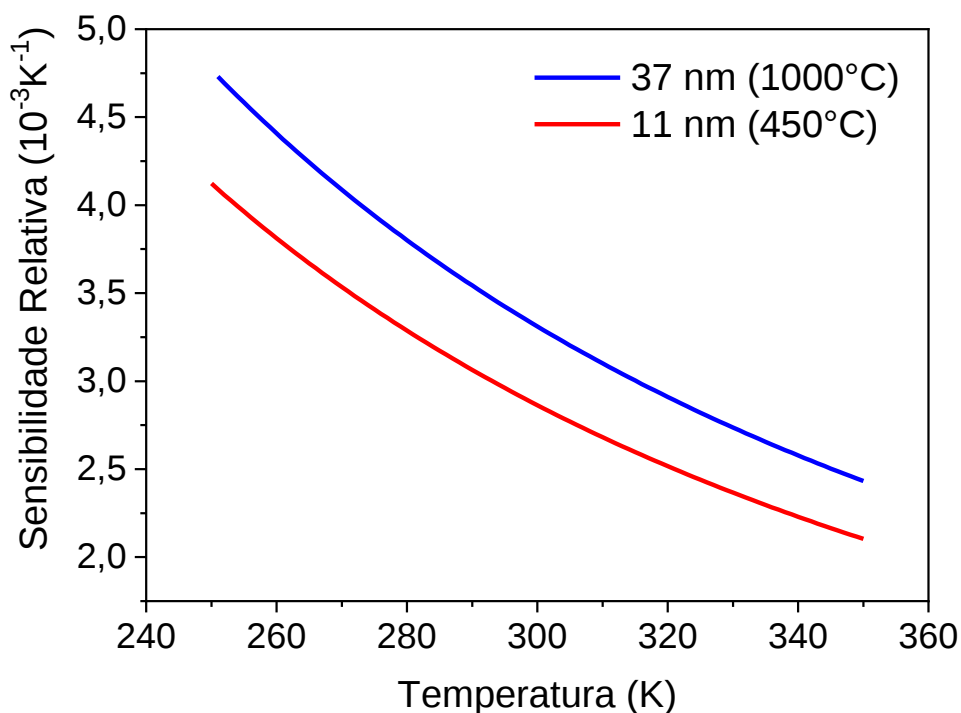


Figura 25: Curva de sensibilidade relativa em função da temperatura para as amostras de $Y_2O_3:Nd$ com diferentes tamanhos de cristal. Em vermelho a amostra produzida com temperatura de calcinação de 450 °C e com tamanho de cristalito de 11 nm, e em azul a amostra produzida com temperatura de calcinação de 1000 °C com tamanho de cristalito de 37 nm. (Fonte: (GOMES et al., 2019)).

Na Tabela 4, a sensibilidade obtida à temperatura ambiente é comparada com outros sensores ópticos baseados em Nd, operando nas mesmas condições. As nanopartículas produzidas neste trabalho apresentaram valores maiores de sensibilidade em comparação com os demais materiais, esses resultados evidenciam o potencial das nanopartículas produzidas para a nanotermometria biológica, tendo como grande vantagem o novo processo de síntese ambientalmente sustentável e de baixo custo.

Tabela 4: Comparação da sensibilidade relativa para diferentes sensores baseados em Nd.

Sensor	Faixa de operação de temperatura	Sr ($10^{-3}k^{-1}$) à temperatura ambiente	Referência
$Y_2O_3:Nd$ -pó (450 °C) $D = 11$ nm	30-60	2,96	Este trabalho
$Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C) $D = 37$ nm	30-60	3,42	Este trabalho
YAG:Nd	10-70	1,3	(BENAYAS et al., 2015)
YVO ₄ :Nd	25-60	1,9	(KOLESNIKOV et al., 2016)
LaF ₃ :Nd	10-60	1,06	(ROCHA et al., 2013)

4.2.2 Caracterização da performance das nanopartículas encapsuladas como sensor óptico

Como foi observado no estudo das nanopartículas não encapsuladas, a amostra tratada a 1000 °C com tamanho médio de cristalito de 37 nm apresentou a maior eficiência luminescente e também os maiores valores de sensibilidade como sensor óptico de temperatura. Por esta razão, esta foi a amostra escolhida para o estudo do encapsulamento.

Três amostras com diferentes condições de encapsulamento foram estudadas: sendo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -10%- PEG-NP a amostra que foi encapsulada com uma menor quantidade de nanopartícula, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -20%- PEG-NP a amostra que foi encapsulada com uma quantidade intermediária de nanopartícula e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -30%- PEG-NP é referente a amostra que foi encapsulada com a maior quantidade de nanopartícula. Vale ressaltar que a amostra denominada por $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ -pó é a que não foi encapsulada.

A Figura 26 apresenta os espectros de fluorescência das amostras encapsuladas em três diferentes proporções: com 10, 20 e 30% em massa de nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ em relação à massa de PEG utilizado na formulação. A excitação em 800 nm promove a transição do Nd^{3+} em $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2}$ e ela também é útil para a termometria biológica, já que é pouco absorvido pelo tecido biológico e pela água, aumentando assim a eficiência da luminescência. Pode-se perceber claramente as emissões típicas do Nd^{3+} . As emissões entre 850 e 960 nm correspondem à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Por outro lado, as emissões acima de 1000 nm estão associados à transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$. Pode-se notar que, quanto mais alta a quantidade de nanopartículas encapsuladas, mais intensa é a emissão do material. E é possível perceber, ainda, que nenhuma outra linha de emissão que não seja do íon Nd^{3+} foi detectada nas 3 amostras, o que é um indicativo importante da pureza da amostra. Foi possível observar que o material, mesmo após o encapsulamento polimérico, apresentou luminescência eficiente para todas as condições testadas, indicando que mesmo após o revestimento polimérico, houve uma boa resposta das nanopartículas à excitação incidente. Como é uma metodologia inédita de encapsulamento de materiais inorgânicos, o sensoriamento do material encapsulado não foi possível ser comparado com nenhum da literatura.

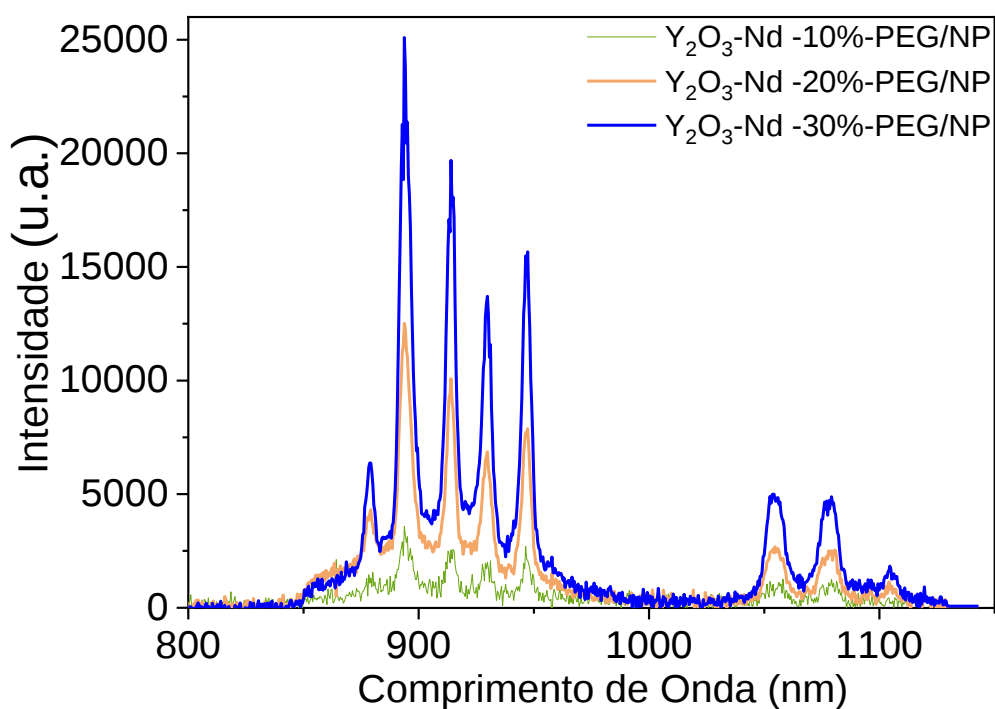


Figura 26: Espectro de luminescência das nanopartículas encapsuladas com proporção de 10, 20 e 30% com relação ao PEG, sendo elas: Y_2O_3 -Nd-10%-PEG/NP, Y_2O_3 -Nd-20%-PEG/NP e Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP, respectivamente.

Na Figura 27 é apresentada uma comparação do sinal de fluorescência entre a dispersão da amostra Y_2O_3 :Nd-30%-PEG/NP e uma dispersão na mesma proporção da Y_2O_3 :Nd-pó (1000 °C). Como era de se esperar, há uma redução na intensidade do sinal de emissão quando o material é envolto na partícula polimérica, tendo em vista que as moléculas orgânicas são canais de supressão da fluorescência (DRAMIC'ANIN, 2018). No entanto, pode-se perceber que a amostra encapsulada ainda apresenta um sinal de fluorescência eficiente.

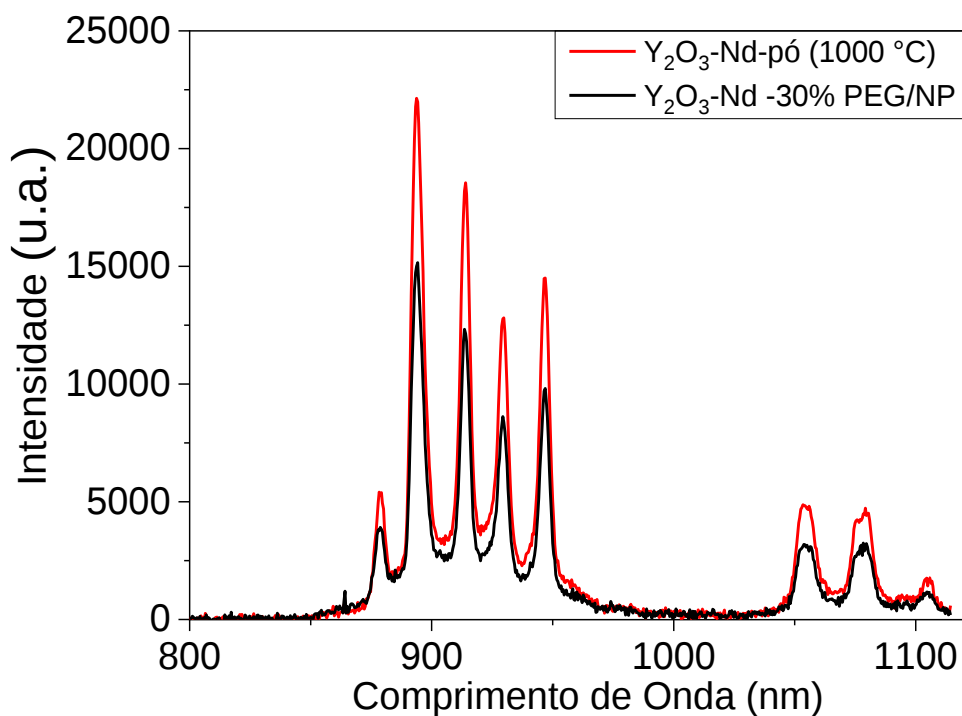


Figura 27: Espectro de luminescência das nanopartículas não encapsulada Y_2O_3 -Nd-pó (1000 °C) e encapsulada Y_2O_3 -Nd-30%-PEG/NP, os quais estão apresentados em vermelho e preto, respectivamente .

Na Figura 28 é apresentado espectro de emissão em função da temperatura do meio, para a dispersão aquosa da amostra Y_2O_3 :Nd-30%-PEG/NP. Neste gráfico, verifica-se uma variação significativa na intensidade de emissões com a mudança da temperatura, onde, à medida que a temperatura aumenta, de 24 a 50 °C, a intensidade das linhas de emissão do Nd^{3+} diminui. Nestes espectros, percebe-se claramente a dependência da intensidade das emissões com a temperatura, verificada mesmo para uma variação pequena da temperatura. Por estes resultados, podemos observar que os nanocristais apresentaram um bom desempenho como sensores ópticos de temperatura dentro da faixa adequada de operação de temperatura e energia a serem empregados em sistemas biológicos.

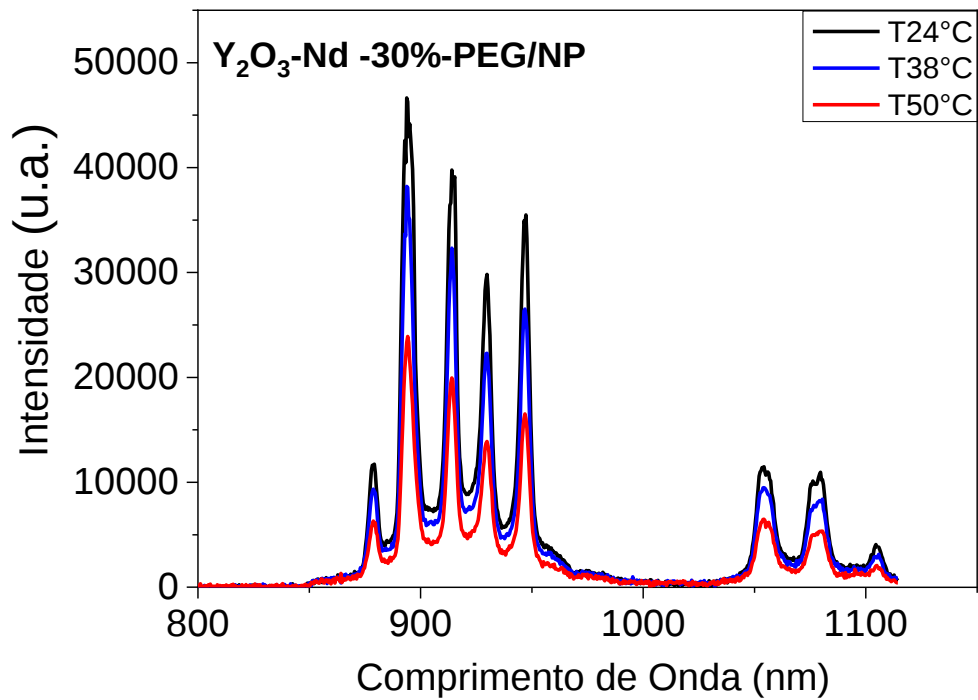


Figura 28: Espectro de luminescência da amostra de óxido de ítrio encapsulada com proporção de 30% com relação ao PEG ($Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP), em diferentes temperaturas, sendo elas: 24, 38 e 50 °C.

Aplicando-se a metodologia da razão de intensidade de fluorescência (RIF) para caracterizar as propriedades de sensoriamento para a amostra encapsulada $Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP em dispersão aquosa, a Figura 29 (a e b) apresenta o $\ln$ de RIF em função do inverso da temperatura e a curva de sensibilidade relativa referente à razão das emissões I_1 e I_5 . Estas emissões estão centradas em 878 e 946 nm, respectivamente. Foram escolhidas essas linhas de emissões pois estas podem ser associadas a diferentes transições dos subníveis $^4F_{3/2}$ para $^4I_{9/2}$ Stark e as demais linhas são compostas pela sobreposição de transições de ambos os subníveis $^4F_{3/2}$ Stark para diferentes subníveis $^4I_{9/2}$ Stark.

A curva da RIF em função do inverso da temperatura da amostra é apresentada na Figura 29 (a) em escala mono-log, da qual foram extraídos os parâmetros empíricos do sensor α e β (a partir da Eq. (6) apresentada no item 4.1.3 e repetida abaixo). O valor obtido para α foi de 622 ± 51 e para β foi de $2,67 \pm 0,16$. A partir destes parâmetros, foi possível calcular a sensibilidade relativa do nanomaterial, mostrada na Figura 29 (b). Com esta figura observou-se uma sensibilidade relativa para a amostra de $Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP em solução de aproximadamente $0,68\% K^{-1}$ ou $6,8 \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Diante desse resultado e comparando-se com o resultado obtido com o $Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C), é possível observar que o material encapsulado apresentou uma sensibilidade relativa maior, conforme está apresentado na

Tabela 5, tornando-o assim um material promissor. A sensibilidade relativa do material encapsulado não foi comparado com outros materiais encapsulados, seja por diferentes metodologias ou pela mesma metodologia utilizada neste trabalho, porque não há na literatura trabalhos realizados desta forma para aplicação em nanotermômetros.

$$\ln(RIF) = \ln(\beta) - \alpha \frac{1}{T} \quad (6)$$

Tabela 5 : Comparação da sensibilidade relativa para sensores das amostras não encapsulada ($Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C)) e encapsulada ($Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP) sintetizadas neste trabalho.

Sensor	Faixa de operação de temperatura	$Sr (10^{-3}k^{-1})$ à temperatura ambiente	Referência
$Y_2O_3:Nd$ -pó (1000 °C)	30-60	3,42	Este trabalho
$Y_2O_3:Nd$ -30% -PEG/NP	28-50	6,8	Este trabalho

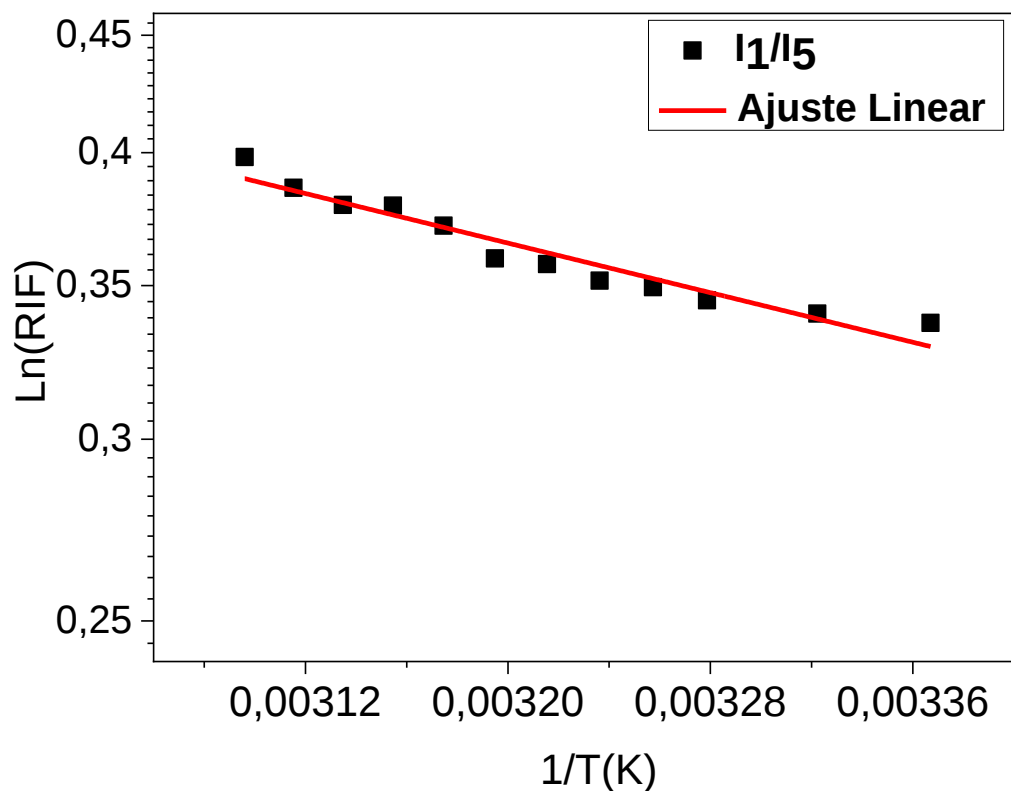


Figura 29 (a): Curva de calibração do sensor RIF da amostra encapsulada $Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP referente as linhas I_1/I_5 .

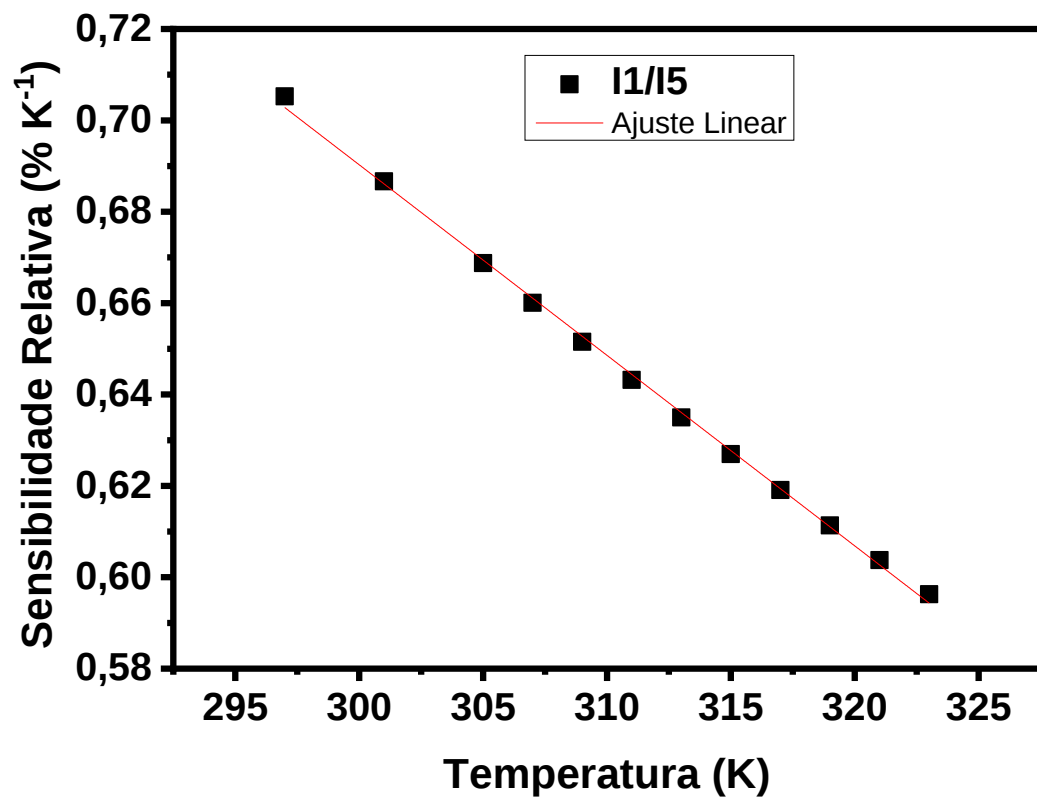


Figura 29 (b): Curva de sensibilidade relativa em função da temperatura da amostra encapsulada $Y_2O_3:Nd$ -30%-PEG/NP referente a razão I_1/I_5 .

CAPÍTULO V

Conclusões

5. Conclusões

Neste trabalho, nanopartículas de óxido de ítrio dopadas com 1% de neodímio foram preparadas com êxito por meio da rota sol-gel modificada utilizando água de rio. As amostras apresentaram fase única, com total inserção do dopante na estrutura cristalina. Além disso, ao calcinar as amostras em diferentes temperaturas observou-se tamanhos médios de cristalitos de 11 e 37 nm. E ambas apresentaram alta cristalinidade e fluorescência eficiente, onde foi possível identificar as linhas típicas de emissão do Nd^{3+} .

O desempenho das nanopartículas em pó como sensores ópticos de temperatura foi avaliado aplicando-se o método da razão de intensidade de fluorescência (RIF), onde foi possível determinar o parâmetro da sensibilidade relativa (S_r) à temperatura ambiente no intervalo de temperaturas fisiológicas. Os valores obtidos neste trabalho foram superiores quando comparados com outros sistemas baseados em Nd sob as mesmas condições de análise, demonstrando o potencial de aplicação das amostras como sensores ópticos de temperatura.

A mostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ encapsuladas foram obtidas aplicando-se a metodologia de Transição de Fase Induzida por Temperatura. Os resultados preliminares apontam que o encapsulamento se mostrou eficiente, com base nas caracterizações realizadas até o momento. Verificou-se que a reação usada modificou a distribuição de tamanhos das partículas e que foi possível fazer a dispersão em água do material obtido. Nessas dispersões, foi verificado com sucesso o sinal de fluorescência do Nd^{3+} e medidas de sensoriamento óptico de temperatura foram iniciadas.

CAPÍTULO VI

Perspectivas de trabalho futuro

6. Perspectivas de trabalho futuro

Devido ao surgimento da pandemia da Covid-19 fomos obrigados a suspender a maior parte das atividades presenciais em nosso laboratório em 2020 e parte de 2021. Assim que a Portaria nº 928, de 24 de setembro de 2021 entrou em vigor, o LPCM-NUPEG começou a funcionar em esquema de rodízio seguindo um rígido protocolo sanitário visando a segurança de todos os alunos, pesquisadores, técnicos e secretária. Por conta disso, parte do pretendido para a realização deste trabalho teve que ser adiado. Não foi possível, por exemplo, realizar mais medidas de sensoramento, testes citotóxicos, microscopia de fluorescência. Com eles seria possível avaliar a potencialidade das nanopartículas como marcadores fluorescentes em sistemas biológicos.

Passado este período de pandemia, teremos como próximos passos do desenvolvimento do projeto os seguintes pontos:

1. Utilizar outras técnicas de caracterização de materiais, como TEM, que nos permitam comprovar a eficiência da reação usada para encapsular as nanopartículas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$, bem como testar a metodologia de encapsulamento em outros sistemas, como o ZnO.
2. Dar continuidade às medidas de sensoramento óptico de temperatura das amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}$ encapsuladas.
3. Fazer testes in vitro das nanopartículas encapsuladas como sensor óptico.

CAPÍTULO VII

Referência Bibliográfica

7. Referência Bibliográfica

AIROLDI, C.; DE FARIAS, R. F. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 84–88, 2004.

ALENCAR, M. A. R. C.; MACIEL, G. S.; DE ARAÚJO, C. B.; PATRA, A. Er³⁺-doped BaTiO₃ nanocrystals for thermometry: Influence of nanoenvironment on the sensitivity of a fluorescence based temperature sensor. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 23, p. 4753–4755, 2004.

ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **J. Phys. Chem.**, v. 3654, n. 95, p. 13226–13239, 1996.

ALIVISATOS, A. P. **Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots.** [S. l.: s. n.]

ALIVISATOS, P. The use of nanocrystals in biological detection. **Nature Biotechnology**, v. 22, n. 1, p. 47–52, 2004.

ASSIS, J. M. C. de. Preparação e caracterização físico-química de dispersões sólidas de flubendazol obtidas por extrusão a quente. 2017.

BAI, Y.; WANG, Y.; PENG, G.; YANG, K.; ZHANG, X.; SONG, Y. Enhance upconversion photoluminescence intensity by doping Li⁺ in Ho³⁺ and Yb³⁺ codoped Y₂O₃ nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, n. 1–2, p. 676–678, 2009.

BARAT, B.; SIRK, S. J.; MCCABE, K. E.; LI, J.; LEPIN, E. J.; REMENYI, R.; AI, L. K.; OLAFSEN, T.; GAMBHIR, S. S.; WEISS, S.; WU, A. M. Cys-diabody quantum dot conjugates (ImmunoQdots) for cancer marker detection. **Bioconjugate Chemistry**, v. 20, n. 8, p. 1474–1481, 2009.

BAZYLÍŃSKA, U.; WAWRZYŃCZYK, D.; KULBACKA, J.; FRAÇKOWIAK, R.; CICHY, B.; BEDNARKIEWICZ, A.; SAMOĆ, M.; WILK, K. A. Polymeric nanocapsules with up-converting nanocrystals cargo make ideal fluorescent bioprobes. **Scientific Reports**, v. 6, n. c, p. 3–5, 2016.

BEHAFARID, F.; ROLDAN CUENYA, B. Towards the understanding of sintering

phenomena at the nanoscale: Geometric and environmental effects. **Topics in Catalysis**, v. 56, n. 15–17, p. 1542–1559, 2013.

BENARIE, M. Analytical uses of immobilized biological compounds for detection, medical and industrial uses. **Science of The Total Environment**, v. 77, n. 2–3, p. 298, 1988.

BENAYAS, A.; DEL ROSAL, B.; PÉREZ-DELGADO, A.; SANTACRUZ-GÓMEZ, K.; JAQUE, D.; HIRATA, G. A.; VETRONE, F. Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. **Advanced Optical Materials**, v. 3, n. 5, p. 687–694, 2015.

BRANDÃO-SILVA, A. C.; GOMES, M. A.; NOVAIS, S. M. V.; MACEDO, Z. S.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C. Size influence on temperature sensing of erbium-doped yttrium oxide nanocrystals exploiting thermally coupled and uncoupled levels' pairs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 478–488, 2018.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. [S. l.: s. n.]. v. 26

BRITES, C. D. S.; LIMA, P. P.; SILVA, N. J. O.; MILLÁN, A.; AMARAL, V. S.; PALACIO, F.; CARLOS, L. D. Thermometry at the nanoscale. **Nanoscale**, v. 4, n. 16, p. 4799–4829, 2012.

BUFFLE, J.; ALTMANN, R. S.; FILELLA, M.; TESSIER, A. Complexation by natural heterogeneous compounds: Site occupation distribution functions, a normalized description of metal complexation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 54, n. 6, p. 1535–1553, 1990.

CAMERON, P. **Optical sensors**. [S. l.: s. n.].

CARMO, E. L. do; FERNANDES, R. V. de B.; BORGES, S. V. Microencapsulação por spray drying, novos biopolímeros e aplicações na tecnologia de alimentos. **Journal of Chemical Engineering and Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 30–44, 2015.

CARVALHO, I. D. S. Produção de nanopátículas de Y₂O₃ puro e dopado com Neodímio utilizando água de rio. p. 81, 2017.

CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; BARISON, A.; ARAÚJO, G. C. L.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F.

D. Síntese, Caracterização e Estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO₂. v. 25, n. 6, p. 935–942, 2002.

CHANDAROY, P.; SEN, A.; HUI, S. W. Temperature-controlled content release from liposomes encapsulating Pluronic F127. **Journal of Controlled Release**, v. 76, n. 1–2, p. 27–37, 2001.

CHAVES, C. R. Síntese, Silanização e Caracterização de Pontos Quânticos de CdTe / CdS e CdS / Cd (OH)₂ Para Aplicações em Sistemas Biológicos. p. 153, 2011.

CORREIA, G. B. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Níquel para Óptica Não Linear. 2008.

CRUZ, B. M.; LILGE, T. S.; ANDRADE, A. B.; MOURA, R. P. R.; ALENCAR, M. A. R. C.; JR, J. J. R.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. One-step synthesis of YF₃: Nd rod-like particles for contactless luminescent thermometers. **Optical Materials**, v. 131, n. July, p. 112661, 2022.

CUNHA, G. da C.; ROMÃO, L. P. C.; MACEDO, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Powder Technology**, v. 254, p. 344–351, 2014.

DE, G.; QIN, W.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; WANG, Y.; CAO, C.; CUI, Y. Upconversion luminescence properties of Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures. **Journal of Luminescence**, v. 119–120, n. SPEC. ISS., p. 258–263, 2006.

DESNOYER, J. R.; MCHUGH, A. J. The effect of Pluronic on the protein release kinetics of an injectable drug delivery system. **Journal of Controlled Release**, v. 86, n. 1, p. 15–24, 2003.

DEL ROSAL, B.; ROCHA, U.; XIMENDES, E. C.; MARTÍN RODRÍGUEZ, E.; JAQUE, D.; SOLÉ, J. G. Nd³⁺ ions in nanomedicine: Perspectives and applications. **Optical Materials**, v. 63, p. 185–196, 2017.

DIALETACHI, E. L. G. Espalhamento Dinâmico de Luz em Sistemas Coloidais Diluídos. p. 165, 2017.

DIEGUES;, T. G.; FELINTO;, M. C. F. C.; CAMILO;, R. L.; YAMAMURA;, M.; SAMPAIO;, L. C.; BRITO;, G. E. S. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE MANGANÊS DOPADAS COM Eu^{3+} . **23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, n. 1, p. 5279–5290, 2018.

DRAMIC´ANIN, M. **Luminescence Thermometry. Methods, Materials and Applications.** [S. l.: s. n.]. v. 1

ECHLIN, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.** [S. l.: s. n.]. v. 1

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860–1870, 2009.

FREJ, M. L. Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros Calcogenetos (Ga 10 Ge 25 S 65) Milena Lima Frej Fotoluminescência Stokes e Anti-Stokes em Vidros. 2010.

FREUD, P. J.; PLANTZ, P. E. Sizing nanoparticles with dynamic light scattering. **Powder and Bulk Engineering**, v. 19, n. 2, p. 35–41, 2005.

FOX, M. Optical Properties of Solids. **Transport**, 1997.

G. BLASSE, B. C. G. **Luminescent Materials.** [S. l.: s. n.]

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials.** [S. l.: s. n.].

GAUCHER, G.; MARCHESSAULT, R. H.; LEROUX, J. C. Polyester-based micelles and nanoparticles for the parenteral delivery of taxanes. **Journal of Controlled Release**, v. 143, n. 1, p. 2–12, 2010.

GE, X.; WEI, R.; SUN, L. Lanthanide nanoparticles with efficient near-infrared-II emission for biological applications. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 8, n. 45, p. 10257–10270, 2020.

GETZ, M. N.; NILSEN, O.; HANSEN, P. A. Sensors for optical thermometry based on

luminescence from layered $\text{YVO}_4: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) thin films made by atomic layer deposition. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–11, 2019.

GHABBOUR, E.; DAVIES, G. **Humic substances Nature's Most Versatile Materials**. [S. l.: s. n.]. v. 110

GIOLITO, I.; IONASHIRO, M. A. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, n. 121, p. 17-24, 1980.

GOMES, M. A.; CARVALHO, I. S.; DOMINGOS, L. F. A.; BRANDÃO-SILVA, A. C.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; ALENCAR, M. A. R. C.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Temperature-sensitive luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ nanocrystals produced by an eco-friendly route. **Optical Materials**, v. 89, n. January, p. 536–542, 2019.

GOMES, M. de A. PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DOS NANOCRISTAIS DE Y_2O_3 PUROS E DOPADOS COM Eu^{3+} e Nd^{3+} . p. 83, 2010.

GONSALVES, J. K. M. C.; FERRO, J. N. S.; BARRETO, E. O.; NUNES, R. S.; VALERIO, M. E. G. Influence of concentration of hydroxyapatite surface modifier agent on bioactive composite characteristics. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17023–17031, 2016.

GUARINO, V.; IAFISCO, M.; SPRIANO, S. **Nanostructured biomaterials for regenerative medicine**. [S. l.: s. n.].

HAJIZADEH-OGHAZ, M.; RAZAVI, R. S.; BAREKAT, M.; NADERI, M.; MALEKZADEH, S.; REZAZADEH, M. Synthesis and characterization of Y_2O_3 nanoparticles by sol–gel process for transparent ceramics applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 78, n. 3, p. 682–691, 2016.

HARRISON, P.; VALAVANIS, A. **Quantum wells, wires and dots: theoretical and computational physics of semiconductor nanostructures**. [S. l.: s. n.]. v. 133

HEMMER, E.; BENAYAS, A.; LÉGARÉ, F.; VETRONE, F. Exploiting the biological windows: Current perspectives on fluorescent bioprobes emitting above 1000 nm. **Nanoscale Horizons**, v. 1, n. 3, p. 168–184, 2016.

HERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, M. A.; LOZANO-GORRÍN, A. D.; MARTÍN, I. R.;

RODRÍGUEZ-MENDOZA, U. R.; LAVÍN, V. Comparison of the sensitivity as optical temperature sensor of nano-perovskite doped with Nd³⁺ ions in the first and second biological windows. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 255, p. 970–976, 2018.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. [S. l.: s. n.]

IONASHIRO, M. GIOLITO. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. **Araraquara: Giz editorial**, 2004, p 96.

JAIN, K. K. Nanotechnology in clinical laboratory diagnostics. **Clinica Chimica Acta**, v. 358, n. 1–2, p. 37–54, 2005.

JAMIESON, T.; BAKHSHI, R.; PETROVA, D.; POCKOCK, R.; IMANI, M.; SEIFALIAN, A. M. Biological applications of quantum dots. **Biomaterials**, v. 28, n. 31, p. 4717–4732, 2007.

JOSHI, C.; DWIVEDI, A.; RAI, S. B. Structural morphology, upconversion luminescence and optical thermometric sensing behavior of Y₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ nano-crystalline phosphor. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 129, p. 451–456, 2014.

KHACHATOURIAN, A. M.; GOLESTANI-FARD, F.; SARPOOLAKY, H.; VOGT, C.; VASILEVA, E.; MENSİ, M.; POPOV, S.; TOPRAK, M. S. Microwave synthesis of Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors: A study on the influence of dopant concentration and calcination temperature on structural and photoluminescence properties. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 1–8, 2016.

KOLESNIKOV, I. E.; GOLYEVA, E. V.; KUROCHKIN, M. A.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. D. Nd³⁺-doped YVO₄ nanoparticles for luminescence nanothermometry in the first and second biological windows. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 235, p. 287–293, 2016.

KOLESNIKOV, I. E.; MAMONOVA, D. V.; LÄHDERANTA, E.; KOLESNIKOV, E. Y.; KUROCHKIN, A. V.; MIKHAILOV, M. D. Synthesis and characterization of Y₂O₃:Nd³⁺ nanocrystalline powders and ceramics. **Optical Materials**, v. 75, p. 680–685, 2018.

KOLESNIKOV, I. E.; KALINICHEV, A. A.; KUROCHKIN, M. A.; MAMONOVA, D. V.;

KOLESNIKOV, E. Y.; KUROCHKIN, A. V.; LÄHDERANTA, E.; MIKHAILOV, M. D. Y2O3:Nd3+ nanocrystals as ratiometric luminescence thermal sensors operating in the optical windows of biological tissues. **Journal of Luminescence**, v. 204, n. May, p. 506–512, 2018.

LARKIN, P. J. Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation. *In: Religions*. [S. l.: s. n.]. v. 9p. 230.

LI, Z.; DING, X.; CONG, H.; WANG, S.; YU, B.; SHEN, Y. Recent advances on inorganic lanthanide-doped NIR-II fluorescence nanoprobe for bioapplication. **Journal of Luminescence**, v. 228, n. July, p. 117627, 2020.

LIU, W.; HOWARTH, M.; GREYTAK, A. B.; ZHENG, Y.; NOCERA, D. G.; TING, A. Y.; BAWENDI, M. G. Compact Biocompatible Quantum Dots Functionalized for Cellular imaging. n. 11, p. 1–11, 2009.

LOJPUR, V.; NIKOLIĆ, G.; DRAMIĆANIN, M. D. Luminescence thermometry below room temperature via up-conversion emission of Y2O3:Yb3+,Er3+ nanophosphors. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 20, 2014.

LUCAS, D.; KOŽÁK, J.; RAUTENBERG, A.; CHRÉTIEN, C.; PELLEQUER, Y.; LAMPRECHT, A. Designing highly porous amorphous celecoxib particles by spray freeze drying leads to accelerated drug absorption in-vivo. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 174, n. October 2021, p. 20–28, 2022.

LUIS, F.; MONCAYO, G. **Nanomaterial Characterization**. [S. l.: s. n.].

LUO, Y.; WANG, J.; WANG, J.; LI, J.; HU, Z. Theoretical predictions on elastic stiffness and intrinsic thermal conductivities of yttrium silicates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 3, p. 945–951, 2014.

MADANE, R. G.; MAHAJAN, H. S. Curcumin-loaded nanostructured lipid carriers (NLCs) for nasal administration: design, characterization, and in vivo study. **Drug Delivery**, v. 23, n. 4, p. 1326–1334, 2016.

MALISCA, A. M. Microspocia eletrônica de Varredura e Microanálise. **Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC**, 2006.

MAYRINCK, C.; RAPHAEL, E.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MEDINTZ, I. L.; KONNERT, J. H.; CLAPP, A. R.; STANISH, I.; TWIGG, M. E.; MATTOUSSI, H.; MAURO, J. M.; DESCHAMPS, J. R. A fluorescence resonance energy transfer-derived structure of a quantum dot-protein bioconjugate nanoassembly. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 101, n. 26, p. 9612–9617, 2004.

MEDINTZ, I. L.; UYEDA, H. T.; GOLDMAN, E. R.; MATTOUSSI, H. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. **Nature Materials**, v. 4, n. 6, p. 435–446, 2005.

MICHALET, X.; BENTOLILA, L. A.; WEISS, S. Molecular Imaging: Physics and Bioapplications of Quantum Dots. **Advances in Medical Physics**, p. 111–127, 2008.

MURTHY, K. V. R.; VIRK, H. S. Luminescence phenomena: An introduction. **Defect and Diffusion Forum**, v. 347, p. 1–34, 2014.

ONODA-YAMAMURO, N.; HONDA, H.; IKEDA, R.; YAMAMURO, O.; MATSUO, T.; OIKAWA, K.; KAMIYAMA, T.; IZUMI, F. **Neutron powder diffraction study of the low-temperature phases of KNO₂**. [*S. l.: s. n.*]. v. 10

PARKER, D. Luminescent lanthanide sensors for pH, p O₂ and selected anions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 205, n. 1, p. 109–130, 2000.

PODOWITZ, S. R.; GAUMÉ, R.; FEIGELSON, R. S. Effect of europium concentration on densification of transparent Eu:Y₂O₃ scintillator ceramics using hot pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 1, p. 82–88, 2010.

REZENDE, M.V.S., MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., 2012, “X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl₂O₄”, **Journal of Luminescence**, v.132, p.1106-1111.

RIBEIRO DE BARROS, H.; CARDOSO, M. B.; CAMARGO DE OLIVEIRA, C.; CAVICHIOLO FRANCO, C. R.; DE LIMA BELAN, D.; VIDOTTI, M.; RIEGEL-VIDOTTI, I. C. Stability of gum Arabic-gold nanoparticles in physiological simulated pHs and their

selective effect on cell lines. **RSC Advances**, v. 6, n. 12, p. 9411–9420, 2016.

RITA, A.; FIGUEIRAS, R.; COIMBRA, A. B.; JOSÉ, F.; VEIGA, B. Nanotecnologia na saúde: aplicações e perspectivas. **Boletim Informativo Geum**, v. 5, n. 2, p. 14, 2014.

ROCHA, U.; JACINTO DA SILVA, C.; FERREIRA SILVA, W.; GUEDES, I.; BENAYAS, A.; MARTÍNEZ MAESTRO, L.; ACOSTA ELIAS, M.; BOVERO, E.; VAN VEGGEL, F. C. J. M.; GARCÍA SOLÉ, J. A.; JAQUE, D. Subtissue thermal sensing based on neodymium-doped LaF₃ nanoparticles. **ACS Nano**, v. 7, n. 2, p. 1188–1199, 2013.

RODOLFO HANZL, E. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química Mesoestruturados Via Método Sol-Gel por Template com Surfactantes. p. 89, 2009.

RUNOWSKI, M.; STOPIKOWSKA, N.; SZEREMETA, D.; GODERSKI, S.; SKWIERCZYŃSKA, M.; LIS, S. Upconverting Lanthanide Fluoride Core@Shell Nanorods for Luminescent Thermometry in the First and Second Biological Windows: β -NaYF₄:Yb³⁺-Er³⁺@SiO₂ Temperature Sensor. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 14, p. 13389–13396, 2019.

SANG, K.; YUNG, J.; HANG, S.; SUK, B.; YOON, S.; KIM, K.; JEON, H.; CHAN, I.; HONG, S. Paclitaxel-loaded Pluronic nanoparticles formed by a temperature-induced phase transition for cancer therapy. **Journal of Controlled Release**, v. 148, n. 3, p. 344–350, 2010.

SANTOS, P. T. D. S. Síntese De Alumina Pelo Método Sol-Gel Aplicação Da Ozonólise Do Negro De Síntese De Alumina Pelo Método Sol-Gel Aplicação Da Ozonólise Do Negro De. p. 74, 2016.

SILVA, D. L.; PUGINA, R. S.; CAIUT, J. M. A. Green, red, and near-infrared up-conversion emission of NaY(MoO₄)₂:Er³⁺ submicrometric particles obtained by one-step synthesis, and its thermometric application. **Journal of Luminescence**, v. 243, n. July 2021, 2021.

SCARFE, L. *et al.* Preclinical imaging methods for assessing the safety and efficacy of regenerative medicine therapies. **npj Regenerative Medicine**, v. 2, n. 1, 2017.

SOBRAL, G. A.; GOMES, M. A.; AVILA, J. F. M.; RODRIGUES, J. J.; MACEDO, Z. S.; ALENCAR, M. A. R. C. A comparative study of Er³⁺, Er³⁺-Eu³⁺, Er³⁺-Tb³⁺, and Er³⁺-Eu³⁺-

Tb³⁺ Codoped Y₂O₃ nanoparticles as optical heaters. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

SOUZA, M. R. de. PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES DE InAs / GaAs PROPRIEDADES ÓPTICAS DE PONTOS QUÂNTICOS SEMICONDUTORES DE InAs / GaAs. p. 78, 2019.

STOPIKOWSKA, N.; RUNOWSKI, M.; WOŹNY, P.; GODERSKI, S.; LIS, S. Improving temperature resolution of luminescent nanothermometers working in the near-infrared range using non-thermally coupled levels of Yb³⁺ & Tm³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 228, n. September, 2020.

VETRONE, F.; NACCACHE, R.; ZAMARRÓN, A.; DE LA FUENTE, A. J.; SANZ-RODRÍGUEZ, F.; MAESTRO, L. M.; RODRIGUEZ, E. M.; JAQUE, D.; SOLE, J. G.; CAPOBIANCO, J. A. Temperature sensing using fluorescent nanothermometers. **ACS Nano**, v. 4, n. 6, p. 3254–3258, 2010.

WANG, C.; JIN, Y.; ZHANG, R.; YAO, Q.; HU, Y. A review and outlook of ratiometric optical thermometer based on thermally coupled levels and non-thermally coupled levels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 894, p. 162494, 2022.

WANG, F.; TAN, W. B.; ZHANG, Y.; FAN, X.; WANG, M. Luminescent nanomaterials for biological labelling. **Nanotechnology**, v. 17, n. 1, 2006.

WANG, Q.; LIAO, M.; LIN, Q.; XIONG, M.; MU, Z.; WU, F. A review on fluorescence intensity ratio thermometer based on rare-earth and transition metal ions doped inorganic luminescent materials. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 850, p. 156744, 2021.

WELLER, H. Quantized Semiconductor Particles: A novel state of matter for materials science. **Advanced Materials**, v. 5, n. 2, p. 88–95, 1993.

WILLIAM D. CALLISTER, J. D. G. R. **Ciência dos materiais - Callister - 8ª Ed-compactado.pdf**. [S. l.: s. n.]

WU, X.; LIU, H.; LIU, J.; HALEY, K. N.; TREADWAY, J. A.; LARSON, J. P.; GE, N.; PEALE, F.; BRUCHEZ, M. P. Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots. **Nature Biotechnology**, v. 21, n. 1, p. 41–

46, 2003.

XIA, L.; WEN, G.; SONG, L.; WANG, X. Sol-gel synthesis and crystallization behaviour of β -spodumene. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 134–139, 2009.

XU, W.; ZHAO, D.; ZHU, X.; ZHENG, L.; ZHANG, Z.; CAO, W. NIR to NIR luminescence thermometry in core/multishells-structured nanoparticles operating in the biological window. **Journal of Luminescence**, v. 225, n. May, p. 117358, 2020.

YUAN, J.; WANG, G. Lanthanide-based luminescence probes and time-resolved luminescence bioassays. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 5, p. 490–500, 2006.

ZHANG, Z.; AL-RUBEAI, M.; THOMAS, C. R. Effect of Pluronic F-68 on the mechanical properties of mammalian cells. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 14, n. 12, p. 980–983, 1992.

ZHENG, T.; ZHOU, L.; QIU, X.; YANG, D.; RUNOWSKI, M.; LIS, S.; DU, P.; LUO, L. Er³⁺, Yb³⁺ co-doped Sr₃(PO₄)₂ phosphors: A ratiometric luminescence thermometer based on Stark levels with tunable sensitivity. **Journal of Luminescence**, v. 227, n. May, p. 117517, 2020.

ZERO, K.; PECORA, R. **Dynamic Light Scattering applications of photon correlation spectroscopy**. [S. l.: s. n.].

ZHOU, S.; WEI, X.; LI, X.; CHEN, Y.; DUAN, C.; YIN, M. Temperature sensing based on the cooperation of Eu³⁺ and Nd³⁺ in Y₂O₃ nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 246, p. 352–357, 2017.

ZHOU, X.; WANG, Y.; WANG, H.; XIANG, L.; YAN, Y.; LI, L.; XIANG, G.; LI, Y.; JIANG, S.; TANG, X.; ZHOU, X. Nd³⁺ and Nd³⁺/Yb³⁺-incorporated complexes as optical thermometer working in the second biological window. **Sensing and Bio-Sensing Research**, v. 29, n. April, 2020.