

Isabel Maria Campos Gonçalves

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe_3O_4 dopados com lantanídeos

Dissertação do Mestrado Integrado na área científica de Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pela Doutora Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa, e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Foto de capa: Círculos de difração obtidos no TEM para os nanocomplexos

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$



Isabel Maria Campos Gonçalves

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Luísa Maria Rocha Durães (CIEPQPF, Dep. de Engenharia Química)

Maria Benilde Faria de Oliveira e Costa (CEMDRX, Dep. de Física)

Coimbra, 2016

Instituições de acolhimento:



Centro de Física da Universidade de Coimbra



Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos
Produtos da Floresta

Colaborações:

Centro de Química da Universidade de Coimbra
Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
Centro de Neurociências e Biologia Celular da Universidade de Coimbra

“Success is not the key to happiness. Happiness is the key to success.

If you love what you are doing, you will be successful.”

Albert Schweitzer

Agradecimentos

A realização desta dissertação teve a contribuição de várias pessoas a quem desejo agradecer:

Em primeiro lugar, quero agradecer às minhas orientadoras, Professora Doutora Luísa Durães e Professora Doutora Benilde Costa pelo incansável apoio prestado durante a realização deste trabalho e por todo os ensinamentos transmitidos.

Ao Doutor João Pina quero agradecer por toda a disponibilidade, ajuda prestada e partilha de conhecimento.

À Professora Doutora Teresa Vieira por ter permitido a utilização do TEM e ao Doutor Rúben Santos pela realização das imagens e por toda a disponibilidade.

À Doutora Luísa Cortes pela ajuda na realização da microscopia multifotão e por todos os ensinamentos transmitidos.

Ao Engenheiro Paulo Santos e Engenheiro André Gaspar por me transmitirem a sua experiência e conhecimento e por todas as dúvidas que me esclarecem durante este trabalho.

Aos meus colegas de laboratório por todo o companheirismo, a ajuda e pela força que sempre me deram.

Aos meus amigos, por me acompanharem não só durante este trabalho, mas durante os 5 anos do curso, por todo o apoio e motivação.

À minha família e em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional. Sem eles não teria a oportunidade de embarcar nesta fase da minha vida.

Agradeço ao CIEPQPF e ao CFisUC, bem como o acesso à plataforma TAIL-UC com fundos do projeto ICT/2009/02/012/1890, QREN-Mais Centro. Este trabalho foi também financiado por fundos FEDER através do programa operacional para os fatores competitivos- *COMPETE and National Funds*, através da FCT- Fundação para a Ciência e Tecnologia sob o projeto PEst-C/EQB/UI102/2013.

Resumo

O presente trabalho tem como objetivo obter nanocomplexos multifuncionais, constituídos por um *core* superparamagnético e uma *shell* luminescente por *upconversion*, sintetizando nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas com iões lantanídeos. Estes materiais possuem propriedades luminescentes únicas e podem ser controlados através de um campo magnético externo, podendo ser utilizados em inúmeras aplicações nomeadamente, nas áreas biomédica e ambiental.

Sintetizaram-se 3 nanocomplexos distintos: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. O primeiro é obtido recorrendo ao método de microemulsão e co-precipitação e os restantes ao método de decomposição térmica. O nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ foi submetido a um tratamento térmico de modo a verificar qual a influência deste nas propriedades finais. Os materiais obtidos foram alvo de caracterização físico-química, magnética e de luminescência.

Os difractogramas obtidos provaram que os materiais eram constituídos por duas fases cristalinas. O nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ são constituídos por óxido de ferro e LaF_3 hexagonal e os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ por óxido de ferro e NaYF_4 hexagonal. A presença dos iões de lantanídeo nos nanocomplexos foi comprovada através dos espectros de EDS.

A análise de VSM revelou que todos os materiais produzidos possuem superparamagnetismo, visto que, a cima da temperatura de bloqueio, as curvas de magnetização não possuem histerese e consequentemente os materiais não possuem coercitividade e magnetização remanescente. Obteve-se uma magnetização de saturação de 10.2 emu.g^{-1} , 5.4 emu.g^{-1} , 8.3 emu.g^{-1} , 14.0 emu.g^{-1} para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com tratamento térmico, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, respetivamente.

A presença do processo de *upconversion* nos nanocomplexos sintetizados foi comprovada pela análise efetuada no microscópio multifotão. Excitaram-se as nanopartículas com um laser com comprimento de onda de 980 nm e obtiveram-se picos de emissão na zona do visível. Os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico emitem picos a 501 nm e 675 nm, e a 540 nm e 657 nm, respetivamente. Conclui-se que o tratamento térmico melhora as propriedades de luminescência, visto que os nanocomplexos que foram sujeitos ao tratamento térmico têm maior intensidade de luminescência.

Para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ obtiveram-se três picos de emissão, 520 nm, 540 nm e 657 nm, enquanto que para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ se obtiveram apenas dois a 540 nm e 647 nm. Estes picos coincidem com os picos de emissão reportados na literatura para os respectivos iões.

Os resultados obtidos para os nanocomplexos sintetizados neste trabalho comprovam que estes têm potencial para futuras aplicações. É de realçar que os resultados do nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ são bastante promissores, uma vez que não existem reportados na literatura nanocomplexos semelhantes. Foi possível provar que se podem obter materiais com boas propriedades magnéticas e luminescentes quando se recorre ao ião Ho^{3+} como ião ativador.

Abstract

This work aims to obtain multifunctional nanocomplexes consisting of a superparamagnetic core and an upconversion luminescent shell, synthesizing iron oxide nanoparticles functionalized with lanthanide ions. These materials have unique luminescent properties that can be controlled by an external magnetic field, which can be used in numerous applications especially in the biomedical and environmental fields.

Three distinct nanocomplexes have been synthesized: $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. The first is obtained using the microemulsion and co-precipitation method and the latter using the thermal decomposition method. A heat treatment was applied to the $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocomplex in order to evaluate its influence on the nanocomplex's final properties. The materials were subjected to physical-chemical, magnetic and luminescence characterization.

The diffractograms obtained showed that the material consisted of two crystalline phases. The $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocomplex is constituted by iron oxide and hexagonal LaF_3 and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocomplexes by iron oxide and hexagonal NaYF_4 . The presence of lanthanide ions was confirmed by EDS spectra.

The VSM analysis revealed that all produced materials have superparamagnetism, because above the locking temperature the magnetisation curves do not possess hysteresis and consequently the materials have no remanence and coercivity. A saturation magnetization of 10.2 emu.g^{-1} , 5.4 emu.g^{-1} , 8.3 emu.g^{-1} , 14.0 emu.g^{-1} for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ without heat treatment, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ with heat treatment, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocomplexes were obtained, respectively.

The presence of the upconversion process in the synthesized nanocomplexes was confirmed by the analysis carried out in multiphoton microscope. The nanoparticles were excited with a laser at 980 nm and emission peaks in the visible range were obtained. The nanocomplexes $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ without and with thermal treatment emitted peaks at 501 nm and 675 nm, and 540 nm and 657 nm, respectively. It can be concluded that heat treatment improves the luminescence properties, since the nanocomplexes that were subjected to heat treatment have higher intensity of luminescence.

For $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanocomplex three peaks of emission were obtained at, 520 nm, 540 nm and 657 nm, while for $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocomplex only two are obtained

at 540 nm and 647 nm. These peaks coincide with the emission peaks reported in the literature for the respective ions.

The results obtained for the synthesized nanocomplexes show that they have potential for future applications. The results of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ nanocomplex are very promising, since similar nanocomplexes are yet to be reported in literature. This work proves the possibility to obtain materials with good magnetic and luminescent properties when using the Ho^{3+} ion as activator.

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice de Imagens	xi
Índice de tabelas	xv
Acrónimos	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivos e Motivação	1
1.2. Organização da Dissertação	2
2. Fundamentos Teóricos.....	3
2.1. Nanopartículas Luminescentes	3
2.1.1. Luminescência.....	3
2.1.2. Fenómeno de <i>Upconversion</i>	4
2.1.3. Iões de Lantanídeos	7
2.1.4. Estrutura das UCNPs	7
2.1.5. Métodos de Síntese.....	12
2.1.6. Aplicações	15
2.2. Nanopartículas Magnéticas	19
2.2.1. Magnetismo	19
2.2.2. Superparamagnetismo	21
2.2.3. Óxidos de Ferro	22
2.2.4. Métodos de Síntese de SPIONs.....	24
2.2.5. Aplicações	27
2.3. Nanocomplexos Superparamagnéticos e Luminescentes	28
3. Materiais e Métodos	33
3.1. Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	33

3.1.1. Materiais	33
3.1.2. Preparação de Reagentes	34
3.1.3. Síntese de Fe ₃ O ₄	34
3.1.4. Síntese de Fe ₃ O ₄ @NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ e Fe ₃ O ₄ @NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺	34
3.2. Síntese de Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	35
3.2.1. Materiais	35
3.2.2. Síntese de Fe ₃ O ₄	35
3.2.3. Funcionalização com Grupos Carboxilato.....	36
3.2.4. Síntese de Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	37
3.3. Técnicas de Caracterização	38
3.3.1. Análise Térmica.....	38
3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	38
3.3.3. Difração de Raios-X (XRD)	39
3.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva (SEM-EDS)	40
3.3.5. Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM).....	41
3.3.6. Magnetómetro de Amostra Vibrante (VSM).....	42
3.3.7. Espectroscopia de Mössbauer.....	43
3.3.8. Microscopia Multifotão	45
4. Resultados Obtidos e Discussão	47
4.1. Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ : Yb ³⁺ /Er ³⁺	47
4.1.1. Aspetos Relevantes da Síntese.....	47
4.1.2. FTIR.....	47
4.1.3. Difração de Raios-X	49
4.1.4. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)	51
4.1.5. Microscopia Eletrónica de Transmissão.....	54
4.1.6. Magnetómetro de Amostra Vibrante	55
4.1.7. Espectroscopia de Mössbauer.....	58
4.1.8. Microscopia Multifotão	59

4.2. Fe ₃ O ₄ @NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Er ³⁺	61
4.2.1. Aspectos Relevantes da Síntese	61
4.2.2. Difração de Raios-X.....	62
4.2.3. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	64
4.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	65
4.2.5. Magnetômetro de Amostra Vibrante.....	66
4.2.6. Microscopia Multifotão.....	69
4.3. Fe ₃ O ₄ @NaYF ₄ : Yb ³⁺ /Ho ³⁺	70
4.3.1. Aspectos Relevantes da Síntese	70
4.3.2. Difração de Raios-X.....	70
4.3.3. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X	71
4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	73
4.3.5. Magnetômetro de Amostra Vibrante.....	74
4.3.6. Microscopia Mössbauer	75
4.3.7. Microscopia Multifotão.....	77
4.4. Comparação dos Nanocomplexos Sintetizados	79
5. Conclusões e Trabalhos Futuros.....	81
6. Referências	85
Anexo A. Transições eletrônicas e regras de seleção.....	93
Anexo B. Espectros de EDS	95
Anexo C. Testes de Luminescência.....	97
Anexo D. Preparação dos reagentes	101

Índice de Imagens

Figura 1. Esquema do mecanismo de ESA.	4
Figura 2. Esquema do mecanismo de ETU.	5
Figura 3. Esquema do mecanismo de CS.	6
Figura 4. Esquema do mecanismo de PA.	6
Figura 5. Diagrama de nível de energia que apresentam os processos típicos de UC para Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} . As setas tracejadas-pontilhadas, pontilhadas e cheias representam excitação, relaxamento multifonão, e processos de emissão, respetivamente. As notações $^{2S+1}L_J$ usados para designar os níveis de energia f referem-se aos números quânticos s (spin), l (orbital) e J (momento quântico angular), de acordo com a notação de Russel-Saunders. A excitação dos iões ativadores ocorre por transferência de energia ou por excitação direta. Adaptado de Zhang (2015).	10
Figura 6. Diagramas de níveis de energia e vias de transferência de energia entre $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Adaptado de (Sun et al., 2015).	11
Figura 7. Representação das várias fases de crescimento de nanopartículas $\alpha\text{-NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ por decomposição térmica. Adaptado de Chen et al. (2012).	13
Figura 8. Resumo das aplicações biológicas dos UCNPs.	16
Figura 9. Esquema do princípio de funcionamento do fotocatalisador $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$. Adaptado de (Li et al., 2013).	18
Figura 10. a) Esquema da variação da coercividade intrínseca, H_{ci} , com o diâmetro das partículas, D. Adaptado de Cullity et all. (2011); b) Representação esquemática da curva de magnetização para materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos.	21
Figura 11. Representação da estrutura cristalina da espinela invertida da magnetite. Adaptado de (Martin et al., 2007).	23
Figura 12. Representação esquemática da síntese de SPIONs por decomposição térmica. Adaptado de Santos (2015).	25
Figura 13. Representação esquemática da síntese de SPIONs por microemulsão. Adaptado de Lin, Kim et al. 2008.	27
Figura 14. Montagem utilizada para a síntese de Fe_3O_4 por decomposição térmica e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ e Ho^{3+}). Placa de agitação, manta de aquecimento, condensador e borbulhador.	33
Figura 15. Representação esquemática da funcionalização das SPNPs com grupos carboxilo e da ligação destes grupos com os iões Ln^{3+}	35

Figura 16. Montagem utilizada para a síntese de Fe ₃ O ₄ por microemulsão. Reator de três bocas com camisa, borbulhador, homogenizer.	36
Figura 17. Interações hiperfinas num núcleo de ⁵⁷ Fe, e correspondente espectro de Mössbauer. Adaptado de Cornell et. all (2006).	44
Figura 18. Espectros de FTIR dos SPIONs sintetizados por microemulsão dos SPIONs funcionalizados TEOS, APTES e anidrido succínico. (ν- stretching, δ- bending)	48
Figura 19. Difractograma dos SPIONs sintetizados por microemulsão.	50
Figura 20. Difractograma dos nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.	50
Figura 21. Espectro de EDS dos SPIONs sintetizados por microemulsão.	52
Figura 22. Espectro de desconvulsão dos nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sem tratamento térmico.	53
Figura 23. Espectro de desconvulsão dos nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ com tratamento térmico.	53
Figura 24. Imagens obtidas no TEM e histograma da distribuição de tamanhos para os nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sem tratamento térmico.	54
Figura 25. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para os SPIONs sintetizados por microemulsão e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.	55
Figura 26. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sem tratamento térmico e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.	56
Figura 27. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ com tratamento térmico e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.	56
Figura 28. Curvas FC e ZFC para os (a) SPIONs sintetizados por microemulsão e para os (b) nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sem tratamento térmico (STT) e com tratamento térmico (TT).	57
Figura 29. Espectro de Mössbauer a baixa temperatura e à temperatura ambiente dos SPIONs sintetizados por microemulsão.	58
Figura 30. Imagens dos nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ sem tratamento térmico obtidas no microscópio multifotão (a) em transmitância e (b) com excitação a 980 nm. Ampliação 40x.	59
Figura 31. Imagens dos nanocomplexos Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺ com tratamento térmico obtidas no microscópio multifotão (a) em transmitância e (b) com excitação a 980 nm. Ampliação 40x.	59

Figura 32. Espectros de luminescência obtidos no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.	60
Figura 33. Termograma dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica	61
Figura 34. Difractograma dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica.	63
Figura 35. Difractograma dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	63
Figura 36. Espectro de EDS dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica.....	64
Figura 37. Espectro de desconvulsão do EDS dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	65
Figura 38. Imagens obtidas no TEM e histograma da distribuição de tamanhos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	66
Figura 39. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.	67
Figura 40. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.	67
Figura 41. Curvas FC e ZFC para (a) os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e (b) para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	68
Figura 42. Imagens dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ obtidas no microscópio multifotão em (a) transmitância e (b) com excitação a 980 nm. Ampliação 40x.....	69
Figura 43. Espectros de luminescência obtidos no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	69
Figura 44. Difractograma dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	71
Figura 45. Espectro de desconvulsão do EDS dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	72
Figura 46. Imagens obtidas no TEM (a) e histograma da distribuição de tamanhos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	73
Figura 47. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.	74
Figura 48. Curvas FC e ZFC para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	75
Figura 49. Espectro de Mössbauer à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica e dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	75

Figura 50. Espectro de Mössbauer a baixa temperatura dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica e dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	76
Figura 51. Imagens dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ obtidas no microscópio multifotão em (a) transmitância e (b) com excitação a 980 nm (b). Ampliação 40x.....	77
Figura 52. Espectro de luminescência obtido no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	77

Índice de tabelas

Tabela 1. Energia de fonões de alguns materiais utilizados como materiais hospedeiros em UCNPs. Adaptado de Da Costa et al. (2014).	8
Tabela 2. Principais emissões das diferentes combinações de ativadores e materiais hospedeiros, utilizando o Yb como sensibilizador. Adaptado de Wang et al. (2011).	12
Tabela 3. Vantagens e desvantagens das principais vias de síntese de UCNPs, Adaptado de Da Costa et al.(2014) e Wang et al. (2009).	12
Tabela 4. Iões dopantes e materiais hospedeiros utilizados para cada tipo de célula solar e respectivo comprimento de onda de excitação. Adaptado de Ramasamy et al. (2014).	17
Tabela 5. Suscetibilidade magnética, comportamento atômico e magnético dos diferentes tipos de magnetismo.	20
Tabela 6. Propriedades físico-químicas da Magnetite e Maghemite. Adaptado de Cornell e Schwertmann 2006.	22
Tabela 7. Comparação entre os diferentes métodos de síntese de nanopartículas magnéticas. Adaptado de Lu, Salabas et al. 2007)	24
Tabela 8. Trabalhos da literatura em que se sintetizam materiais com core magnético e shell luminescente por upconversion.	29
Tabela 9. Trabalhos da literatura em que se sintetizam materiais com core magnético e shell luminescente por upconversion (continuação).	30
Tabela 10. Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico.	51
Tabela 11. Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste dos espectros apresentados na figura 1 para os SPIONs sintetizados por microemulsão.	58
Tabela 12. Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	64
Tabela 13. Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	71
Tabela 14. Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste dos espectros apresentado na figura 2 e na figura 3 para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$	76
Tabela 15. Comparação das propriedades dos nanocomplexos sintetizados.	79

Acrónimos

APTES	Aminopropiltriétoxissilano
a-Si	Silício amorfo
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
c-Si	Sílica cristalina
DMF	N,N-Dimetilformamida
DRX	Difração de Raios-X (<i>X-ray Diffraction</i>)
DSSC	Células solares sensibilizadas por corantes
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E ₀	Estado fundamental
E ₁	Primeiro estado excitado
E ₂	Segundo estado excitado
ETU	Transferência de energia (<i>Energy transfer upconversion</i>)
ESA	Absorção de Estado Excitado (<i>Excited-state absorption</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
Fe(acac) ₃	Acetilacetonato de ferro III
FC	<i>Field Cooling</i>
GSA	Absorção de estado fundamental (<i>ground state absorption</i>)
Ln	Lantanídeo
IR	Radiação Infravermelho (<i>Infrared</i>)
OM	Oleilamina
OA	Ácido oleico
PA	Avalanche de Fótons (<i>Photon avalanche</i>)
QDs	<i>Quantum dots</i>
SPIONs	Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (<i>Superparamagnetic iron oxide nanoparticles</i>)
SPNPs	Nanopartículas superparamagnéticas (<i>Superparamagnetic nanoparticles</i>)
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão (<i>Transmission electron microscopy</i>)
TEOS	Tetraetilortossilicato
THF	Tetrahidrofurano
UC	<i>Upconversion</i>

UV	Radiação ultravioleta (<i>Ultraviolet</i>)
UCNPs	Nanopartículas com <i>upconversion</i> (<i>Upconversion nanoparticles</i>)
VSM	Magnetómetro de Amostra Vibrante (<i>Vibrating sample magnetometer</i>)
VIS	Radiação visível
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>

1. Introdução

1.1. Objetivos e Motivação

A motivação para o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias prende-se com a solução de problemas com os quais a nossa sociedade se debate. Os novos materiais têm de possuir cada vez mais requisitos de modo a ultrapassar as suas limitações para uma dada aplicação. Assim, os materiais híbridos ganham cada vez mais destaque no desenvolvimento de novos materiais, uma vez que permitem conjugar diferentes propriedades num só material.

A luminescência por *upconversion* através de iões lantanídeos é uma característica distintiva que pode ser conferida a materiais híbridos, uma vez que estes passam a emitir radiação num comprimento de onda inferior (maior energia) ao comprimento de onda de absorção. Para além disso, exibem um elevado tempo de vida de luminescência, elevado deslocamento anti-Stokes (elevada energia emitida), boa estabilidade química e elevada compatibilidade biológica.

Em particular, a conjugação de um material magnético com um material luminescente por *upconversion*, permite a obtenção de um material híbrido que emite radiação na gama do visível quando excitado com radiação próxima do IV, e que, simultaneamente, pode ser manipulado recorrendo a um campo magnético externo. Estes materiais têm despertado interesse especialmente para aplicações biomédicas, nomeadamente em imagiologia e entrega de fármacos.

Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver nanocomplexos constituídos por um *core* magnético e uma *shell* luminescente que exibam luminescência por *upconversion*, sendo que para se obter o processo de *upconversion* recorre-se ao uso de lantanídeos e para que estes materiais sejam magnéticos a óxidos de ferro. Para se obterem melhores propriedades luminescentes será utilizado um sistema que possui a combinação de 2 lantanídeos no mesmo material, de modo a que ocorra o mecanismo de transferência de energia (ETU).

Irão ser estudados três nanocomplexos distintos: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, em que o *core* magnético é obtido através do método de microemulsão e a *shell* luminescente através de coprecipitação química, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, em que o *core* e a *shell* são obtidos através do método de decomposição térmica. O nanocomplexo que possui o ião Ho^{3+} não se encontra reportado na literatura e por isso pretende-se verificar se a utilização destes conduz a boas propriedades luminescentes. Para além disso, os procedimentos usados para funcionalização das nanopartículas de óxido de ferro no sentido de ancorar os iões lantanídeos também não foram reportados para o sistema $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

A avaliação das propriedades dos materiais sintetizados foi feita com recurso a várias técnicas de caracterização nomeadamente, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), microscopia eletrónica de transmissão (TEM), magnetómetro de amostra vibrante (VSM), espectroscopia de Mössbauer e microscopia multifotão. Estas técnicas permitiram a identificação das fases presentes nos nanocomplexos, bem como a confirmação das suas propriedades únicas de luminescência e magnéticas.

1.2. Organização da Dissertação

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos. Para além do atual capítulo, onde se apresentam as motivações e objetivos desta dissertação de mestrado, o capítulo 2 aborda os fundamentos teóricos do fenómeno de luminescência por *upconversion* e de magnetismo. São também apresentadas as propriedades, aplicações e vias de síntese de materiais que possuam estes fenómenos e as vantagens de os conjugar num só material. No capítulo 2 é também apresentado o estado da arte sobre nanocomplexos magnéticos e luminescentes por *upconversion*.

O capítulo 3 apresenta todos os procedimentos experimentais envolvidos na síntese dos materiais pretendidos. São também descritas as técnicas de caracterização utilizadas para determinar as propriedades dos materiais sintetizados.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada nanocomplexo sintetizado, e no final comparam-se os diferentes materiais obtidos.

Por último no capítulo 5, apresentam-se as conclusões do trabalho e são propostas ações para trabalho futuro que têm por base os resultados obtidos.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Nanopartículas Luminescentes

2.1.1. Luminescência

Um material luminescente, também designado por *phosphor*, é um sólido que converte energia (e.g. radiação eletromagnética, feixe de elétrons energéticos, tensão elétrica, energia mecânica, energia de uma reação química, etc.) em radiação eletromagnética, normalmente na gama visível (Blasse *et al.*, 1994). Estes materiais desempenham um papel muito importante em muitas tecnologias e continuam a ser alvo de interesse não só devido à sua ampla gama de aplicações, mas também devido ao seu potencial nas áreas de dispositivos óticos e biomedicina. Por conseguinte existe uma grande aposta no desenvolvimento e caracterização de novos materiais luminescentes que apresentem novos efeitos fotofísicos (Zhang, 2015; Zhou *et al.*, 2015).

A maioria dos materiais luminescentes (e.g. corantes orgânicos e *quantum dots*) apresentam emissão luminescente com deslocamento Stokes, ou seja, o espectro de emissão localiza-se sempre a comprimentos de onda maiores em comparação com o espectro de absorção. Isto quer dizer que, a energia do fóton de excitação é maior que a do fóton de emissão. Em alguns casos particulares, a energia do fóton de excitação é maior (menor comprimento de onda) que a energia do fóton de emissão, designando-se por emissão com deslocamento anti-Stokes. Este último pode ocorrer de três formas: absorção simultânea de dois fótons, geração de harmónica secundária e *upconversion*. Destas, o processo de *upconversion* é o mais eficiente, não exige radiação coerente e não necessita de uma fonte de excitação tão intensa. No entanto, tem que se recorrer a uma fonte de elevada intensidade, podendo utilizar-se uma fonte contínua ou uma fonte pulsada, sendo que a primeira é menos energética (Zhang, 2015; Zhou *et al.*, 2015).

Pode-se obter *upconversion* a partir de excitação de baixa energia através de iões lantanídeos (Ln^{3+}) ou pelo processo designado por *triplet-triplet annihilation*. Os materiais dopados com lantanídeos possuem propriedades únicas de luminescência por *upconversion*, incluindo elevados deslocamentos anti-Stokes, linhas de emissão estreitas, elevado tempo de vida de luminescência (~ms) e elevada fotoestabilidade (Zhou *et al.*, 2015).

No final dos anos 90, o campo das nanopartículas para *upconversion* (UCNPs) sofreu uma grande expansão e tornou-se uma das áreas de pesquisa mais ativas dentro da nanociência. Ao longo da última década, com o desenvolvimento da nanotecnologia, foi possível sintetizar UCNPs com uma elevada estabilidade química, compatibilidade biológica, elevado tempo de

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe_3O_4 dopado com Lantanídeos vida de luminescência e comprimento de onda de emissão sintonizável. As UCNPs podem ser utilizadas numa vasta gama de aplicações biomédicas, em células solares e em fotocatalise. No entanto, a baixa eficiência de *upconversion* destas partículas é a sua maior limitação, sendo necessário otimizar as propriedades óticas de *upconversion* (Li *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2014).

2.1.2. Fenómeno de *Upconversion*

O fenómeno de *upconversion* (UC) tem sido amplamente estudado nos últimos anos, comprovando ser um método eficaz para a produção de luz visível a partir de radiação infravermelha (Wang *et al.*, 2011). UC é um processo ótico não linear pelo qual a absorção de dois ou mais fotões, através de estados de energia intermédios de longa vida, leva à emissão de radiação com mais energia (menor comprimento de onda) que a absorvida, ou seja, é um mecanismo anti-Stokes (Wang *et al.*, 2009; Zhou *et al.*, 2015). Este fenómeno é conhecido desde os anos 60, tendo sido concebido como uma possibilidade teórica pelo físico Nicolaas Bloembergen, em 1959, e observado pela primeira vez por Auzel em 1966 (Wang *et al.*, 2009; DaCosta *et al.*, 2014).

Existem vários mecanismos pelos quais o processo de *upconversion* pode ocorrer, todos eles estão relacionados com a absorção sequencial de pelo menos dois fotões e podem ocorrer de forma isolada ou combinada (DaCosta *et al.*, 2014). Esses mecanismos são descritos abaixo.

Absorção de Estado Excitado (ESA)

ESA é um mecanismo caracterizado pela absorção de pelo menos dois fotões por um único íão e é o único processo UC que ocorre quando a concentração de dopante é baixa (Wang *et al.*, 2011). Se estiverem reunidas as condições de ressonância há a absorção do primeiro fotão, o que leva à promoção do íão, que se encontra no estado fundamental, E_0 , para o primeiro estado excitado, E_1 . Esta transição é denominada por absorção de estado fundamental (*ground state absorption* - GSA). Este estado metaestável é de longa duração o que permite a absorção do segundo fotão e, conseqüentemente, a promoção do íão a um estado mais excitado, E_2 ; esta transição é designada por absorção de estado excitado. A emissão UC resulta do relaxamento do íão excitado para o estado fundamental (Wang *et al.*, 2011; DaCosta *et al.*, 2014).

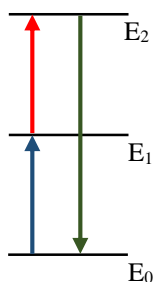


Figura 1. Esquema do mecanismo de ESA.

Transferência de Energia *Upconversion* (ETU)

O mecanismo de ETU é semelhante ao de ESA, uma vez que ambos os processos recorrem à absorção sucessiva de dois fótons para preencher o mais elevado estado excitado metaestável, E_2 . A principal diferença entre os dois mecanismos é que a ETU envolve a transferência de energia não radiativa entre dois íões vizinhos. Inicialmente, como os dois íões se encontram no estado fundamental, E_0 , cada um deles pode absorver um fóton e, por conseguinte, ser promovido ao primeiro estado excitado metaestável, E_1 , através de GSA. Um dos íões, o ativador, pode ser excitado até ao estado metaestável E_2 , após a transferência de energia não radiativa do íão vizinho, o sensibilizador, que, por conseguinte, retorna ao estado fundamental (*Wang et al.*, 2009; *DaCosta et al.*, 2014). Se a diferença de energia entre o estado E_0 e o estado E_1 do sensibilizador for ressonante com a transição do estado E_1 para o estado E_2 do ativador, a transferência de energia pode ocorrer antes do sensibilizador relaxar radiativamente. Se existir uma pequena diferença de energia entre os pares de transição, a transferência de energia deve ser assistida por fonões de modo a obter-se as condições de ressonância. A transferência de energia é realizada através de interações dipolo-dipolo (mecanismo Coulombico também designado como transferência de energia ressonante), ocorrendo como consequência da sobreposição electrostática dos sistemas eletrónicos dos dois íões (*Wardle*, 2009). A distância entre os íões é determinada pela concentração destes, e tem grande influência na eficiência da transferência de energia não radiativa e consequentemente no mecanismo de ETU. Este é dos mecanismos mais eficientes, o que faz com que seja dos mais utilizados na conceção de materiais UC (*DaCosta et al.*, 2014).

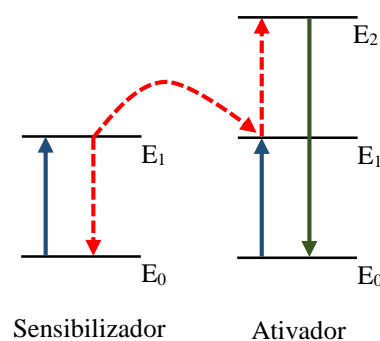


Figura 2. Esquema do mecanismo de ETU.

Sensibilização Corporativa (CS)

Processo que envolve a interação entre três íões, sendo que dois deles (íão I e III) podem ser considerados sensibilizadores no processo ETU. Os íões I e III são promovidos ao primeiro estado excitado, E_1 , via GSA. Estes dois íões sensibilizadores interagem em simultâneo com o íão II (ativador) promovendo-o ao estado excitado E_2 . A emissão do fóton de *upconversion* é

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe_3O_4 dopado com Lantanídeos conseguida devido ao relaxamento do íon II do estado excitado E_2 até ao estado fundamental (Wang *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2013; Zhang, 2015).

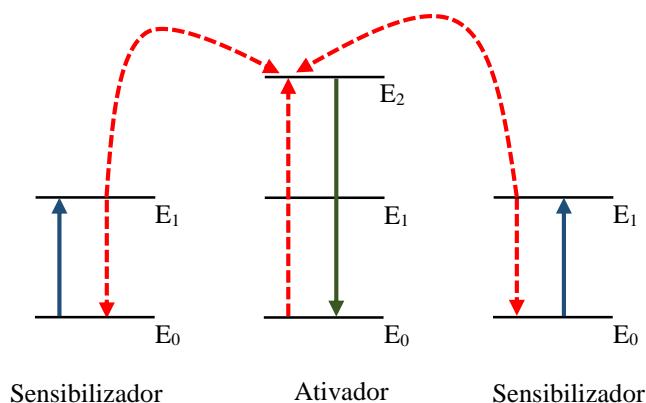


Figura 3. Esquema do mecanismo de CS.

Avalanche de Fótons (PA)

Este mecanismo inicia-se com a promoção do íon II do estado fundamental ao estado excitado E_1 , e desse estado ao estado excitado E_2 através de ESA. De seguida este íon interage com um íon vizinho (íon I), que se encontra no estado fundamental, e como resultado de um eficiente processo de transferência de energia os dois íons ocupam o estado E_1 podendo posteriormente ser excitados ao estado E_2 por ESA. Este processo ocorre repetidamente, aumentando exponencialmente a população de íons no estado excitado E_2 e produzindo uma forte emissão UC (Wang *et al.*, 2009).

Neste mecanismo a concentração de íons deve ser alta o suficiente para que as interações íon-íon provoquem um processo de transferência de energia eficiente, que permite o preenchimento do estado metaestável e a indução da ESA.

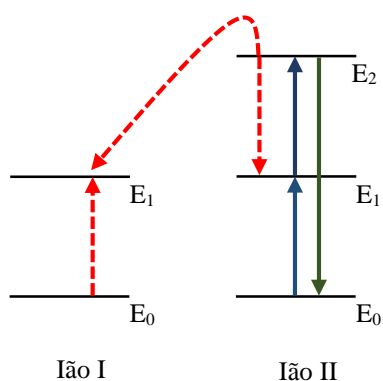


Figura 4. Esquema do mecanismo de PA.

2.1.3. Iões de Lantanídeos

Como já referido anteriormente, uma das formas de se obter luminescência *upconversion* é através da utilização de iões lantanídeos. Estes possuem uma configuração eletrônica única ($4f^n 5s^2 5p^6$ com $n = 0-14$), onde os eletrões 4f estão protegidos pela camada 5s e 5p. A camada 4f parcialmente preenchida é responsável pelas propriedades óticas únicas destes iões. Para n eletrões, em 14 orbitais disponíveis, há $14/n$ configurações possíveis e todas as configurações podem ter diferentes energias, originando uma estrutura rica em níveis de energia do espectro, nomeadamente nas gamas próximas do infravermelho (NIR), visível (VIS) e ultravioleta (UV) (Li *et al.*, 2013; Chang *et al.*, 2014).

A emissão dos lantanídeos, ao contrário de outros processos de emissão, não é sensível ao *quenching* provocado pelo oxigénio, uma vez que os eletrões 4f estão protegidos pelas camadas 5s e 5p, fazendo com que não sejam facilmente afetados pelo meio envolvente. Normalmente, as transições eletrônicas de iões Ln^{3+} são transições internas 4f-4f e 4f-5d, sendo que as primeiras são de paridade proibida (ver Anexo A). Como resultado do carácter proibido das transições f-f, obtêm-se coeficientes de absorção baixos e tempos de vida de luminescência longos, variando de microssegundos até vários milissegundos (Chang *et al.*, 2014; Romeo, 2015).

2.1.4. Estrutura das UCNPs

Um *phosphor* inorgânico para *upconversion* é constituído por um material hospedeiro (rede cristalina) e um dopante, normalmente iões lantanídeos, adicionado em pequenas concentrações. Os iões lantanídeos fornecem os centros luminescentes e a rede cristalina permite a localização ótima desses centros. A escolha do material hospedeiro, dos iões e da concentração dos iões influencia significativamente a eficiência do fenómeno de *upconversion*.

Materiais hospedeiros

As propriedades do material hospedeiro e a sua interação com os iões dopantes tem uma grande influência no processo de *upconversion*, uma vez que a sua estrutura determina a distância entre os iões dopantes, a sua posição espacial relativa, o número de coordenação e o tipo de aniões que os rodeiam. Posto isto, a escolha de um material hospedeiro adequado é essencial para se obter UCNPs com as propriedades óticas desejadas. Existem características que são essenciais para um material hospedeiro, tais como baixa energia de rede de fonão, correspondência próxima com a rede cristalina dos iões dopantes e boa estabilidade química.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Para se obter eficiências de luminescência *upconversion* elevadas é fundamental escolher um material hospedeiro com baixa fonões de baixa energia, uma vez que fonões de altas frequências nestes materiais levam a relaxamentos não radiativos e consequente diminuição da eficiência de luminescência (Chen *et al.*, 2012). Usualmente os halogenetos pesados, tais como cloretos, brometos e iodetos, exibem baixa energia de fonões (<300 cm⁻¹), no entanto a sua natureza higroscópica e baixa estabilidade química limita a sua aplicação, especialmente em sistemas biológicos. Materiais hospedeiros baseados em óxidos de metais (*e.g.* Y₂O₃ e Y₂O₂S) possuem boa estabilidade química, contudo apresentam altas energias de fonões (~500 cm⁻¹) e baixos rendimentos (DaCosta *et al.*, 2014). Como se pode observar na tabela 1 os materiais com fluoretos apresentam uma baixa energia de fonões, o que garante elevada eficiência de luminescência; para além disso, estes materiais possuem elevada estabilidade química em meio aquoso, o que faz com que sejam amplamente utilizados.

Tabela 1. Energia de fonões de alguns materiais utilizados como materiais hospedeiros em UCNPs. Adaptado de Da Costa *et al.* (2014).

Material	Energia de fonões mais elevada	Material	Energia de fonões mais elevada
Phosphate glass	1200	β-NaGdF ₄	400
Silica glass	1100	NaYF ₄	370
LaPO ₄	1050	LaF ₃	350
Y ₃ A ₅ O ₁₂	860	CaF ₂	350
Y ₂ Ti ₂ O ₇	712	KYF ₄	328
Gd ₂ O ₃	700	YCl ₃	260
Y ₂ O ₃	600	LaCl ₃	240
Fluoride glass	550	LaBr ₃	175
LiYF ₄	425		

Além da baixa energia dos fonões, os materiais hospedeiros devem ter uma rede cristalina compacta que combine com os iões dopantes, de modo a garantir elevados níveis de dopagem e consequente elevada eficiência de luminescência (Wang *et al.*, 2010). Para isso, os iões do material hospedeiro devem possuir um raio iónico semelhante aos iões dopantes. Os materiais inorgânicos baseados em iões Ln³⁺ são excelentes materiais hospedeiros visto que todas as espécies Ln³⁺ possuem raios iónicos e propriedades químicas semelhantes. Por outro lado, materiais baseados em catiões como Na⁺, Ca²⁺ e Y³⁺ são muito utilizados, uma vez que têm raios iónicos que se aproximam dos tamanhos das espécies Ln³⁺, prevenindo a formação de defeitos no cristal e tensão de rede (Zhang, 2015).

Em suma, os materiais hospedeiros mais utilizados para a preparação de materiais UC de alta qualidade são os baseados em fluoretos e cátions Na^+ e Ca^{2+} . O material hospedeiro mais utilizado em partículas que utilizem como centros luminescentes Tm^{3+} , Er^{3+} e Ho^{3+} é o NaYF_4 . Por exemplo, a eficiência de *upconversion* do $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ é seis vezes maior que a do $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ e 20 vezes maior que a do $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ (Zhang, 2015).

O processo de *upconversion* e as propriedades óticas das UCNPs são também muito influenciados pelo tamanho e fase cristalina do material hospedeiro. A influência da fase cristalina nas propriedades óticas está relacionada com os diferentes campos cristalinos em torno dos íons Ln^{3+} . Quando se utiliza NaYF_4 como material hospedeiro pode-se obter uma de duas fases, fase cúbica ($\alpha\text{-NaYF}_4$) ou a fase hexagonal ($\beta\text{-NaYF}_4$). A eficiência UC da emissão verde na fase hexagonal $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ é aproximadamente dez vezes superior à da fase cúbica $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Os cristais $\beta\text{-NaYF}_4$ possuem baixa simetria, e, por conseguinte, exercem um campo cristalino menos simétrico em volta dos íons dopantes. Esta assimetria leva ao aumento da probabilidade de ocorrência de transições eletrônicas 4f–4f. Pode-se ainda aumentar a eficiência UC diminuindo o tamanho de um dos íons do material hospedeiro, diminuindo assim o volume da célula unitária. Esta diminuição aumenta a intensidade do campo cristalino em torno dos íons o que facilita as transições 4f-4f. Por exemplo, o material $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ possui uma eficiência UC duas vezes superior ao do $\text{NaLaF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (Zhang, 2015).

Na realização deste trabalho utilizar-se-ão dois materiais hospedeiros diferentes, o NaYF_4 e o LaF_3 . Estes apresentam eficiências de *upconversion* elevadas e são os materiais hospedeiros utilizados na síntese de partículas híbridas superparamagnéticas e luminescentes (Zhang *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2013).

Ativadores

Para que ocorra o processo de *upconversion* é necessário dopar o material hospedeiro com centros luminescentes, denominados por ativadores. Com exceção do La^{3+} , do Ce^{3+} , do Yb^{3+} e do Lu^{3+} , os íons Ln^{3+} podem ser utilizados como ativadores no processo UC, uma vez que possuem mais de um nível de energia 4f excitado. No entanto, para se obter emissões UC mais eficientes, a diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental deve ser baixa o suficiente para facilitar a absorção de fótons. Posto isto, os íons Ln^{3+} mais utilizados como ativadores são o Er^{3+} , o Tm^{3+} e o Ho^{3+} , visto que apresentam níveis de energia dispostos em forma de escada, como se pode verificar na figura 5 (Wang *et al.*, 2009; DaCosta *et al.*, 2014).

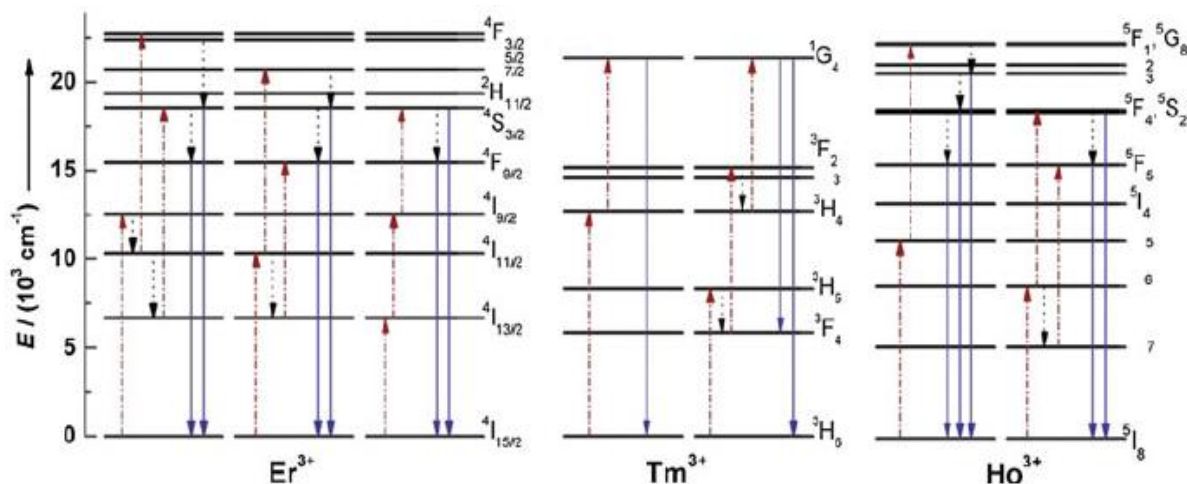


Figura 5. Diagrama de nível de energia que apresentam os processos típicos de UC para Er³⁺, Tm³⁺ e Ho³⁺. As setas tracejadas-pontilhadas, pontilhadas e cheias representam excitação, relaxamento multifonão, e processos de emissão, respetivamente. As notações ^{2S+1}L_J usados para designar os níveis de energia f referem-se aos números quânticos s (spin), l (orbital) e J (momento quântico angular), de acordo com a notação de Russel-Saunders. A excitação dos iões ativadores ocorre por transferência de energia ou por excitação direta. Adaptado de Zhang (2015).

A taxa de relaxamento multifonão não radiativo é um fator importante na determinação da eficiência do processo de *upconversion*. A constante desta taxa, k_{nr} , para os níveis de energias 4f dos iões lantanídeos é dada por,

$$k_{nr} \propto \exp\left(-\beta \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{max}}\right) \quad (1)$$

onde β é uma constante empírica do material hospedeiro, ΔE a diferença entre o nível de energia ocupado e o nível de menor energia mais próximo e $\hbar\omega_{max}$ é o modo vibracional de maior energia da rede cristalina. Pode-se verificar que com o aumento de ΔE a constante da taxa de relaxamento diminui exponencialmente. Como se pode observar na figura 1, o Er³⁺ tem ΔE relativamente elevada e, por isso, baixa probabilidade de transições não radiativas entre os vários níveis dos iões, o que faz deste ião um dos mais eficientes para luminescência *upconversion* (Wang *et al.*, 2009; DaCosta *et al.*, 2014).

Neste trabalho, irão utilizar-se os iões Er³⁺ e Ho³⁺ para a obtenção de UCNPs, uma vez que o Er³⁺ é o ião que apresenta maiores eficiências, e que não há ainda reportados na literatura materiais superparamagnéticos que emitam luminescência *upconversion* com iões Ho³⁺.

Sensibilizador

A eficiência de luminescência *upconversion* dos materiais dopados com iões lantanídeos é afetada devido ao facto das transições 4f-4f levarem a baixas absorções da energia de excitação. De modo a aumentar a absorção, pode-se aumentar a concentração de iões Ln³⁺ no material. No

entanto, devido à diminuição da distância entre os íons, a probabilidade de ocorrer relaxação não radiativa aumenta, e por isso a gama de concentrações de ativador que se pode utilizar é limitada (Zhang, 2015). Outra forma de aumentar a eficiência dos processos de *upconversion* é recorrer ao mecanismo ETU. A adição de um íon sensibilizador, que possua uma grande secção transversal de absorção e que seja capaz de transferir eficientemente a energia absorvida para o íon ativador, pode aumentar significativamente a eficiência do processo de *upconversion* dos materiais dopados com lantanídeos (DaCosta *et al.*, 2014).

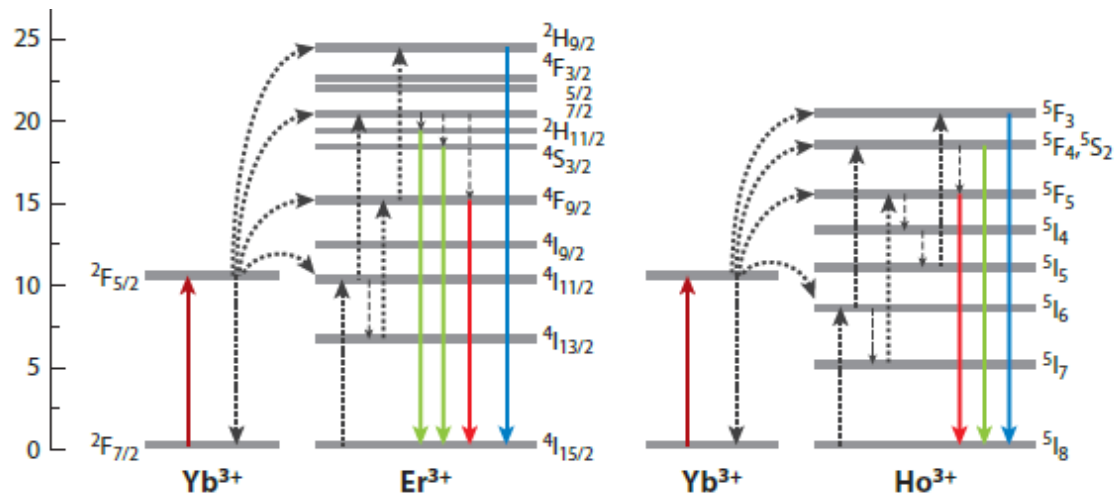


Figura 6. Diagramas de níveis de energia e vias de transferência de energia entre $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Adaptado de (Sun *et al.*, 2015).

O íon lantanídeo Yb^{3+} possui um único nível de energia 4f excitado, como se pode ver na figura 6. A energia da transição eletrónica entre o estado fundamental e o estado excitado do Yb^{3+} (${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$) é ressonante com a radiação a 980 nm, e a banda de absorção desta transição tem uma maior secção transversal de absorção do que nos outros íons Ln^{3+} . Para além disso, a transição do íon Yb^{3+} é ressonante com muitas das transições f-f típicas de *upconversion* dos íons Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , o que facilita a transferência de energia entre os íons. Estas características fazem com que o íon Yb^{3+} seja amplamente utilizado como sensibilizador em materiais UC. Quando se utiliza o sistema de sensibilizador-ativador, a concentração do íon sensibilizador (~20% molar) deve ser maior que a concentração do ativador (< 2% molar), de modo a evitar perdas de energia por relaxação cruzada (Wang *et al.*, 2009; DaCosta *et al.*, 2014).

Em suma, na realização deste trabalho serão utilizados os íons Er^{3+} , Ho^{3+} e o Yb^{3+} , sendo que os dois primeiros terão o papel de ativadores e o último de sensibilizador. Os materiais hospedeiros utilizados serão o NaYF_4 e o LaF_3 . A combinação entre os íons e os materiais hospedeiros origina diferentes materiais; na tabela 2 resume-se as emissões principais desses materiais.

Tabela 2. Principais emissões das diferentes combinações de ativadores e materiais hospedeiros, utilizando o Yb como sensibilizador. Adaptado de Wang *et al.* (2011).

Ativador	Material hospedeiro	Emissão
Er ³⁺	α -NaYF ₄	411, 540, 660
	β -NaYF ₄	523,542, 656
	LaF ₃	520,545, 657,667
Ho ³⁺	α -NaYF ₄	540
	LaF ₃	542, 645,658

2.1.5. Métodos de Síntese

De modo a obter elevada eficiência de luminescência, é necessário sintetizar UCNPs de alta qualidade. Para isso, têm-se feito grandes esforços no desenvolvimento de métodos químicos para a síntese de nanopartículas dopadas com lantanídeos. As principais vias de síntese, bem como as suas vantagens e desvantagens, encontram-se na tabela 3.

Tabela 3. Vantagens e desvantagens das principais vias de síntese de UCNPs, Adaptado de Da Costa *et al.*(2014) e Wang *et al.* (2009).

Método	Vantagens	Desvantagens
Co-precipitação	Síntese rápida; de baixo custo e procedimento simples	Baixo controle no tamanho das partículas; pode ocorrer agregação
Decomposição térmica	Elevada qualidade; nanocristais monodispersos; excelente controlo sobre o tamanho das partículas	Dispendiosa; precursores metálicos sensíveis ao ar; produtos secundários tóxicos
Sol-gel	Precursores relativamente baratos	Elevadas temperaturas de calcinação; elevada agregação das partículas
Hidrotérmica/ solvotérmica	Elevada qualidade; controlo do tamanho das partículas; forma e concentração dos iões dopantes	Impossível de observar o processo de crescimento das partículas

As vias de síntese que vão ser utilizadas neste trabalho são a decomposição térmica e a co-precipitação, uma vez que são os métodos reportados na literatura para obtenção de materiais *core-shell* superparamagnéticos com luminescência *upconversion*. De seguida descrevem-se estes métodos com maior detalhe.

Decomposição térmica

O método de decomposição térmica é um dos mais utilizados para a preparação de UCNPs, em particular na produção de UCNPs com tetrafluoretos alcalinos de lantanídeo, tais como NaYF_4 . Este envolve a decomposição térmica de precursores orgânicos em solventes com elevado ponto de ebulição, em atmosfera inerte e elevadas temperaturas (250-330°C). Os precursores mais utilizados são os trifluoroacetatos, enquanto que o ácido oleico (OA), a oleilamina (OM), e 1-octadeceno (ODE) são os solventes mais convencionais. Este método proporciona um excelente controlo sobre o tamanho das partículas com tempos de reação relativamente baixos (~1h), e produz materiais de alta qualidade e monodispersos (DaCosta *et al.*, 2014).

A cinética de crescimento das UCNPs segue o mecanismo LaMer, e a formação das partículas pode ser dividido em quatro fases distintas, como se pode verificar na figura 7. A fase I corresponde à nucleação, a fase II ao crescimento da partícula por fornecimento de monómero, a fase III à dissolução das partículas, resultando na redução de tamanho, e, por ultimo a fase IV onde ocorre agregação para que se obtenham as partículas finais (Chen *et al.*, 2012).

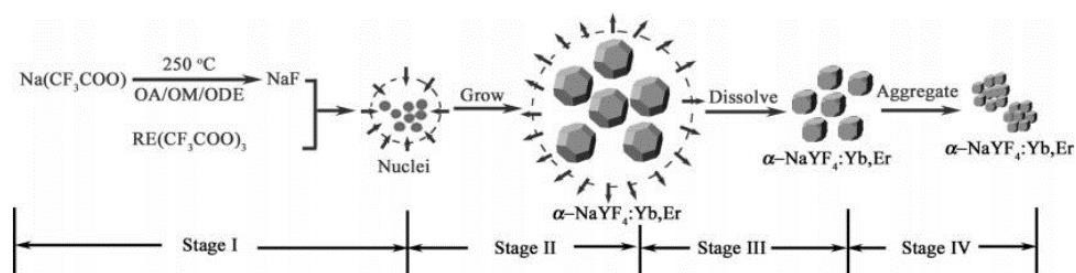


Figura 7. Representação das várias fases de crescimento de nanopartículas $\alpha\text{-NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ por decomposição térmica. Adaptado de Chen *et al.* (2012).

Para além da escolha dos precursores (material hospedeiro e iões lantanídeos) e da razão entre eles, também a temperatura da reação e o solvente escolhido influenciam as propriedades de luminescência das UCNPs obtidas, uma vez que têm uma grande importância na formação da fase hexagonal. Yi *et al.* (2006) estudaram o processo de nucleação e crescimento de $\text{NaYF}_4:20\%\text{Yb}/2\%\text{Er}$, concluindo que a fase cúbica das partículas em estudo formava-se a 300°C , e que a transição da fase cúbica para a fase hexagonal ocorria a 320°C . A nucleação das partículas na fase hexagonal completa-se aos 330°C , seguindo-se o crescimento até aos 340°C . Concluíram ainda que a presença de oleilamina no meio facilita a transição da fase cúbica para a fase hexagonal, enquanto que, o ácido oleico inibe esta transição. Posto isto, na síntese de UCNPs pelo método de decomposição térmica, ir-se-á utilizar uma temperatura de 340°C e a oleilamina como solvente, de modo a garantir a formação da fase hexagonal e consequentemente aumentar a eficiência de luminescência *upconversion*.

Co-precipitação

O método de co-precipitação é considerado um dos métodos mais fáceis para obter UCNPs, uma vez que, ao contrário de outros métodos, é simples e não necessita de condições de reação severas (pressão atmosférica e temperatura por volta dos 70°C) (DaCosta *et al.*, 2014). Um dos pioneiros no uso desta técnica para obtenção de UCNPs foram Stouwdam *et al.* (2002), que sintetizaram nanopartículas de LaF₃ dopadas com íons Eu³⁺, Er³⁺, Nd³⁺ e Ho³⁺. A abordagem foi ampliada e refinada por Yi *et al.* (2005), que sintetizaram nanocristais UC de LaF₃ com um menor tamanho de partícula e distribuição de tamanho mais estreita, utilizando precursores inorgânicos solúveis em água (Yi *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2009).

Este método ocorre geralmente em meio aquoso e utiliza sais de metal (*e.g.* cloretos, nitratos, acetatos) como precursores. Na presença de água, os cátions metálicos formam espécies hidratadas que hidrolisam devido à adição de uma solução básica (*e.g.* NaOH, NH₄OH). As espécies hidrolisadas condensam, levando à formação do precipitado. As partículas produzidas têm tendência para aglomerar devido à sua elevada área superficial, e uma das formas mais utilizadas para minimizar a agregação é a utilização de um agente estabilizante (*e.g.* surfactante) durante a precipitação.

O crescimento de nanopartículas pelo método de co-precipitação, à semelhança do método de decomposição, segue o modelo de crescimento LaMer, e para se obterem nanopartículas monodispersas é necessário separar eficazmente as etapas de nucleação e crescimento (Rodríguez Burbano *et al.*, 2015). A concentração dos reagentes e a temperatura da reação têm um papel fundamental na produção de nanopartículas monodispersas.

Uma das principais desvantagens deste método de síntese é a baixa cristalinidade das partículas obtidas, e conseqüentemente a baixa eficiência de luminescência *upconversion*. Por isso, este é frequentemente complementado com um tratamento térmico a alta temperatura (400–700°C) (Rodríguez Burbano *et al.*, 2015). Stouwdam *et al.* (2002) estudaram a influência da temperatura do tratamento térmico na cristalinidade, no tamanho e na eficiência de *upconversion* de nanopartículas de LaF₃ dopadas com íons Ln³⁺. Concluíram que, com o aumento da temperatura, a cristalinidade e o tamanho das partículas aumentavam. Concluíram ainda que a intensidade de luminescência *upconversion* aumentava com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Sendo que as emissões *upconversion* das nanopartículas que foram tratados acima de 400°C eram tão fortes que se conseguiam detetar a olho nu quando excitadas a 980 nm.

Em suma, com o tratamento térmico a alta temperatura melhora-se a estrutura cristalina do material hospedeiro o que aumenta a solubilidade dos íons lantanídeos na rede e melhora a sua distribuição espacial. Isto leva à diminuição de perdas de energia por relaxação cruzada e, consequentemente, ao aumento da eficiência de luminescência *upconversion* (Stouwdam *et al.*, 2002).

2.1.6. Aplicações

Devido às suas propriedades de luminescência únicas e tamanhos de partícula controláveis, tem havido um grande interesse no estudo de UCNPs e nas suas aplicações. Com o grande avanço da nanociência e da nanotecnologia, nas últimas décadas, estas nanopartículas tornaram-se relevantes na área biológica, como alternativa a corantes orgânicos convencionais e QDs. A sua capacidade de converter radiação de baixa energia em luminescência de elevada energia, torna-os também muito atraentes para células solares e fotocatalise (Li *et al.*, 2013).

Aplicações Biológicas

Para além da boa estabilidade química e física, de elevados deslocamentos de anti-stokes e picos de emissões estreitos, o facto de as UCNPs serem excitadas na zona do infravermelho faz com que a sua aplicação na área biológica tenha inúmeras vantagens. Neste comprimento de onda, os fenómenos de auto-absorção de qualquer matéria biológica e da água é bastante fraca, o que reduz praticamente a zero qualquer absorção e luminescência de fundo. A ausência de autofluorescência leva a maior sensibilidade de deteção e uma excelente relação sinal-ruído. Para além disso, existe uma penetração mais profunda da radiação nos tecidos biológicos o que leva a menores danos nos tecidos (Mader *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2013).

Zijlmans *et al.* (1999) foram pioneiros na aplicação de *phosphors* dopados com lantanídeos na área biológica, reportando um novo método luminescente para deteção de antigénios em secções de tecido ou sobre membranas celulares, que utilizava o Yb^{3+} como sensibilizador e os íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} como ativadores em diferentes materiais hospedeiros. Desde então, tem havido um desenvolvimento significativo na utilização de nanocristais UC na área biológica, sendo atualmente usados em diversas aplicações como se pode verificar na figura 8.

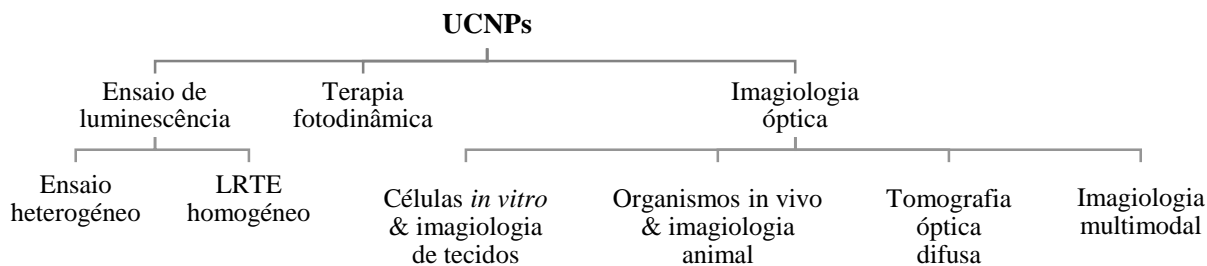


Figura 8. Resumo das aplicações biológicas dos UCNPs.

Com o rápido progresso no desenvolvimento de aplicações biológicas de nanopartículas de UC, existe uma grande preocupação na avaliação dos potenciais riscos destes nanomateriais para os seres humanos e outros sistemas biológicos. Testes de citotoxicidade, que avaliam a morfologia celular e a função mitocondrial, mostram que as nanopartículas dopadas com lantanídeos são não citotóxicas para uma ampla gama de células (Wang *et al.*, 2010).

Para as aplicações biológicas na maioria das vezes é necessário funcionalizar as partículas antes da sua utilização, uma vez que a maior parte das vias de síntese a altas temperaturas tem limitações de solubilidade e biofuncionalidade. A funcionalização com sílica é uma técnicas de funcionalização mais utilizadas, uma vez que é uma técnica bem estabelecida e é facilmente aplicável em nanopartículas UC hidrofílicas e hidrofóbicas (Wang *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2013).

Células Solares

O rápido crescimento do consumo de energia tem acelerado o esgotamento das reservas de petróleo na Terra, o que tem levado a preocupações mundiais e a grandes esforços para desenvolver recursos energéticos renováveis e verdes. A energia fotovoltaica e a fotocatalise são dois exemplos de tecnologias que recorrem a recursos renováveis, nomeadamente à energia solar, contribuindo para um desenvolvimento sustentável (Yang *et al.*, 2014).

Uma célula solar é um dispositivo fotovoltaico que converte fótons diretamente em energia elétrica, quando a fonte de radiação é a luz solar. Um dos principais problemas destes equipamentos é o desfasamento espectral entre o espectro solar, incidente, e o espectro dos semicondutores que constituem a célula. O facto da maior parte dos fótons abaixo da *band gap* não serem absorvidos pelos semicondutores, e conseqüentemente serem transmitidos, diminui significativamente a eficiência das células solares. O *upconversion* dos fótons da luz solar por materiais dopados com lantanídeos é um conceito emergente para melhorar a eficiência destes

dispositivos, uma vez que estes convertem dois fótons abaixo da *band gap* num fóton acima da *band gap*. (Huang *et al.*, 2013; Ramasamy *et al.*, 2014).

Pierre *et al.* (1996) foram os primeiros a relatarem a aplicação de materiais UC para melhorar o desempenho de células solares, em 1996. Estes combinaram a célula solar de GaAs com um material vitrocerâmico dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} , obtendo um rendimento de 2,5% sob excitações de alta densidade. Desde então, inúmeros grupos de investigação têm-se dedicado ao desenvolvimento de células solares com materiais UC. Como se pode verificar na tabela 4, os materiais UC dopados com Er^{3+} são muito utilizados em células solares de sílica cristalina (c-Si), enquanto que, para outros tipos de células solares, tais como o silício amorfo (a-Si), células solares sensibilizadas por corantes (DSSC) e células solares orgânicas utilizam-se materiais co-dopados com Yb^{3+} e, Er^{3+} ou Ho^{3+} (Ramasamy *et al.*, 2014).

Tabela 4. Iões dopantes e materiais hospedeiros utilizados para cada tipo de célula solar e respetivo comprimento de onda de excitação. Adaptado de Ramasamy *et al.* (2014).

Ião Dopante	Material hospedeiro	Tipo de célula Solar	Excitação/ nm
Er^{3+}	NaYF_4	c-Si	1523
Er^{3+}	Y_2O_3	c-Si	1538
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	NaYF_4	a-Si	980
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$	a-Si	980
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	LaF_3	DSSC	980
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	NaYF_4	DSSC	980
$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	YF_3	Organic	975
$\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	Y_2BaZnO_5	Organic	986

Fotocatálise

A fotocatalise é uma técnica “verde” utilizada frequentemente para decompor substâncias orgânicas tóxicas presentes na água e no ar. Este processo recorre a uma fonte de luz, que incide num semiconductor, para gerar pares de eletrão-lacuna, produzindo assim radicais hidroxilo e iões superóxido (O_2^-). Estes são altamente reativos e quando se juntam com os poluentes nocivos, podem oxidá-los, formando-se dióxido de carbono e moléculas de água. Vários fotocatalisadores podem ser utilizados para degradação de poluentes orgânicos, nomeadamente TiO_2 , ZnO , CdS e Bi_2WO_6 (Li *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014).

O desempenho fotocatalítico de um material semiconductor é limitado, principalmente, pelas suas propriedades óticas intrínsecas, uma vez que a reação fotocatalítica requer uma energia igual ou superior à *band gap* do semiconductor. O óxido de titânio (TiO_2) é dos fotocatalisadores

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe_3O_4 dopado com Lantanídeos mais utilizado devido à sua elevada fotoestabilidade e poder oxidante, baixo custo, biocompatibilidade, e inércia química. No entanto este possui uma *band gap* com 3.2 eV e apenas pode ser ativado por radiação UV, que corresponde somente a 5% do espectro solar. Ao longo das últimas décadas, vários métodos foram desenvolvidos de modo a aumentar a atividade fotocatalítica do TiO_2 , sendo que a combinação com um *phosphor* UC tem merecido destaque. A adição de íons lantanídeos, tais como Eu^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , e Tm^{3+} , faz com que se formem fótons na zona do UV através do processo de *upconversion*, que serão transferidos para o fotocatalisador, como se pode verificar na figura 9 (Li *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2014).

Em 2005, Wang *et al.* (2005) desenvolveu o primeiro fotocatalisador com absorção na região visível do espectro eletromagnético, combinando ErO_3 com TiO_2 . Desde então vários fotocatalisadores UC têm sido desenvolvidos com o objetivo de explorar a luz NIR proveniente do sol. Em 2010, Qin *et al.* (2010) desenvolveram um fotocatalisador UC em que o TiO_2 estava revestido por $\text{YF}_3:\text{Yb}/\text{Tm}$, e em 2012, Shi *et al.* sintetizaram um fotocatalisador, constituído por $\text{SrTiO}_3:\text{Er}$, para produção de hidrogénio através de luz visível. Mais recentemente, Ma *et al.* (2015) sintetizaram um compósito *core-shell*, $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2/\text{Ag}$, que degradou cerca de 96% do corante R6G em solução em 120 minutos, enquanto que, sob as mesmas condições, apenas ~64% dos corantes foram degradados por TiO_2 .

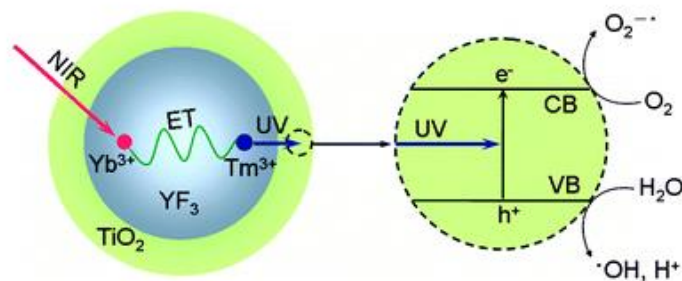


Figura 9. Esquema do princípio de funcionamento do fotocatalisador $\text{YF}_3:\text{Yb},\text{Tm}@\text{TiO}_2$. Adaptado de (Li *et al.*, 2013)

2.2. Nanopartículas Magnéticas

2.2.1. Magnetismo


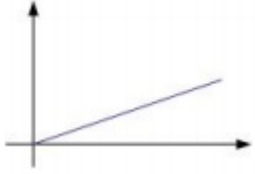
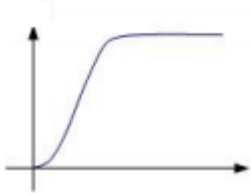
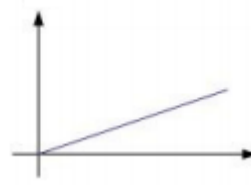
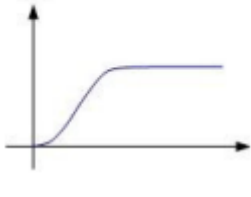
Os primeiros relatos sobre magnetismo remontam à Grécia antiga, onde o comportamento de Lodestone, um minério de ferro, despertou o interesse de estudiosos e filósofos gregos. Este tinha a capacidade de atrair outros pedaços do mesmo material e ferro. O inglês William Gilbert (1540-1603) foi o primeiro a investigar o fenômeno do magnetismo sistematicamente através de métodos científicos, descobrindo que a Terra é um ímã fraco (Blundell, 2001). Curie e Weiss definiram o fenômeno da magnetização espontânea e sua dependência da temperatura. A existência de domínios magnéticos foi postulada por Weiss para explicar como um material poderia ser magnetizado e, no entanto, têm uma magnetização de líquido zero (Buschow *et al.*, 2003).

Os materiais magnéticos podem ser considerados indispensáveis na tecnologia moderna. Estes são utilizados em muitos dispositivos eletromecânicos e eletrônicos e são também utilizados como componentes numa grande variedade de equipamentos industriais e médicos (Buschow *et al.*, 2003).

Os materiais podem ser classificados consoante a sua resposta a um campo magnético externo e à sua suscetibilidade magnética¹ (χ) como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos, como se pode verificar na tabela 5. Num material diamagnético, o momento magnético induzido opõe-se ao campo magnético que o provocou. O paramagnetismo é significativamente mais forte do que o diamagnetismo e produz magnetização na direção do campo aplicado. Um material ferromagnético possui magnetização espontânea, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, sendo que os momentos magnéticos, de cada domínio, estão alinhados segundo uma única direção. O antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo ocorrem, usualmente, quando existem duas sub-redes diferentes em que os momentos magnéticos estão alinhados antiparalelamente (tabela 5). No antiferromagnetismo os momentos magnéticos anulam-se, e por isso, não existe momento magnético líquido nestes materiais. Por outro lado, nos materiais ferrimagnéticos os momentos magnéticos não se anulam, ou seja, o momento magnético líquido é diferente de zero (Blundell, 2001).

¹ A suscetibilidade magnética é a relação entre a magnetização e a força do campo magnético ($\chi = M/H$). Esta indica o grau de magnetização de um material em resposta a um campo magnético externo aplicado.

Tabela 5. Suscetibilidade magnética, comportamento atômico e magnético dos diferentes tipos de magnetismo.

Tipo de magnetismo	Suscetibilidade Magnética	Comportamento Atômico	Comportamento Magnético
Diamagnetismo	Negativa e muito pequena $\chi = -10^{-6}$ a -10^{-2}	Não têm momento magnético ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○	
Paramagnetismo	Positiva e muito pequena $\chi = 10^{-6}$ a 10^0 A dependência de χ com a temperatura obedece à Lei de Curie: $\chi = \frac{C}{T}$	Momentos magnéticos orientados aleatoriamente ↑ ↓ ↗ ↘ ↖ ↗ ↘ ↙ ↑ ↓ ↗ ↘ ↖ ↗ ↘ ↙	
Ferromagnetismo	Positiva e grande χ é uma função complexa de T e H	Momentos magnéticos alinhados paralelamente ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	
Antiferromagnetismo	Positiva e pequena	Momentos magnéticos alinhados antiparalelamente ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	
Ferrimagnetismo	Positiva e grande χ é uma função complexa de T e H	Momentos magnéticos alinhados antiparalelamente ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	

2.2.2. Superparamagnetismo

Superparamagnetismo é um fenômeno magnético relacionado com a diminuição do tamanho das partículas. Abaixo do diâmetro crítico (D_s), a formação de multidomínios magnéticos não leva à economia de energia de desmagnetização, por isso, as partículas serão constituídas por apenas um único domínio. Para a maioria dos materiais, o diâmetro D_s encontra-se na escala nanométrica (Blundell, 2001; Cullity *et al.*, 2011).

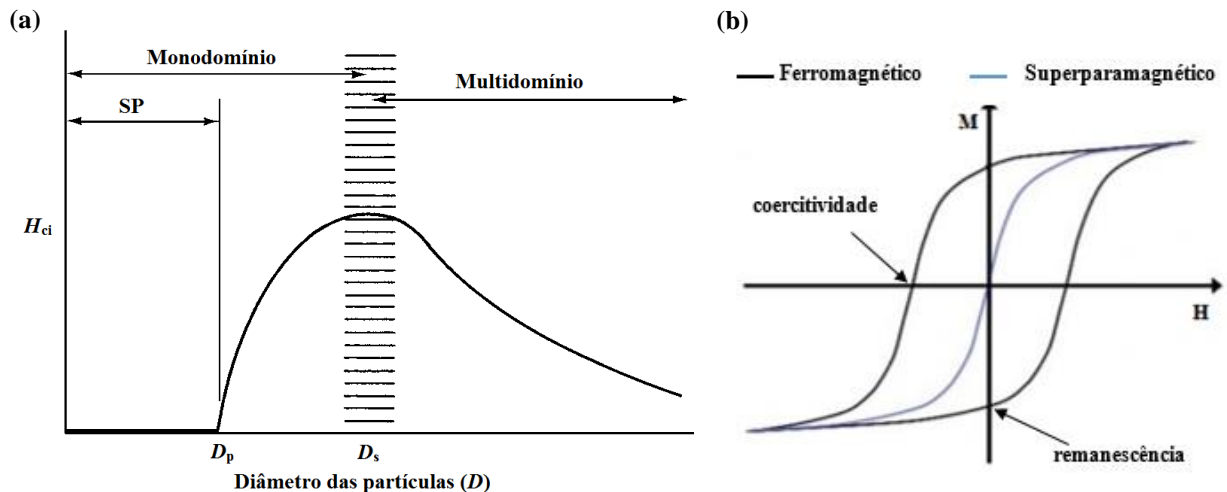


Figura 10. a) Esquema da variação da coercividade intrínseca, H_{ci} , com o diâmetro das partículas, D . Adaptado de Cullity *et al.* (2011); b) Representação esquemática da curva de magnetização para materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos.

O tamanho das partículas tem também uma grande influência na coercitividade intrínseca dos materiais, como se pode observar na figura 10a. Após a remoção do campo magnético, alguns materiais permanecem com magnetização; esta designa-se por remanescência. A coercitividade intrínseca é o campo magnético necessário para compensar esta magnetização. Como se pode ver pela figura 10a, a coercitividade atinge o seu máximo em D_s e o seu mínimo em D_p . Partículas com diâmetros inferiores a D_p não possuem histerese na curva de magnetização, sendo a remanescência e a coercitividade nulas, e estas são então designadas por superparamagnéticas (ver figura 10b). (Vollath, 2008; Cullity *et al.*, 2011)

Considerando uma nanopartícula magnética isolada, a energia anisotrópica de magnetização é dada por Kv , em que K é a constante de anisotropia e v o volume da partícula. O superparamagnetismo é caracterizado por uma instabilidade térmica em que:

$$kT > Kv$$

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos sendo que *k* é a constante de Boltzmann, *T* a temperatura e *kT* a energia térmica. A temperatura para a qual a energia anisotrópica de magnetização iguala a energia térmica é designada por temperatura de bloqueio; abaixo desta temperatura o material deixa de ser superparamagnético (Vollath, 2008).

2.2.3. Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro são compostos comuns na natureza estando presentes nas diferentes esferas terrestres (atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera) (Cornell *et al.*, 2006). Estes desempenham um papel importante em diversas áreas, incluindo a química pura, ambiental e industrial, corrosão, mineralogia, geologia, ciências do solo, biologia e medicina (Schwertmann *et al.*, 2000).

Existem 16 óxidos/hidróxidos de ferro (óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos) compostos por Fe e O e/ou OH. Eles diferem na composição, na valência do Fe e na estrutura de cristal (Schwertmann *et al.*, 2000; Cornell *et al.*, 2006). As nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro (SPIONs) são normalmente constituídas por dois tipos de óxido de ferro, magnetite e maghemite. Algumas das propriedades destes óxidos encontram-se na tabela 6, podendo verificar-se que a magnetite é a mais magnética. Pode ainda verificar-se que a temperatura de Curie (*T_c*) é semelhante nos dois materiais; esta é a temperatura para a qual o magnetismo dos materiais passa de permanente a induzido.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas da Magnetite e Maghemite. Adaptado de Cornell e Schwertmann 2006.

Óxido de Ferro	Fórmula	Cor	Estrutura cristalográfica	Parâmetro de rede (<i>a</i>) /nm	$\rho/g.cm^{-3}$	<i>T_c</i> / K	Magnetização de saturação a 300 K
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Preto	Cúbica	0.8396	5.18	850	92 - 100
Maghemite	γ -Fe ₂ O ₃	Castanho avermelhado	Cúbica ou tetragonal	0.8347	4.87	820 - 986	60 - 80

Magnetite

A magnetite, Fe₃O₄, é um mineral ferrimagnético, preto, que contém Fe (II) e Fe (III) e pertence à família das espinelas². Devido à sua valência mista, a magnetite é termodinamicamente instável em atmosfera de O₂ e, conseqüentemente, mais suscetível à oxidação. A estrutura da magnetite foi detalhada, em 1915, através da utilização da difração de raios-X, tendo sido um

² Compostos com fórmula genérica XY₂O₄ e um sistema cristalino cúbico de faces centradas. Normalmente, X são iões com valência 2+ e ocupam as posições tetraédricas, e Y são iões com valência 3+ e podem ocupar tanto as posições octaédricas como as tetraédricas da estrutura.

dos primeiros minerais a ser estudado por esta técnica. A magnetite é definida como tendo uma célula unitária cúbica de faces centradas com espinela invertida, sendo o tamanho da célula unitária de 0,8396 nm. A estrutura cristalina deste mineral depende da temperatura, sendo que a estrutura de espinela invertida é obtida acima da temperatura de transição Verwey ($T_v = 119$ K) (Hargrove *et al.*, 1970; Cornell *et al.*, 2006).

Devido à presença de íons ferro divalentes (Fe^{2+}) e trivalentes (Fe^{3+}), a distribuição dos íons pelas posições octaédricas e tetraédricas da estrutura cristalina ocorre de forma particular. As posições tetraédricas são ocupadas pelos íons Fe^{3+} , enquanto que as octaédricas são ocupadas pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , como se pode ver na figura 11. Esta disposição dos íons de ferro é responsável por muitas das propriedades deste mineral, nomeadamente a sua condutividade elétrica e as suas propriedades magnéticas (Cornell *et al.*, 2006).

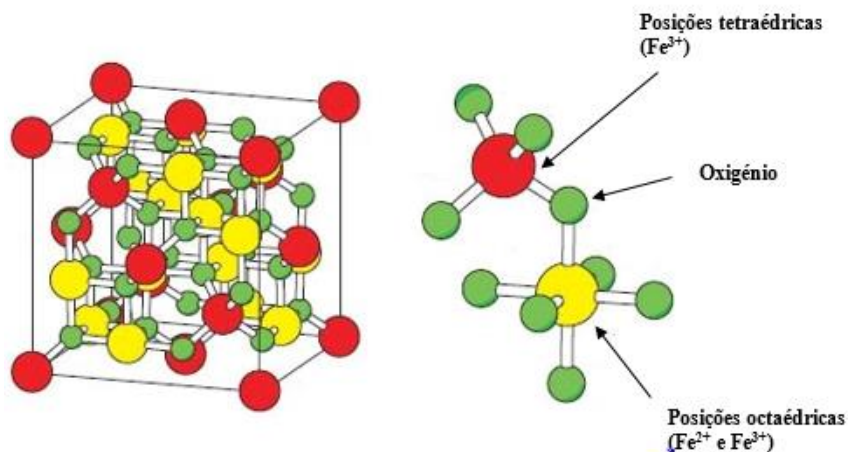


Figura 11. Representação da estrutura cristalina da espinela invertida da magnetite. Adaptado de (Martin *et al.*, 2007).

As duas posições diferentes que os íons de ferro podem ocupar na estrutura, tetraédrica e octaédrica, levam à formação de duas sub-redes magnéticas. Os momentos magnéticos destas são antiparalelos e de diferente magnitude, o que faz com que o momento magnético líquido deste mineral não seja nulo. A temperaturas inferiores a T_c , isto resulta num efeito ferrimagnético, o qual se converte num comportamento superparamagnético quando as partículas de magnetite têm um diâmetro inferior a D_p (Cornell *et al.*, 2006).

Maghemite

A maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido de ferro ferrimagnético de cor castanha-avermelhada, estando presente nos solos como um produto da meteorização da magnetite. A maghemite também pertence ao grupo das espinelas e tem uma estrutura semelhante à magnetite, sendo que a principal diferença entre elas é que a maioria, ou totalidade, dos íons Fe presentes na

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos maghemite estão no estado trivalente (Cornell *et al.*, 2006). Enquanto a magnetite contém íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nas posições octaédricas da estrutura, a maghemite possui lacunas de íons nos locais do Fe²⁺ e pode sofrer rearranjo de modo a manter a neutralidade da carga da célula unitária (Schwertmann *et al.*, 2000; Cornell *et al.*, 2006).

A presença de lacunas nas posições octaédricas da estrutura da maghemite faz com que se formem duas sub-redes magnéticas. Os momentos magnéticos das duas sub-redes são antiparalelos, e devido à presença das lacunas nas posições octaédricas são também de diferentes magnitudes, fazendo com que o momento magnético líquido do material não seja nulo. Isto resulta num comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Quando as partículas têm um tamanho inferior a 10 nm, a maghemite torna-se superparamagnética (Cornell *et al.*, 2006).

2.2.4. Métodos de Síntese de SPIONs

Nas últimas décadas, muita investigação foi realizada de modo a sintetizar nanopartículas magnéticas de tamanho e forma controlados. Estas podem ser sintetizadas recorrendo a métodos físicos ou químicos, sendo que os últimos são mais simples, mais flexíveis e mais eficientes. Para além disso, permitem um controlo considerável no tamanho, na composição e na forma das nanopartículas produzidas. Na tabela 7 sumariam-se os principais métodos de síntese em solução de SPIONs, bem como as suas principais características (Gupta *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2007).

Tabela 7. Comparação entre os diferentes métodos de síntese de nanopartículas magnéticas. Adaptado de Lu, Salabas *et al.* 2007)

Método	Síntese	Distribuição de tamanhos	Controlo do tamanho	Aglomeracão das partículas	Rendimento
Co-precipitação	Muito simples; Condições ambientes	Estreita	Bom	Alta	Elevado
Decomposição térmica	Complicada; Atmosfera inerte; Elevadas temperaturas	Muito estreita	Muito bom	Baixa	Elevado
Microemulsão	Complicada; Condições ambientes	Estreita	Bom	Baixa	Baixo
Hidrotérmica	Simples; Alta pressão e temperatura	Muito estreita	Muito bom	Média	Médio

Na realização deste trabalho, serão sintetizadas SPIONs por dois métodos de síntese diferentes, decomposição térmica e microemulsão. Esta escolha teve por base a futura funcionalização com os lantanídeos. De seguida descrevem-se em maior detalhe estes métodos de síntese.

Decomposição térmica

Como se pode verificar pela tabela 7, a decomposição térmica, apesar de ser um método de síntese complexo e que requer elevadas temperaturas, tem um elevado rendimento e um elevado controlo no tamanho e dispersão das partículas. A síntese de nanopartículas magnéticas por esta via ocorre devido à decomposição térmica de precursores organometálicos em solventes com elevado ponto de ebulição e na presença de surfactantes, em atmosfera inerte e a elevadas temperaturas. No caso da síntese de SPIONs, os precursores mais utilizados são os acetilacetatos de Ferro, nomeadamente o acetilacetato de ferro III ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), sendo o ácido oleico (OA), a oleilamina (OM) e os ácidos gordos os surfactantes mais convencionais. Existem vários fatores que influenciam o controlo do tamanho e morfologia das nanopartículas magnéticas obtidas, como a razão entre os reagentes, a temperatura e o tempo de reação (Lu *et al.*, 2007).

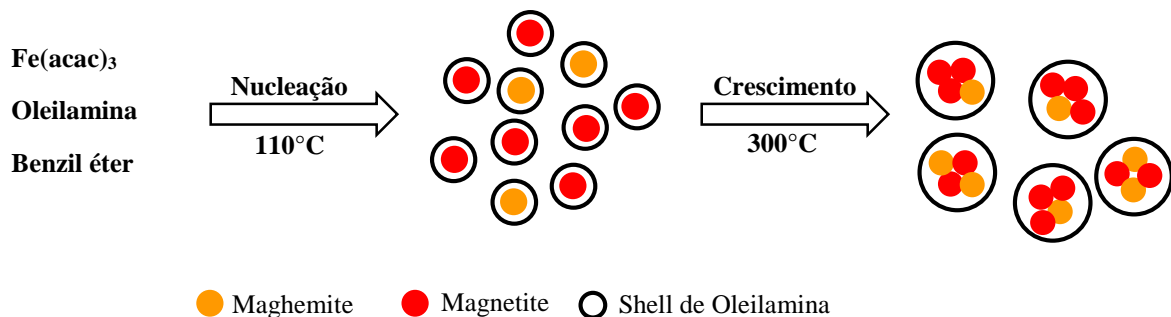


Figura 12. Representação esquemática da síntese de SPIONs por decomposição térmica. Adaptado de Santos (2015).

À semelhança da síntese de UCNPs pelo método de decomposição térmica, também a cinética de crescimento das SPIONs segue o mecanismo LaMer (ver secção 2.1.5.), sendo que para a obtenção de partículas de tamanho uniforme é crucial uma completa separação da nucleação e do crescimento das partículas. Quanto mais núcleos se formarem durante a fase de nucleação, menor será o tamanho das nanopartículas, uma vez que a mesma quantidade de precursor vai ser distribuída por mais centros de nucleação (Lu *et al.*, 2007).

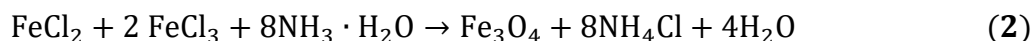
Vários estudos têm sido realizados de modo a otimizar a síntese de SPIONs por decomposição térmica, alterando os reagentes utilizados, a temperatura de reação e o tempo de reação. Para a realização deste trabalho optou-se pela síntese proposta, em 2009, por Xu, Shen *et al.*, uma vez que é um método conhecido do grupo de investigação e que já demonstrou a sua eficiência na

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos produção de SPIONs de elevada qualidade (Gaspar *et al.*, 2016). Posto isto, utilizar-se-á o benzil éter como solvente e a oleilamina como surfactante, que terá também a função de agente redutor. A síntese ocorre em dois patamares de temperatura, 110°C e 300°C, sendo que no primeiro ocorre o processo de nucleação e no segundo o crescimento das nanocristalites devido à agregação dos centros de nucleação, como se pode verificar na figura 12. No final da síntese, obtêm-se nanopartículas de óxido de ferro constituídas maioritariamente por magnetite, sendo estas hidrofóbicas devido ao revestimento de oleilamina (Xu *et al.*, 2009).

Microemulsão

Uma microemulsão é definida como uma dispersão termodinamicamente estável de dois líquidos imiscíveis, estabilizada por um surfactante que se encontra na interface dos dois líquidos. Para a síntese de SPIONs recorre-se a microemulsões água/óleo (w/o), em que pequenas gotículas de água se encontram dispersas na fase orgânica. Estas funcionam como nanoreatores que oferecem um microambiente único para a nucleação e crescimento controlado de SPIONs. Este método permite um controlo apertado do tamanho das partículas e este pode ser ajustado alterando as quantidades de água, surfactante e óleo (Lu *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2008; Maleki *et al.*, 2012).

As nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄ são obtidas através da típica co-precipitação química de Fe²⁺ e Fe³⁺ numa solução contendo hidróxido de amónia, de acordo com a seguinte reação:



Para que esta reação possa ocorrer, são preparadas duas microemulsões semelhantes, uma contendo os precursores de ferro (sais de Fe²⁺ e Fe³⁺) e outra contendo hidróxido de amónia. Misturando estas duas microemulsões semelhantes, as microgotículas vão colidir continuamente e coalescer, formando os nanoreatores onde se formam as SPIONs (ver figura 13) (Lu *et al.*, 2007).

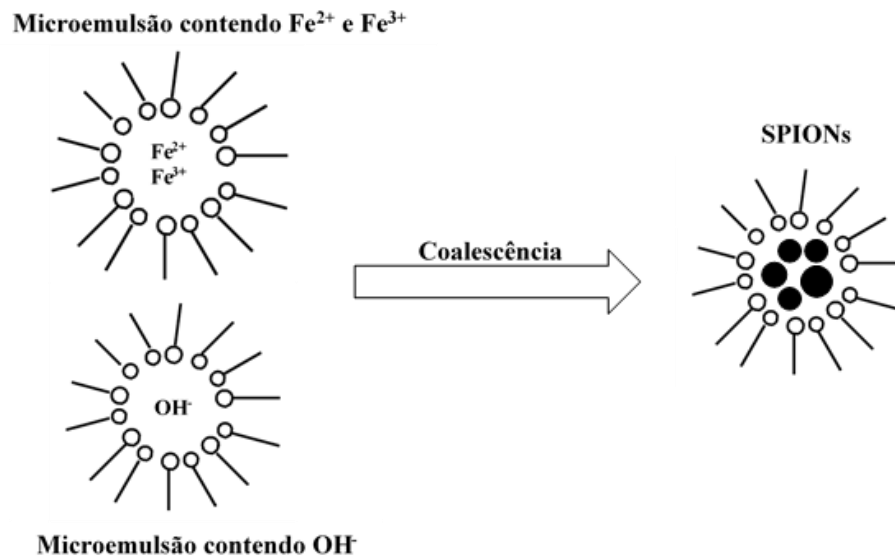


Figura 13. Representação esquemática da síntese de SPIONs por microemulsão. Adaptado de Lin, Kim *et al.* 2008

As propriedades físico-químicas das SPIONs obtidas depende de inúmeros fatores, tais como o tipo e a concentração dos sais de ferro, a razão molar entre a água e o surfactante, o tipo de surfactante utilizado e a temperatura (Maleki *et al.*, 2012).

2.2.5. Aplicações

As nanopartículas magnéticas são de grande interesse para aplicações em diversas áreas, nomeadamente catálise, biotecnologia/biomedicina, ressonância magnética, armazenamento de dados, controlo ambiental e fluidos magnéticos. Estas partículas são maioritariamente utilizadas em compósitos e as suas propriedades magnéticas são cruciais para ajudar na separação de catalisadores, resíduos nucleares, produtos bioquímicos e células (Lu *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2011).

Os catalisadores compostos por pequenas partículas e magneticamente separáveis podem combinar as vantagens da alta dispersão e reatividade com a fácil separação. A recuperação de catalisadores, através de separação magnética, numa reação em fase líquida, é muito mais fácil do que por filtração e centrifugação, especialmente quando os catalisadores têm dimensões submicrométricas (Lu *et al.*, 2007).

As SPIONs exibem magnetização apenas quando se aplica um campo magnético, e imediatamente após a remoção do campo esta deixa de existir. Isto faz com que se formem suspensões coloidais estáveis, que podem ser cruciais para aplicações biomédicas, especialmente *in vivo*. Para além disso, estas podem ser conduzidas para um local desejado do corpo, tornando-as úteis para aplicações clínicas. A aplicação bem-sucedida de SPIONs em

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos cuidados de saúde depende das suas características estruturais, nomeadamente do tamanho, da distribuição de tamanhos, da uniformidade, da elevada suscetibilidade magnética e da superfície química (Lin *et al.*, 2008). As nanopartículas superparamagnéticas podem ser utilizadas em diversas aplicações biomédicas, tais como entrega de fármacos em locais específicos, tratamentos de hipertermia (forma promissora para o tratamento do cancro), agente de contraste em ressonâncias magnéticas, separação de células (Gupta *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2007; Lin *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2011).

2.3. Nanocomplexos Superparamagnéticos e Luminescentes

Nos últimos anos, o desenvolvimento de nanomateriais multifuncionais com boas propriedades físicas, químicas e biológicas tornou-se um tema de pesquisa muito atraente e de forte expansão. A principal vantagem dos nanomateriais multifuncionais é poder integrar diferentes funcionalidades num único material, podendo-se otimizar independentemente as propriedades dos componentes individuais (Zhang, 2015).

Neste trabalho sintetizar-se-ão nanopartículas multifuncionais luminescentes por *upconversion* e superparamagnéticas (UCNPs-SPNPs), que têm sido alvo de grande interesse devido à sua combinação de propriedades. Estes nanomateriais emitem radiação na gama do visível quando excitados com radiação próxima do IV, e podem ser manipulados utilizando um campo magnético externo (Zhang, 2015). Estes nanocomplexos revelam-se, portanto, muito promissores para utilização em aplicações biomédicas, nomeadamente em bioimagem (Mi *et al.*, 2010; Cheng *et al.*, 2011; Hu *et al.*, 2011; Xia *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2013; Cui *et al.*, 2016), bem como para entrega de fármacos (Cheng *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012; Zeng *et al.*, 2013).

De um modo geral, existem três estratégias para produzir UCNPs-SPNPs: i) síntese assistida por SiO₂ (Liu *et al.*, 2008; Mi *et al.*, 2010; Hu *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2012); ii) combinação de UCNPs e SPNPs através de um agente de reticulação (Shen *et al.*, 2010; Cheng *et al.*, 2011; Cheng *et al.*, 2012) e iii) crescimento mediado por sementes (Xia *et al.*, 2011; Zhong *et al.*, 2012). Dependendo do método de síntese utilizado, podem-se obter nanopartículas *core-shell* ou nanopartículas heterogéneas. O objetivo deste trabalho é sintetizar nanocomplexos *core-shell*, em que o interior é constituído por óxido de ferro e o revestimento é constituído por iões lantanídeos. Na tabela 8 e na tabela 9 resumem-se as publicações que vão de encontro aos objetivos deste trabalho.

Tabela 8. Trabalhos da literatura em que se sintetizam materiais com *core* magnético e *shell* luminescente por *upconversion*.

Autores	Complexos	Método de síntese	Resultados/conclusões
Lu <i>et al.</i> , 2004	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	<p>As nanopartículas de óxido de ferro são preparadas pelo método de co-precipitação</p> <p>Os nanocomplexos formam-se a partir da co-precipitação de sais metálicos de lantanídeos na presença de um quelante, o EDTA</p>	<p>O diâmetro médio das partículas é de cerca de 68 nm</p> <p>A coercitividade é nula e a magnetização de saturação é $8.4 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$</p> <p>Sob excitação de 980 nm o espectro de <i>upconversion</i> dos nanocomplexos apresenta 2 picos, a 539 e 658 nm</p>
Zhang <i>et al.</i> , 2012	$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$	<p>As nanopartículas de Fe_3O_4 são sintetizadas através do método de microemulsão e o revestimento de sílica é obtido recorrendo ao TEOS</p> <p>As NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ são revestidas por uma camada de $\text{Y}/\text{Yb},\text{Er}(\text{OH})\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ através de uma precipitação homogênea numa solução aquosa de nitrato de itérbio e ureia</p> <p>Os nanocomplexos magnéticos e luminescentes são formados por troca iónica na presença de HF e de uma solução de NaF</p>	<p>Diâmetro de aproximadamente $115 \pm 20 \text{ nm}$</p> <p>A 300 K o material tem um comportamento superparamagnético com uma magnetização de saturação de $1.28 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$</p> <p>Sob excitação a 978 nm possuem luminescência verde (entre 510 e 570 nm) e vermelha (entre 630 e 680 nm)</p>
Xianjin <i>et al.</i> , 2015	<p>$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$</p> <p>Estas NPs são estabilizadas com <i>bisphosphonate-polyethylene glycol</i> (BP-PEG)</p>	<p>Sintetizadas em duas etapas através do método de decomposição térmica, usando pentacarbonilo de ferro e sais de trifluoroacetato</p>	<p>Sob excitação de 980 nm, o espectro de luminescência apresenta 2 picos, a 700 e 800 nm</p>

Tabela 9. Trabalhos da literatura em que se sintetizam materiais com *core* magnético e *shell* luminescente por *upconversion* (continuação).

Autores	Complexos	Método de síntese	Resultados/conclusões
Zhang <i>et al.</i> , 2012	Fe ₃ O ₄ @LaF ₃ :Yb ³⁺ /Er ³⁺	<p>As NPs de Fe₃O₄ são sintetizadas recorrendo a uma reação de hidrólise a alta temperatura, estas possuem grupos carboxilo na superfície provenientes de PAA</p> <p>Os nanocomplexos multifuncionais são sintetizados através do método de co-precipitação. Os grupos carboxilo são utilizados para ligar coordenadamente os iões dos lantanídeos</p>	<p>Diâmetro de cerca de 200 nm</p> <p>A coercividade e a remanescência são nulas, demonstrando as propriedades superparamagnéticas das partículas</p> <p>Sob excitação de 980 nm as partículas apresentam emissão verde e vermelha, com picos de emissão a 520, 539 e 652 nm</p> <p>A intensidade de luminescência varia com a razão Er³⁺/Yb³⁺, tendo-se obtido a máxima intensidade com uma razão de cerca de 15%</p>
Zeng <i>et al.</i> , 2013	<p>Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺</p> <p>Funcionalizados com <i>tetra-sulfonic phthalocyanine aluminium</i> (AlPcS4)</p>	<p>A síntese ocorre em dois passos, sendo que as NPs de Fe₃O₄ são sintetizadas pelo método de decomposição térmica utilizando Fe(acac)₃, oleilamina e <i>n-octyl alcohol</i></p> <p>Revestimento das partículas magnéticas com NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ através da decomposição de trifluoracetatos de lantanídeos na presença de oleilamina</p>	<p>Diâmetro de cerca de 50 nm</p> <p>A coercitividade e a remanescência são nulas (comportamento superparamagnéticos) com magnetização de saturação de 16.60 emu.g⁻¹</p> <p>Sob excitação de 980 nm, o espectro de luminescência apresenta 3 picos, a 524 nm, 545 nm e 654-673 nm</p>

Como se pode comprovar pela análise da tabela 8, nos últimos anos têm-se produzido nanocomplexos com boas propriedades superparamagnéticas e luminescentes por *upconversion*. A escolha das vias de síntese a seguir neste trabalho teve por base a complexidade da síntese e as propriedades dos nanocomplexos obtidos.

Os nanocomplexos obtidos por Lu *et al.* (2012) são os nanocomplexos, com Er^{3+} que apresentam uma menor eficiência de *upconversion*, uma vez que possuem apenas 2 picos no espectro de *upconversion*, enquanto que os restantes possuem 3. As vias de síntese propostas pelos restantes autores produzem nanopartículas com boas propriedades magnéticas e luminescentes. No entanto, os procedimentos de Zhang *et al.* (2012) e Xianjin *et al.* (2015) são mais complexos, uma vez que o primeiro envolve mais passos reacionais e o segundo condições reacionais mais severas (vácuo a 120°C). Assim este trabalho terá por base os procedimentos propostos por Zeng *et al.* (2013) e Zhang *et al.* (2012).

Pela análise da tabela 8 e da tabela 9 pode ainda verificar-se que não existem ainda reportados na literatura nanocomplexos superparamagnéticos e luminescentes por *upconversion* que utilizem o Ho^{3+} como ativador, o que torna o presente trabalho inovador.

3. Materiais e Métodos

Este capítulo descreve os materiais e métodos de síntese utilizados, bem como as técnicas experimentais aplicadas na caracterização dos materiais sintetizados.

3.1. Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$

A síntese de nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$) recorre ao método de decomposição térmica, tanto para a síntese do óxido de ferro como para a formação da *shell* luminescente, sendo a montagem experimental igual (figura 14) nestes dois passos reacionais. Para a síntese destas nanopartículas é necessário preparar os precursores CF_3COONa e $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Ln}$ que serão utilizados na reação por decomposição, a qual conduz à formação da *shell* luminescente.

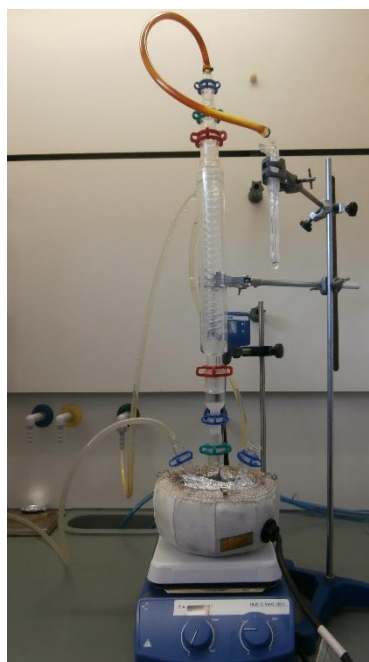


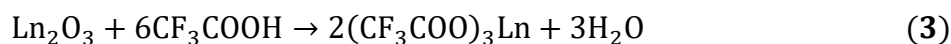
Figura 14. Montagem utilizada para a síntese de Fe_3O_4 por decomposição térmica e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ e Ho^{3+}). Placa de agitação, manta de aquecimento, condensador e borbulhador.

3.1.1. Materiais

O acetilacetonato de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, 97%), a oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$, 70%), o benzil éter ($(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$, 98%), o óxido de ítrio (III) (Y_2O_3 , 99.99%), o óxido de itérbio (III) (Yb_2O_3 , 99.9%), o óxido de érbio (III) (Er_2O_3 , 99.9%), o óxido de hólmio (III) (Ho_2O_3 , 99.9%), o ácido trifluoroacético (CF_3COOH , 99.5%), o carbonato de sódio (Na_2CO_3 , >99.9%), o hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, 99%) e o etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, >99.8%) foram usados tal como recebidos. Para as sínteses usou-se ainda água ultra pura.

3.1.2. Preparação de Reagentes

Para a preparação de (CF₃COO)₃Ln seguiu-se o procedimento de Boyer *et al.*, (2006). Adiciona-se 1.25 mmol de óxido de lantanídeo (Ln₂O₃) a 10 mL de uma solução aquosa de ácido trifluoracético (50% v/v). Esta mistura é mantida a 80°C, sob agitação e refluxo até que o óxido se dissolva totalmente. Após se obter uma solução transparente, a água e o ácido são evaporados lentamente a 50°C. A reação global é traduzida na equação 3.



O CF₃COONa é preparado adicionando 40% de excesso de CF₃COOH ao Na₂CO₃, deixando-se reagir durante a noite (equação 4). De seguida seca-se numa estufa a 50°C sob vácuo.



3.1.3. Síntese de Fe₃O₄

Num reator redondo de 3 bocas adicionam-se 2 mmol de Fe(acac)₃, 1 mL de oleilamina e 4 mL de benzil éter; estas quantidades foram otimizadas em trabalho prévio por Santos (2015). A reação é mantida sob agitação magnética em atmosfera inerte (N₂), de modo a evitar a oxidação, e sob refluxo para controle da temperatura.

Tal como já referido na secção 2.2.4., a reação ocorre em dois patamares de temperatura (110°C-75 min e 300°C-45 min). O primeiro é atingido a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e o segundo a 16°C.min⁻¹. Após o segundo patamar de temperatura, a mistura é arrefecida até à temperatura ambiente. Por fim as partículas são centrifugadas (5000 rpm, 10 min), lavadas 3 vezes com etanol e dispersas em 17 mL de hexano.

3.1.4. Síntese de Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ e Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺

Num reator redondo de 3 bocas, CF₃COONa, (CF₃COO)₃Y, (CF₃COO)₃Yb e (CF₃COO)₃Er com um rácio de Na²⁺/Y³⁺/Yb³⁺/Ln³⁺ (Ln³⁺=Er³⁺, Ho³⁺) de 2/0.78/0.2/0.02 mmol, são dissolvidos em 10 mL de oleilamina. De seguida adiciona-se 0.15 mmol de nanopartículas de Fe₃O₄ previamente preparadas e dispersas em hexano. A mistura resultante permanece sob agitação magnética durante 4 h. Aumenta-se depois a temperatura até cerca de 70°C de modo a evaporar o hexano presente na mistura. De seguida aumenta-se a temperatura da mistura reacional até aos 340°C, a uma velocidade de 16°C.min⁻¹, mantendo-se durante 1 h sob refluxo e atmosfera inerte (N₂). Após o final da reação deixa-se a mistura arrefecer até à temperatura

ambiente. Por fim as partículas são centrifugadas (5000 rpm, 10 min), lavadas 3 vezes com etanol e dispersadas em 20 mL de etanol.

3.2. Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

Nesta via de síntese, o centro de óxido de ferro foi sintetizado recorrendo ao método de microemulsão, sendo posteriormente funcionalizada com grupos carboxilo. Estas nanopartículas têm de ser funcionalizadas com grupos carboxilo, uma vez que são estes grupos que irão criar complexos com os iões dos iões Ln^{3+} , como se pode verificar na figura 15. Depois da funcionalização, a *shell* luminescente é formada recorrendo ao método de co-precipitação.

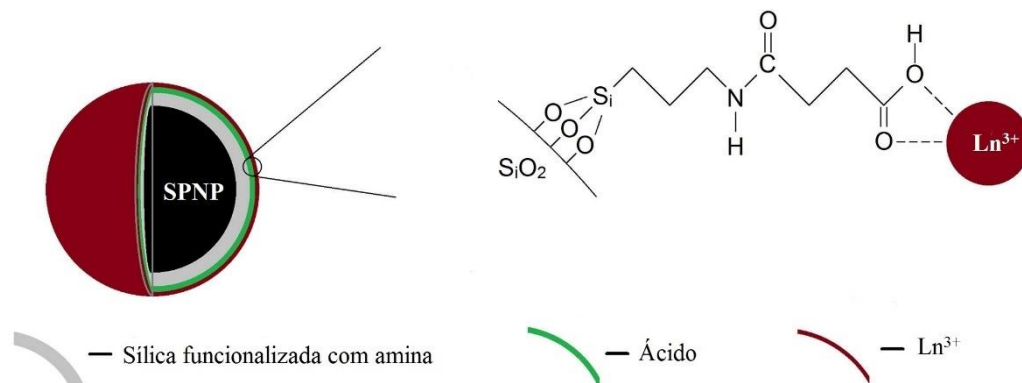


Figura 15. Representação esquemática da funcionalização das SPNPs com grupos carboxilo e da ligação destes grupos com os iões Ln^{3+} .

3.2.1. Materiais

O cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 97%), o Cloreto ferroso tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, >99%), o 1-Butanol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, >99,5%), o hidróxido de amónia 25% (NH_4OH), o brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, >99.0%), o tolueno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, >99.5%), o etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, >99.8%), o tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, 97%), o 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, >98%), o anidrido succínico ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$), o tetrahidrofurano (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, >99%), o N,N-Dimetilformamida (DMF, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 99.8%), o Nitrato de lantânio hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, >99.0%), o nitrato de itérbio pentahidratado ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 99.9%), o nitrato de érbio pentahidratado ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 99.9%) e o fluoreto de sódio (NaF , >99%) foram usados tal como recebidos. Para as sínteses usou-se ainda água ultra pura.

3.2.2. Síntese de Fe_3O_4

Preparam-se duas microemulsões com a mesma composição: 2 mL água; 29 mL de tolueno; 2.8 g CTAB e cerca de 2 mL de butanol (adiciona-se até se obter uma solução transparente).

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe_3O_4 dopado com Lantanídeos

Numa das microemulsões adicionam-se os precursores de óxido de ferro (0.75 mmol de Fe^{3+} e 0.37 mmol de Fe^{2+}) e na outra adicionam-se 2mL de hidróxido de amónia. A microemulsão que contém os precursores de óxido de ferro é adicionada a um reator de 3 bocas, onde se mantém durante 30 minutos sob atmosfera de N_2 para se garantir atmosfera inerte e sob agitação vigorosa (homogenizer *Ultra Turrax t18*, 3000 rpm). De seguida adiciona-se a microemulsão com hidróxido de amónia, dando-se início à reação que ocorre a 50°C e durante 1 h. Após a reação, as partículas são separadas magneticamente, lavadas 3 vezes com etanol e, por fim, dispersas em 30 mL de etanol.

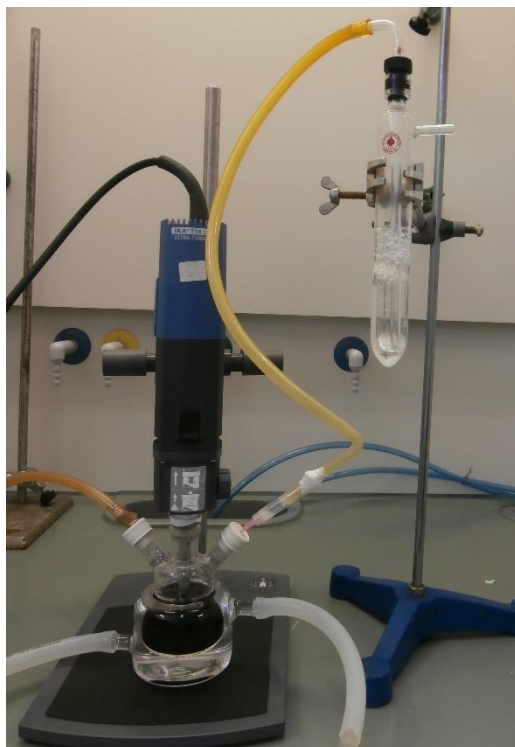


Figura 16. Montagem utilizada para a síntese de Fe_3O_4 por microemulsão. Reator de três bocas com camisa, borbulhador, homogenizer.

3.2.3. Funcionalização com Grupos Carboxilato

Existem diversas formas de funcionalizar as nanopartículas de Fe_3O_4 obtidas pelo método de microemulsão descrito anteriormente. Tendo em conta o conhecimento que o grupo de investigação, onde trabalhei possui, optou-se por fazer uma funcionalização que engloba 3 passos: funcionalização com sílica, seguida de uma funcionalização com o grupo amina e, por fim, a funcionalização com ácido. De seguida descreve-se o procedimento experimental de cada um destes passos.

Funcionalização com sílica

A solução de 30 mL de etanol, com as partículas de óxido de ferro previamente preparadas, é colocada num banho a 0°C sob agitação. Adicionam-se 200 µL de TEOS e deixa-se a agitar durante 5 min; de seguida adicionam-se 3 mL de hidróxido de amónia. Deixa-se reagir durante 2 h, a 0°C e sob agitação. Após reação, as partículas são separadas magneticamente, lavadas 3 vezes com etanol e, por fim, são dispersas em 30 mL de etanol.

Funcionalização com amina

A solução de 30 mL de etanol com as nanopartículas de Fe₃O₄@SiO previamente preparadas é colocada num banho a 40°C sob agitação. Adicionam-se 400 µL de APTES e deixa-se reagir durante 3h. Após reação, as partículas são separadas magneticamente e lavadas 3 vezes com etanol.

Funcionalização com ácido

As nanopartículas funcionalizadas com amina (Fe₃O₄@SiO₂@APTES) são dispersas em 10 mL de THF. A esta solução adicionam-se 10 mL de uma solução de anidrido succínico em DMF com uma concentração de 1 mM. A mistura reacional é mantida sob agitação (agitador orbital, velocidade de 16 rpm) durante 18 h à temperatura ambiente. Ao fim das 18 h, as partículas são centrifugadas, lavadas 3 vezes com etanol e dispersas em 30 mL de etanol.

3.2.4. Síntese de Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺

0.55 mmol de La(NO₃)₃.6H₂O, 0.096 mmol de Yb(NO₃)₃.6H₂O, and 0.024 mmol de Er(NO₃)₃.6H₂O são dissolvidas em 10 mL de água sob agitação à temperatura ambiente. Após 10 min., adiciona-se 1 mL de uma solução aquosa das nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas com grupos carboxilo previamente preparadas com concentração de 10 mg.mL⁻¹, deixando-se a agitar durante 30 min.

Prepara-se uma solução com 1.6 mmol de NaF em 15 mL de água. Após os 30 min., esta solução é adicionada à solução a uma velocidade de 1 mL por minuto. A mistura é mantida a 75°C durante 2 h sob agitação vigorosa. Por fim, as partículas são centrifugadas e lavadas várias vezes com água.

3.3. Técnicas de Caracterização

3.3.1. Análise Térmica

A análise térmica foi utilizada com o objetivo de se obter informações sobre a quantidade de matéria orgânica presente no revestimento das nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas pelo método de decomposição térmica. Para isso recorreu-se à análise termogravimétrica (TGA), que se baseia na medição da variação de massa da amostra com o aumento da temperatura (Brown, 1998).

A análise foi realizada no equipamento *TA Instruments SDTQ600*. As nanopartículas previamente secas foram colocadas nos cadinhos e introduzidas no equipamento. Sob atmosfera inerte de azoto, a amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Os resultados obtidos são tratados com o software do instrumento (*TA Universal Analysis*) que permite a obtenção do gráfico da variação do peso das amostras (%) em função da temperatura e cálculo das perdas de massa associadas às transformações na amostra.

3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada com o objetivo de caracterizar o revestimento do óxido de ferro, identificando os grupos/ligações presentes nas nanopartículas sintetizadas.

Esta técnica estuda a interação entre a matéria e a radiação eletromagnética (fotões) na gama do infravermelho. Os fotões da radiação infravermelha não têm energia suficiente para causar transições eletrônicas, mas podem causar vibrações nas ligações químicas das moléculas. Cada ligação possui uma frequência da vibração, que depende da massa dos átomos e da força da ligação (Wade, 2013). Cada material possui uma estrutura química (ligações) própria, o que faz com que se obtenha um espectro de infravermelho único para cada material, tornando possível a sua identificação.

Um espectro de infravermelho é um gráfico com a percentagem da energia absorvida/transmitida por uma molécula em função da frequência ou comprimento de onda da radiação incidente. Os espectrómetros de infravermelho mais comuns operam em número de

onda entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} , região onde absorvem a maioria das ligações de moléculas orgânicas (Wade, 2013).

A análise dos materiais sintetizados foi realizada no espectrofotómetro *Jasco FT/IR 4200*, recorrendo a amostragem clássica (pastilhas de KBr), na gama de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Para a realização da análise, prepararam-se pastilhas com 78.5-80 mg de KBr e ~0.20 mg de material seco. O KBr é previamente moído, até se obter um pó muito fino, e seco a 60°C durante pelo menos um dia. Para a formação da pastilha, junta-se o KBr com o material e mói-se até se obter um pó homogéneo, que é prensado.

Antes da aquisição do espectro das amostras, é necessário realizar um “branco” com KBr para remover o sinal do KBr e de outras impurezas. De seguida coloca-se a pastilha com a amostra no equipamento, esta é atravessada pela radiação IV e, gera-se um espectro da percentagem de transmitância em função do número de onda.

3.3.3. Difração de Raios-X (XRD)

A difração de raios-X permite obter informação sobre a estrutura cristalina dos materiais, nomeadamente as fases presentes, o tamanho das cristalites e o grau de cristalinidade.

Muitos materiais, quer existentes na natureza quer sintetizados, não são cristais simples mas materiais policristalinos e têm muitas vezes várias fases. A difração de raios-X de pó é um método conveniente para caracterizar estes materiais.

Esta técnica baseia-se na interação entre a radiação eletromagnética (raios-X, $\lambda \sim 0.1\text{nm}$) e os átomos da amostra a ser analisada. Como a distâncias entre os átomos numa estrutura cristalina é semelhante ao comprimento de onda da radiação, os planos de átomos dos cristais conseguem difratar os raios-X (Cornell *et al.*, 2006).

Quando um feixe de raios-X monocromático, com comprimento de onda λ , incide num sólido cristalino, com um ângulo θ , haverá difração por parte dos planos da rede cristalina. Quando a distância percorrida pelos raios-X difratados por planos paralelos sucessivos, cuja distância interplanar é d , for um múltiplo inteiro de λ ocorrerá interferência construtiva. Esta condição permite aumentar a intensidade da radiação difratada e pode ser descrita pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (5)$$

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos onde *n* é um número inteiro.

Cada série de planos paralelos que difrata a radiação segundo a lei de Bragg irá formar um pico, sendo o difratograma constituído pelos diversos picos da amostra. A identificação das fases é feita comparando as posições dos diferentes picos do difratograma com os padrões de difração existentes em bases de dados.

A largura a meia altura, *B*, de um pico de difração resulta de convolução de três efeitos: resolução experimental, tamanho dos domínios coerentes de difração, *D*, e tensão interna dos domínios. No caso dos materiais nanocristalinos, a largura devida à resolução instrumental não é importante, e assim o tamanho médio das cristalites pode ser determinado pela formula de *Scherrer*

$$\Gamma = \frac{\varepsilon\lambda}{D \cos\theta} \quad (6)$$

onde *Γ* é a largura a meia altura do pico lido em *2θ*, *λ* é o comprimento de onda da radiação incidente e *ε* um fator de forma, usualmente 0.9 para partículas esféricas.

As suspensões de nanopartículas armazenadas não podem ser medidas diretamente, devido à presença de líquido, pelo que é necessário proceder à secagem das partículas antes da análise. Depois de secas, as partículas são colocadas num suporte, onde se forma uma camada homogénea de partículas para evitar interferências na medição.

Esta técnica foi realizada no difractómetro de pó *Bruker 8D Advance*, operando a 40 kV e 40 mA usando radiação Cu *Kα* (*λ* = 0.154184 nm) filtrada com uma folha de Ni, na configuração *θ-2θ* da geometria *Bragg-Brentano*. A aquisição ocorreu, usualmente, numa gama *2θ* de 5-120° com um passo de 0.03° e tempo de aquisição entre cada amostra de 7 s.

Para a análise dos difractogramas usou-se em primeiro lugar a base de dados *ICDD-JCPDS* instalada no software *DIFFRAC.SUITE EVA*. Depois de identificados os picos, uma análise qualitativa foi feita usando o método de Pawley e o software *DIFFRAC.SUITE TOPAS*.

3.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento é uma técnica utilizada para obter informações sobre a morfologia, tamanho e topografia da superfície das partículas do material analisado.

Esta técnica utiliza um feixe de eletrões extremamente colimado para varrer a parte superficial da amostra, ocorrendo a análise sob vácuo uma vez que os eletrões são facilmente deflectidos

pelas moléculas do ar. O feixe, ao incidir na amostra, provoca a emissão de elétrons secundários, podendo também gerar elétrons retrodifundidos e a emissão de raios-X característicos.

Os elétrons secundários são produzidos por interações não elásticas do feixe eletrónico de alta energia com a amostra; a deteção destes elétrons permite gerar boas imagens topográficas da amostra. A emissão de elétrons retrodifundidos resulta de interações elásticas entre os elétrons do feixe com os núcleos dos átomos, e permitem a distinção, na amostra em análise, de regiões com átomos leves e pesados.

Para além da emissão de elétrons secundários e retrodifundidos, nesta técnica ocorre também a emissão de raios-X característicos. Estes podem ser utilizados para identificar a composição e medir a abundância dos elementos na amostra em análise, o que constitui a técnica de EDS (*energy dispersive X-ray spectrometry*)

Um material, para poder ser caracterizado por microscopia eletrónica, tem de possuir boa condutividade elétrica superficial. Quando esta condição não é satisfeita recorre-se ao revestimento da amostra por deposição física de vapor de um metal condutor (usualmente ouro). Quando se pretende conhecer a composição da amostra, realiza-se primeiro essa análise e só depois se aplica o revestimento, uma vez que ele vai alterar a composição da amostra em estudo.

O microscópio usado foi um *TESCAN VEGA3 SBH* trabalhando a 20 volts. Este microscópio está equipado com um detetor EDS *Burker XFlah 410M*, que permitiu a deteção dos raios-X emitidos pela amostra e fazer análise dos elementos. Para a análise depositou-se sob a fita de carbono uma pequena quantidade de nanopartículas previamente secas.

3.3.5. Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrónica de transmissão é a técnica de caracterização utilizada para a imagiologia de nanomateriais, e permite obter informações relativas ao tamanho de grão, distribuição de tamanhos e morfologia dos materiais analisados.

À semelhança do SEM, o TEM utiliza um feixe de elétrons que interage com a amostra. A principal diferença é que no SEM o feixe de elétrons varre a superfície da amostra e são analisados os elétrons secundários e retrodifundidos, enquanto que no TEM o feixe de elétrons atravessa toda a espessura da amostra interagindo com esta, e são analisados os elétrons transmitidos.

Nesta técnica de caracterização, um feixe de elétrons de alta tensão (200-400 KeV) é transmitido através da amostra, que deve ser ultra-fina e transparente para os elétrons. A

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos interação dos elétrons com a amostra permite a observação detalhada da sua estrutura interna, por ampliação e focagem do feixe transmitido num dispositivo de imagem.

Para além dos elétrons transmitidos, a interação do feixe de elétrons e a amostra pode gerar sinais secundários que podem ser utilizados. À semelhança do SEM, também no TEM se podem gerar raios-X que são usados para caracterizar a composição da amostra através de EDS (Williams *et al.*, 2009).

O microscópio usado foi um *FEI Tecnai G2*, com uma tensão de aceleração de 200kV. Realizaram-se imagens em campo claro e difração eletrónica. Para a análise as grelhas foram mergulhadas nas suspensões de nanopartículas previamente armazenadas, depois do solvente evaporar as grelhas foram colocadas no microscópio.

3.3.6. Magnetómetro de Amostra Vibrante (VSM)

Esta técnica mede propriedades magnéticas dos materiais, tais como, a intensidade da magnetização remanescente e da coercitividade e a magnetização de saturação dos materiais magnéticos. No caso de materiais superparamagnéticos, esta técnica permite ainda determinar a temperatura de bloqueio do material.

O VSM é baseado na lei da indução eletromagnética, de Faraday, que estabelece que um campo eletromagnético é gerado numa bobina quando há alteração do fluxo de ligação da bobina. Assim, uma bobina com n espiras, que possuem uma área transversal a , pode gerar uma força eletromotriz V definida como

$$V = -na \frac{dB}{dt} \quad (7)$$

sendo B a densidade de fluxo magnético. Quando a bobina é exposta a um campo magnético constante, H , a densidade de fluxo magnético é dada por

$$B = \mu_0 H \quad (8)$$

onde μ_0 é a constante de permeabilidade no vácuo. Quando se introduz uma amostra com magnetização, M , na bobina, a densidade de fluxo magnético é definida como

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (9)$$

Sendo que as alterações do fluxo podem ser expressas por:

$$\Delta B = \mu_0 M \quad (10)$$

Combinando as equações 7 e 10 obtém-se:

$$Vdt = -na\mu_0M \quad (11)$$

A partir destas equações, pode-se concluir que o sinal de saída da bobina é proporcional à magnetização da amostra (M), mas independente do campo magnético aplicado (H).

No VSM, a amostra é submetida a um movimento sinusoidal (frequência ν) sob um campo magnético uniforme (H), em que a tensão correspondente é induzida nas bobinas de captação. A intensidade do sinal elétrico de saída das bobinas é proporcional ao momento magnético da amostra, à amplitude de vibração e à frequência. Para eliminar erros devido a variações na amplitude e frequência de vibração e se poderem obter leituras que variam apenas com o momento da amostra, esta técnica utiliza um condensador de vibração (Buschow *et al.*, 2003).

As medidas de magnetização foram realizadas num VSM da marca *Dynacool PPMS* com uma frequência de vibração de 40 Hz e amplitude N2 mm na zona central das bobinas, onde se colocava as amostras (nanopartículas previamente secas).

3.3.7. Espectroscopia de Mössbauer

A espectroscopia de Mössbauer é uma técnica de caracterização que fornece informação estrutural, química e magnética de um dado material. Esta espectroscopia baseia-se no efeito de Mössbauer, que envolve a absorção ressonante de radiação γ por núcleos em sólidos.

Um espectrómetro, funcionando numa geometria de transmissão, consiste numa fonte de ^{57}Co (para o estudo de amostras contendo ferro) que oscila numa gama de velocidades de alguns mm/s. Este movimento, assegura por efeito de Doppler, pequenas variações de energia emitida pela fonte radioativa. A radiação, depois de atravessar a amostra (absorvente) é detetada por um detetor e é registado um espectro consistindo na contagem da radiação que chega ao detetor em função da velocidade da fonte. Com a oscilação da fonte, a energia dos raios γ emitidos, varia um pouco. Quando esta energia é igual a uma transição nuclear do absorvente, ocorre ressonância e um pico aparece no espectro. Para materiais, contendo ferro, em ambientes nucleares diferentes, o espectro registado é modificado segundo as interações que existem entre o núcleo e o ambiente que o rodeia.

Um núcleo pode estar sujeito a três tipos de interações. A interação resultante reflete-se no espectro de absorção de uma forma complexa. Há casos simples em que as interações podem ser tratadas separadamente, como está representado na figura 17 existem três tipos de interações hiperfinas:

Desvio isomérico (δ): resulta da interação entre o volume do núcleo e a densidade de carga dos eletrões s em volta do núcleo. Este parâmetro reflete no espectro um deslocamento do pico de

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos ressonância. Fornece informação sobre o número de coordenação, a valência e o estado do spin do ferro na amostra.

Separação Quadrupolar (ΔE_Q): ocorre quando um gradiente de campo elétrico atua nos núcleos causando a separação dos níveis de energia nucleares.

Campo magnético hiperfino (B_{hf}): surge quando o momento de spin do núcleo sofre uma interação dipolar na presença de um campo magnético, fazendo com que ocorra uma separação dos níveis de energia nucleares (separação Zeeman). Fornece informação sobre a valência e as propriedades magnéticas da amostra (Cornell *et al.*, 2006).

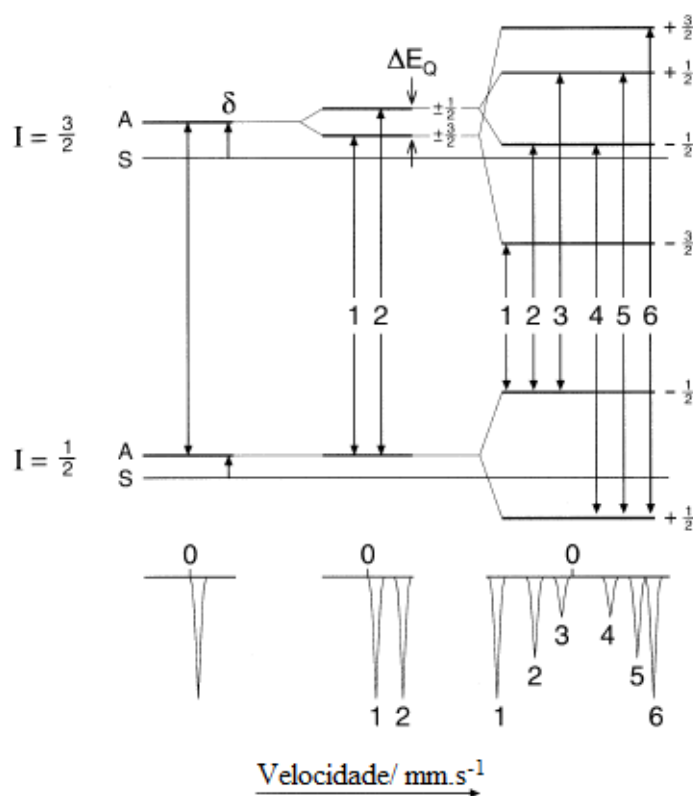


Figura 17. Interações hiperfinas num núcleo de ⁵⁷Fe, e correspondente espectro de Mössbauer. Adaptado de Cornell *et. all* (2006).

Neste trabalho, os espectros foram obtidos usando a geometria de transmissão num espectrómetro *Wissel* do Departamento de Física da Universidade de Coimbra. O isótopo usado foi o ⁵⁷Fe, tendo-se selecionado a energia de 14.4 keV do decaimento de uma fonte de ⁵⁷Co embebida numa matriz de Rh e com uma atividade de cerca de 25 mCi. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente e a baixa temperatura usando um criostato funcionado em ciclo fechado de He gasoso. Os espectros foram analisados usando o método dos mínimos desvios quadrados, assumindo as linhas espectrais como lorentzianas. O programa usado foi o *NORMOS* distribuído pela *Wissel GmbH*, Alemanha. Os desvios isoméricos são sempre dados relativamente ao desvio isomérico do α -Fe medido à temperatura ambiente.

3.3.8. Microscopia Multifotão

A microscopia multifotão, também designada por microscopia de excitação de dois fótons, possibilita a realização de muitas experiências, nomeadamente em amostras biológicas, que em equipamentos de imagem convencionais não podem ser realizadas, ou que não iriam fornecer a informação desejada. No caso do presente trabalho, esta técnica permitirá comprovar a presença do processo de *upconversion* nos nanocomplexos sintetizados.

O fenómeno de excitação de mais do que um fóton ocorre a partir da absorção simultânea de mais de um fóton. De modo a produzir um número significativo de eventos de absorção multifotão a densidade de fótons deve ser muito elevada e, conseqüentemente, a potência do laser tem de ser extremamente alta. Esta potência é conseguida através da utilização de lasers pulsados. Para além disso o feixe do laser é focado devido à sua passagem pela ótica do microscópio, o que faz com que haja um aumento da densidade espacial dos fótons e, conseqüentemente, maior probabilidade de ocorrer excitação multifotão (Piston *et al*).

Utilizou-se um microscópio multifotão *LSM 710 NLO (Carl Zeiss)*, equipado com laser de infravermelho *Mai-Tai DeepSee HPe (Spectra-Physics)*. As imagens foram adquiridas usando a objetiva de imersão a óleo *EC Plan-ApoChromat 40x/1.4*, o comprimento de onda de excitação de 980nm e um módulo de deteção espectral *34-Channel QUASAR Detection Unit*. As imagens de emissão de fluorescência foram adquiridas entre os 450nm e 700nm, com intervalo de 10nm entre elas.

4. Resultados Obtidos e Discussão

Neste capítulo vamos apresentar e discutir as propriedades físico-químicas, magnéticas e de luminescência de todos os nanocomplexos sintetizados neste trabalho. Este capítulo está dividido em quatro subcapítulos; nos três primeiros analisam-se os diferentes nanocomplexos desenvolvidos e no último faz-se uma comparação das suas propriedades.

4.1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

4.1.1. Aspetos Relevantes da Síntese

Para se obterem os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, recorreu-se ao método de microemulsão para sintetizar as nanopartículas de Fe_3O_4 . Estas foram posteriormente funcionalizadas com grupos carboxilo, através de uma via constituída por 3 passos reacionais: funcionalização com sílica, funcionalização com grupos amina e funcionalização com grupos carboxilo. Após a funcionalizaã, recorreu-se ao método de co-precipitação química para formar a *shell* luminescente.

Como já foi referido na secção 2.1.5., normalmente as nanopartículas luminescentes obtidas pelo método de co-precipitação necessitam de um tratamento térmico. Este tratamento tem como objetivo aumentar a cristalinidade e a eficiência de *upconversion*. Posto isto, e de modo a verificar a influência do tratamento térmico, após a síntese, os nanocomplexos foram sujeitos a um tratamento térmico semelhante ao proposto por Zhang *et al.* (2012) que consiste em colocar os nanocomplexos a uma temperatura de 400°C, durante 1 h e em atmosfera inerte.

4.1.2. FTIR

Como referido anteriormente na secção 3.2., para se formarem os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, é necessário que os SPIONs conttenham grupos carboxilo à superfície, uma vez que estes criam complexos com os iões dos metais Ln^{3+} . Para verificar a funcionalização dos SPIONs, recorreu-se ao FTIR.

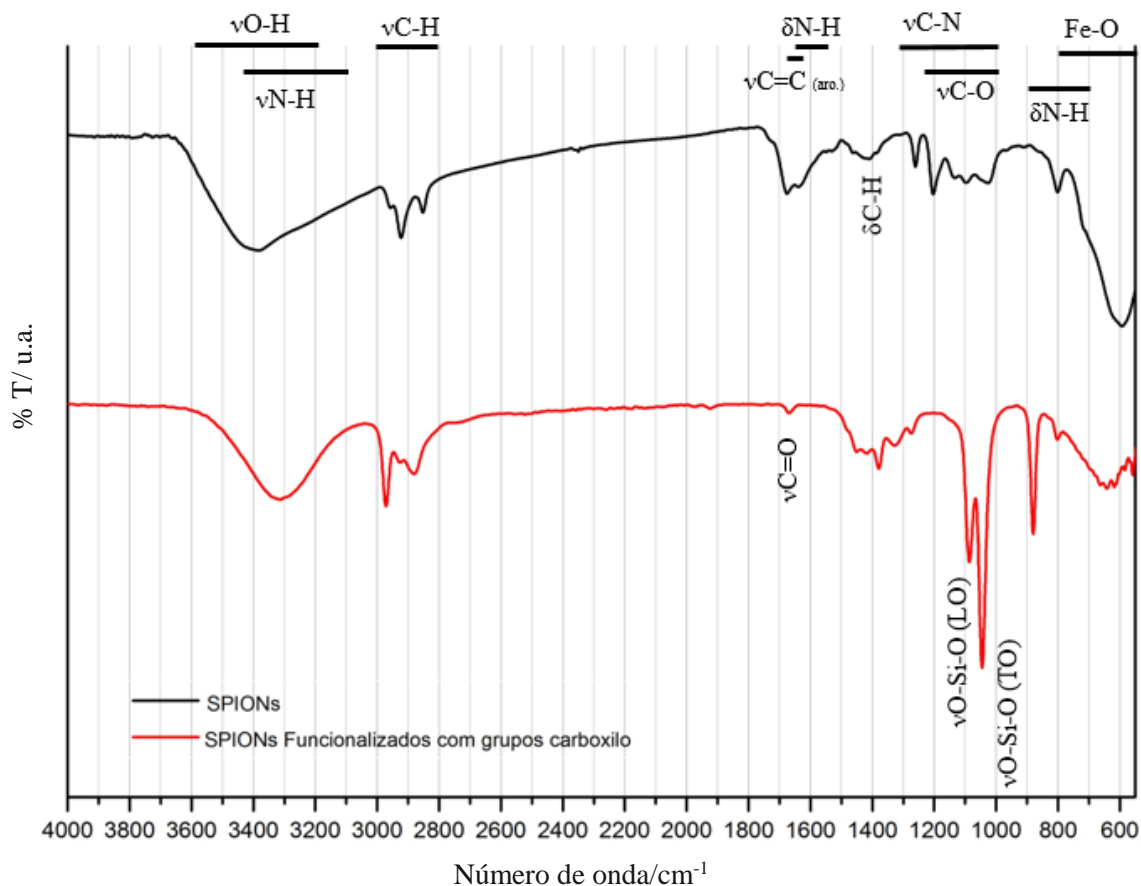


Figura 18. Espectros de FTIR dos SPIONs sintetizados por microemulsão dos SPIONs funcionalizados TEOS, APTES e anidrido succínico. (*v*- stretching, *δ*- bending)

Através da análise do espectro preto da figura 18, pode-se verificar a presença dos picos característicos de SPIONs sintetizados por microemulsão, i.e. o pico da ligação Fe-O na gama dos 600 cm⁻¹ e o pico da ligação OH, uma vez que as nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas por este método possuem grupos OH à superfície. Os restantes picos observados correspondem a contaminações do solvente (etanol) e de alguns reagentes utilizados na síntese das partículas.

A presença de grupos OH à superfície das partículas faz com que haja uma forte interação entre estas e o etanol, sendo muito difícil removê-lo totalmente. Assim, é possível observar no espectro dos SPIONs os picos característicos do etanol; a banda do C-H entre 3000 cm⁻¹ e 2800 cm⁻¹ e a banda do C-O a ~1100 cm⁻¹, uma vez que o etanol é um álcool primário.

Pode ainda verificar-se a presença de picos da ligação N-H, evidenciada pela sua deformação angular a 800 cm⁻¹ e pelo estiramento entre 1650 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹. A presença de ligações N-H faz ainda com que haja uma diminuição da linha de base do espectro na zona dos 3000 cm⁻¹. Acredita-se que estes picos sejam resultado de algum hidróxido de amónio que tenha permanecido nos SPIONs após a lavagem. Verifica-se também que, após a lavagem, deve ter permanecido algum tolueno e CTAB nas partículas, uma vez que se pode observar no espectro

um pico referente ao estiramento da ligação C=C dos aromáticos (1675 cm^{-1}) e picos referentes ao estiramento da ligação C-N (1260 cm^{-1} e 1203 cm^{-1}).

Analisando o espectro vermelho da figura 18 pode-se verificar a presença dos picos referentes aos SPIONs e, para além disso observam-se os picos referentes à funcionalização com TEOS ($\nu\text{O-Si-O}$ a 1086 cm^{-1} e a 1045 cm^{-1}) e à funcionalização com grupos amina através da utilização de APTES ($\nu\text{C-N}$ a 1327 cm^{-1} ; $\nu\text{N-H}$ entre 3500 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} e $\delta\text{N-H}$ a 880 cm^{-1} e a 802 cm^{-1}).

Não é evidente no espectro a banda característica da ligação C=O dos grupos carboxilos a $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$. Isto pode acontecer devido à baixa quantidade de anidrido succínico utilizado na funcionalização (1 mg). No entanto, é provável que a banda que aparece a 1669 cm^{-1} seja devido à ligação C=O da amida resultante da ligação entre a amina e o grupo carboxilo (Yao *et al.*, 2015).

4.1.3. Difração de Raios-X

Das análises de DRX realizadas neste trabalho, apresenta-se o difractograma experimental e o difractograma calculado, sendo que o primeiro é o que se obtém da análise do material e o segundo é a soma das fases encontradas no material após a análise dos dados obtidos. É também apresentado do erro obtido na análise, i.e, é a diferença entre os dados experimentais e os calculados, por isso quanto menor o erro maior é a certeza na identificação das fases. Os erros obtidos nas análises de DRX efetuadas para os SPIONs e para os nanocomplexos é residual, o que indica que se identificaram corretamente as fases. Em alguns difractogramas experimentais observam-se picos devidos ao material que constitui o porta-amostras, nomeadamente a $\sim 27^\circ$ e a 38° o que faz com que nesses pontos se obtenha um erro maior.

Na figura 19 apresenta-se o difractograma obtido para os SPIONs sintetizados por microemulsão. O difractograma mostra que o material é praticamente amorfo, embora se destaquem dois picos devidos a uma fase cristalina, possivelmente maghmite ou magnetite. O difractograma é uma sobreposição de uma fase amorfa abundante e uma fase cristalina.

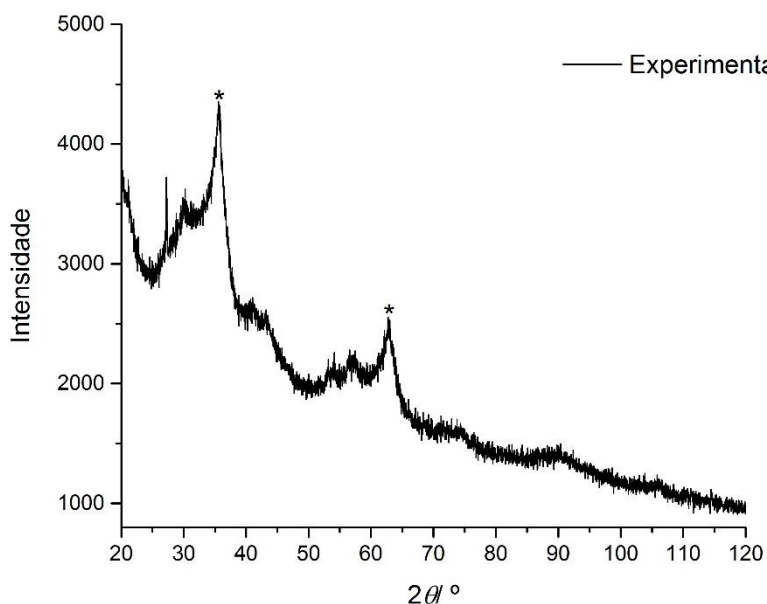


Figura 19. Diffractograma dos SPIONs sintetizados por microemulsão.

Na figura 20 apresentam-se os diffractogramas dos nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ com e sem tratamento térmico, e na tabela 10 o tamanho das cristalites e os parâmetros de rede das fases que os constituem. Através da análise destes resultados, pode comprovar-se a presença de duas fases nos nanocomplexos, Fe₃O₄ e LaF₃, sendo que a primeira se encontra no *core* magnético das nanopartículas e a segunda é o material hospedeiro dos íons lantanídeos que constituem a *shell* luminescente.

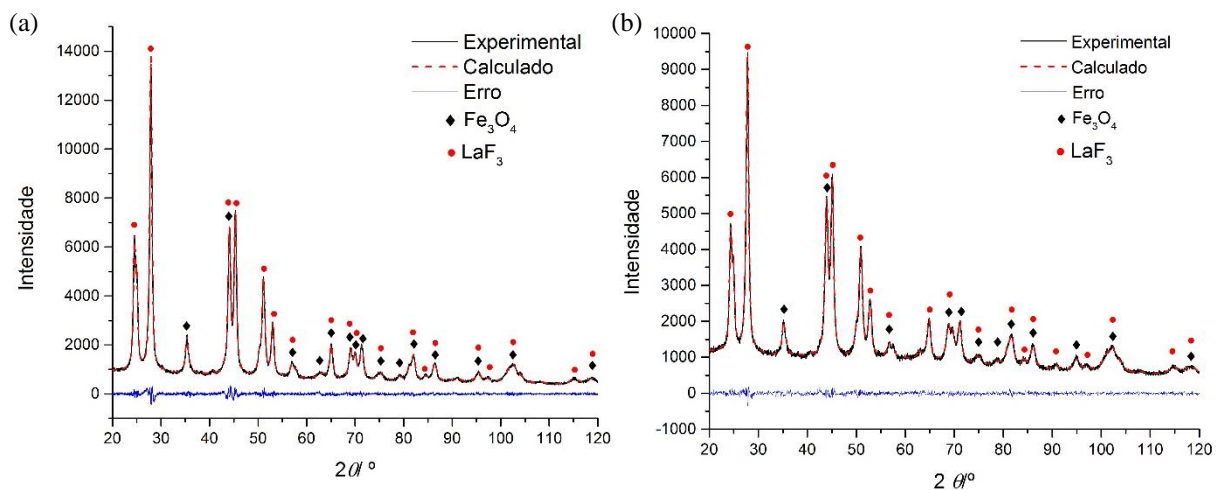


Figura 20. Diffractograma dos nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.

Pela análise da figura 20 conclui-se que os diffractogramas obtidos para os nanocomplexos com e sem tratamento térmico são muito semelhantes, verificando-se apenas diferenças ligeiras na intensidade dos picos.

Tabela 10. Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

	Sem tratamento térmico		Com tratamento térmico	
	LaF_3	Fe_3O_4	LaF_3	Fe_3O_4
Tamanho das cristalites/ nm	21.2	7.4	18.6	15.0
Parâmetros de rede/ Å	a= 7.099(7)	a= 8.323(0)	a= 7.112(4)	a= 8.323(4)
	c= 7.246(1)		b= 7.272(1)	

Analisando a tabela 10, conclui-se que o material hospedeiro LaF_3 se encontra na fase hexagonal, uma vez que na literatura [PDF 04-005-4417] os parâmetros de rede desta (a= 7.185(1) Å e c=7.351(1) Å) são semelhantes aos obtidos. O óxido de ferro que constitui a core magnética é constituído maioritariamente por maghemite, uma vez que o parâmetro de rede obtido é mais próximo desta fase. Pode ainda concluir-se que não existe uma diferença significativa entre os parâmetros de rede dos dois materiais analisados.

Em suma, os nanocomplexos são constituídos por duas fases cristalinas, com grau de cristalinidade semelhante nos dois nanocomplexos em estudo. Consequentemente e ao contrário do previsto na literatura, o tratamento térmico efetuado não teve grande influência na cristalinidade dos nanocomplexos. Pensa-se que o tratamento térmico não teve o efeito esperado porque os nanocomplexos obtidos pelo método de co-precipitação já possuíam elevada cristalinidade.

4.1.4. Espectrómetria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Na figura 21 apresenta-se o espectro de EDS obtido para os SPIONs sintetizados pelo método de microemulsão. Tal como se esperava o espectro é constituído maioritariamente por ferro e oxigénio, no entanto para além destes picos possui ainda picos de algumas impurezas, nomeadamente cloro, silício e alumínio.

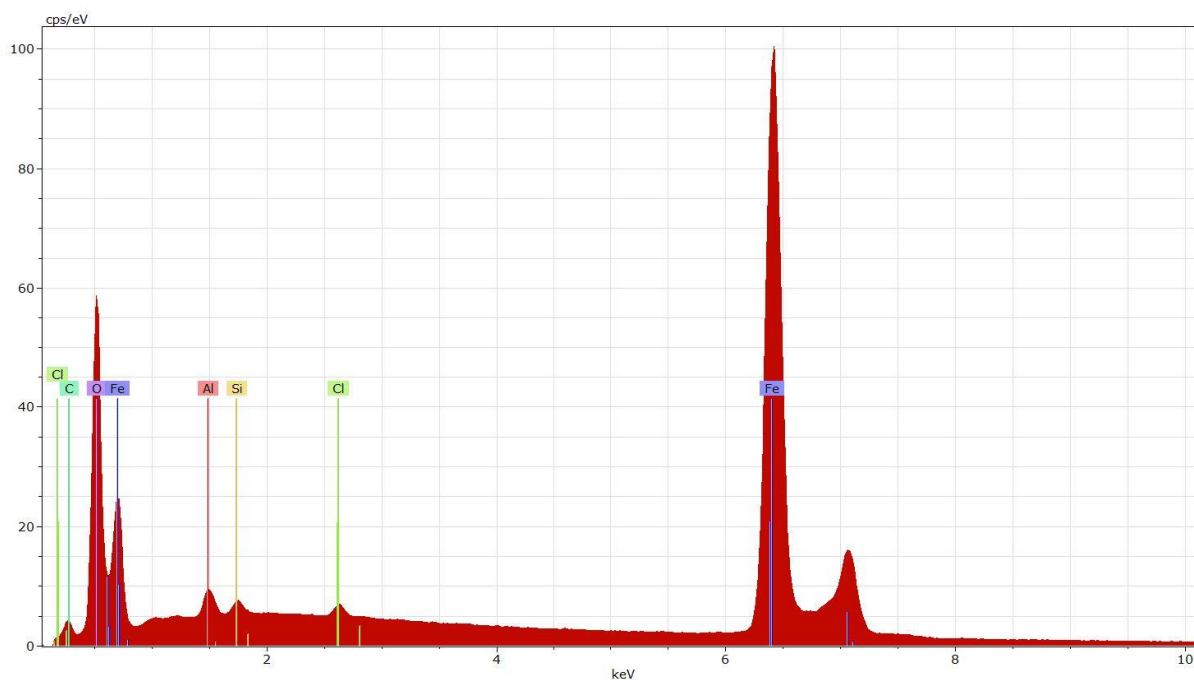


Figura 21. Espectro de EDS dos SPIONs sintetizados por microemulsão.

A figura 22 e a figura 23 apresentam, respetivamente, os espectros de desconvulsão obtidos a partir da técnica de EDS dos nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ sem tratamento térmico e com tratamento térmico. Optou-se por apresentar os espectros de desconvulsão porque neste é mais perceptível os picos referentes ao ião ativador (Er³⁺) que se encontra em baixa concentração. O espectro de EDS correspondente encontra-se no anexo B. Não se realizou mapeamento das imagens obtidas no SEM, uma vez que os nanocomplexos sintetizados têm uma estrutura *core-shell* e acredita-se que cada nanocomplexo tem a mesma composição. Para além disso, as imagens de SEM obtidas com o detetor de eletrões retrodifundidos, realizadas antes do EDS não mostravam contraste químico, o que indica a homogeneidade da amostra.

Através da análise dos espectros pode-se verificar que ambos os nanocomplexos possuem os picos esperados; os referentes à *core* de óxido de ferro (ferro e oxigénio), aos grupos de funcionalização (carbono e silício) e à *shell* luminescente (lantânio, fluor, erbium e ytterbium). É de salientar que os espectros não possuem o pico referente ao azoto proveniente da funcionalização com amina, uma vez que este composto se encontra em baixa concentração.

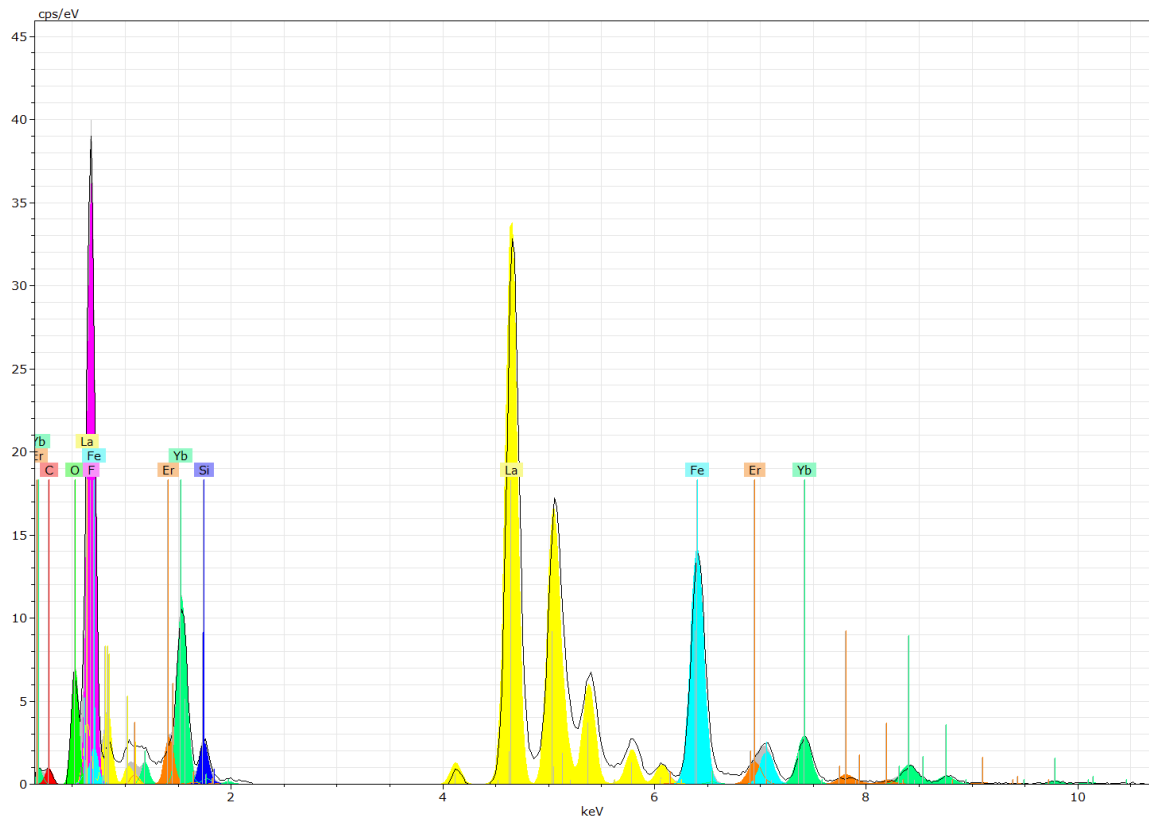


Figura 22. Espectro de desconvolução dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico.

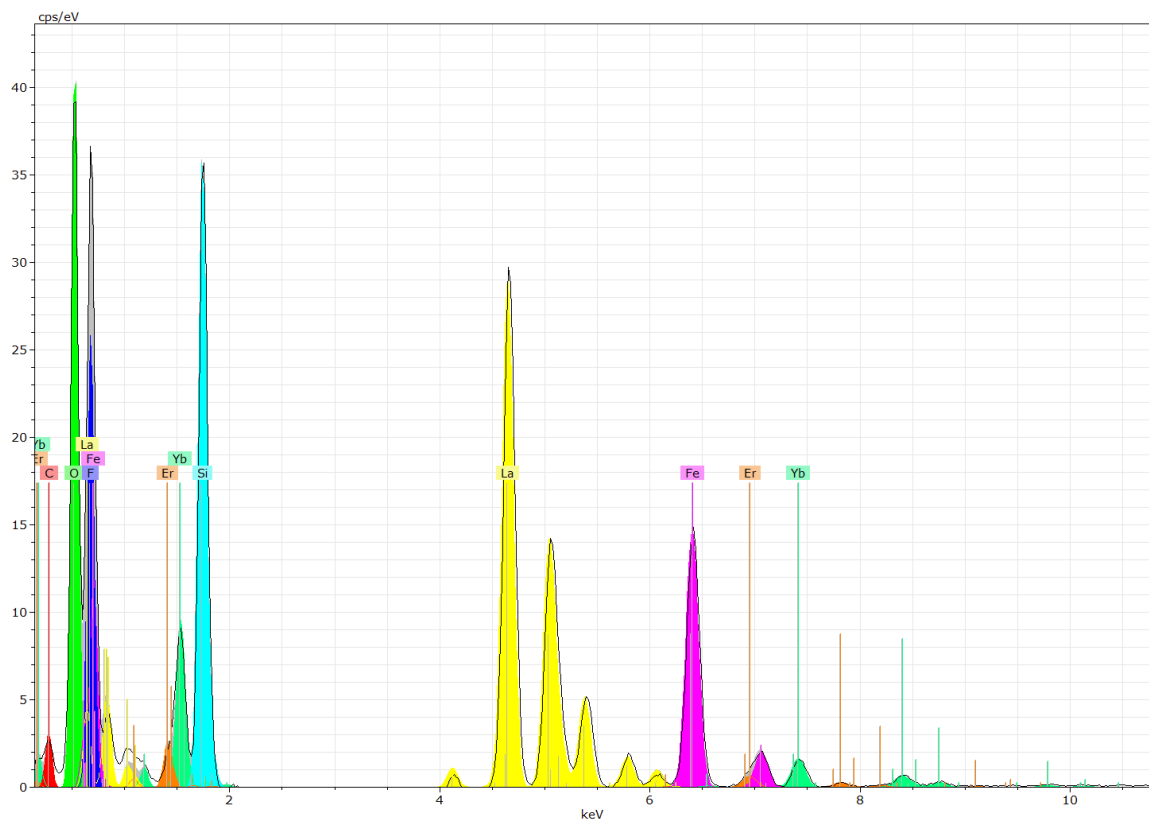


Figura 23. Espectro de desconvolução dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com tratamento térmico.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Pode ainda verificar-se que a intensidade dos picos de cada composto é diferente nos dois espectros. Os elementos referentes à *core* superparamagnética e funcionalização têm picos de maior intensidade nos nanocomplexos que sofreram tratamento térmico, e os elementos presentes na *shell* luminescente têm uma intensidade ligeiramente maior nos nanocomplexos que não sofreram tratamento térmico. Contudo, os espectros de EDS são adquiridos numa pequena área da amostra, esta diferença entre as intensidades dos picos pode não significar que os elementos estejam em maior quantidade nos nanocomplexos, mas sim no ponto de análise.

Estes resultados vêm complementar os resultados obtidos no FTIR (ver figura 18) e comprovar a eficiência da funcionalização dos SPIONs com grupos carboxilo. Apesar de no FTIR não se observar a banda característica do bending da ligação C=O, os espectros de EDS obtidos comprovam a presença dos íons lantanídeos nos nanocomplexos, e uma vez que estes se ligam aos grupos carboxilos durante a síntese, comprovam a eficiência da via de funcionalização utilizada.

4.1.5. Microscopia Eletrónica de Transmissão

Na figura 24 apresentam-se as imagens obtidas no TEM e o histograma da distribuição do tamanho dos nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ sem tratamento térmico. Para se obter o tamanho dos nanocomplexos recorreu-se ao programa *ImageJ*. Uma vez que existe aglomeração de partículas e o contraste entre o fundo e as partículas não é muito grande, pode haver algum erro associado a esta medição. Não se realizou TEM aos SPIONs sintetizados por microemulsão, mas sabe-se da literatura que estes não possuem uma forma muito regular e que o seu diâmetro é em média 9 nm (Maleki *et al.*, 2012).

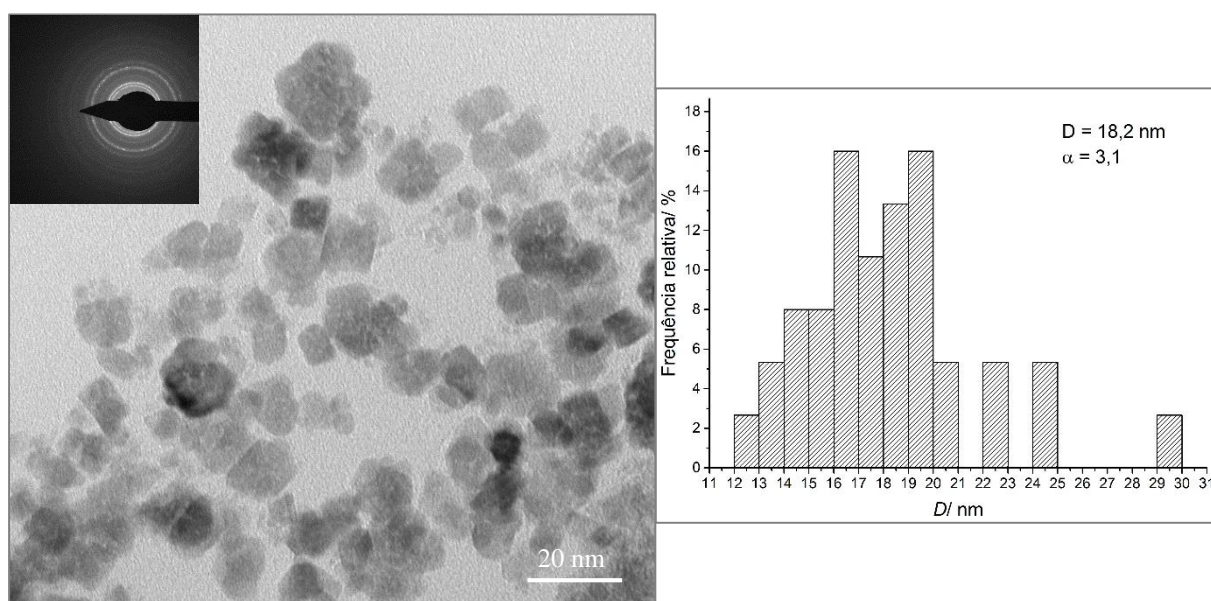


Figura 24. Imagens obtidas no TEM e histograma da distribuição de tamanhos para os nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ sem tratamento térmico.

Analisando a figura 24 pode-se verificar que os nanocomplexos não possuem uma forma regular, o que se explica por serem sintetizados recorrendo ao método de co-precipitação química que não permite grande controlo sob a forma das partículas. Pode ainda comprovar-se a cristalinidade dos nanocomplexos, visto que quando se efetuou difração eletrónica obtiveram-se círculos de difração (*inset* na figura 24) que indicam as fases cristalinas presentes na amostra policristalina. Este resultado completa os resultados obtidos na DRX. Da análise da distribuição de tamanho das partículas pode-se concluir que o diâmetro médio dos nanocomplexos é cerca de 18 nm, estimando-se que a funcionalização efetuada e a *shell* luminescente tenham uma espessura média de 9 nm.

4.1.6. Magnetómetro de Amostra Vibrante

As curvas de magnetização representam o comportamento do momento magnético das partículas em função do campo magnético aplicado para uma dada temperatura. Na figura 25, na figura 26 e na figura 27 apresentam-se as curvas de magnetização dos SPIONS sintetizados por micremulsão, dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico, respetivamente.

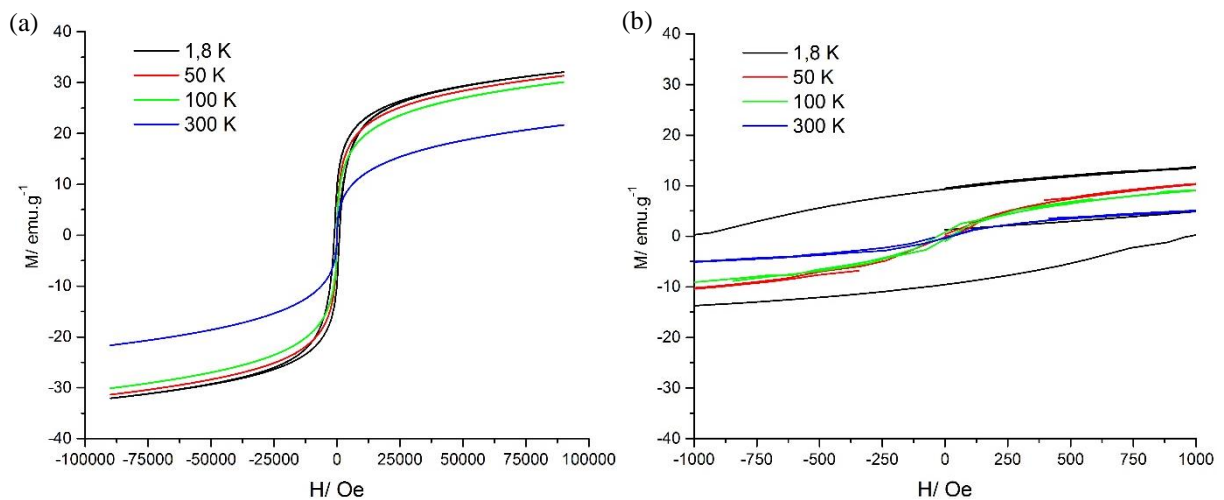


Figura 25. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para os SPIONS sintetizados por microemulsão e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.

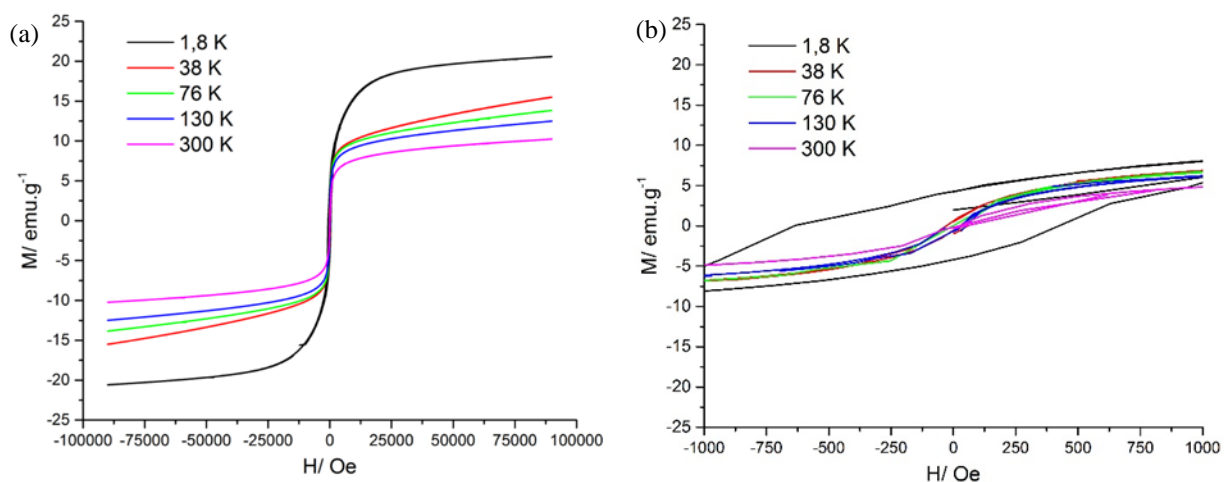


Figura 26. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ sem tratamento térmico e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.

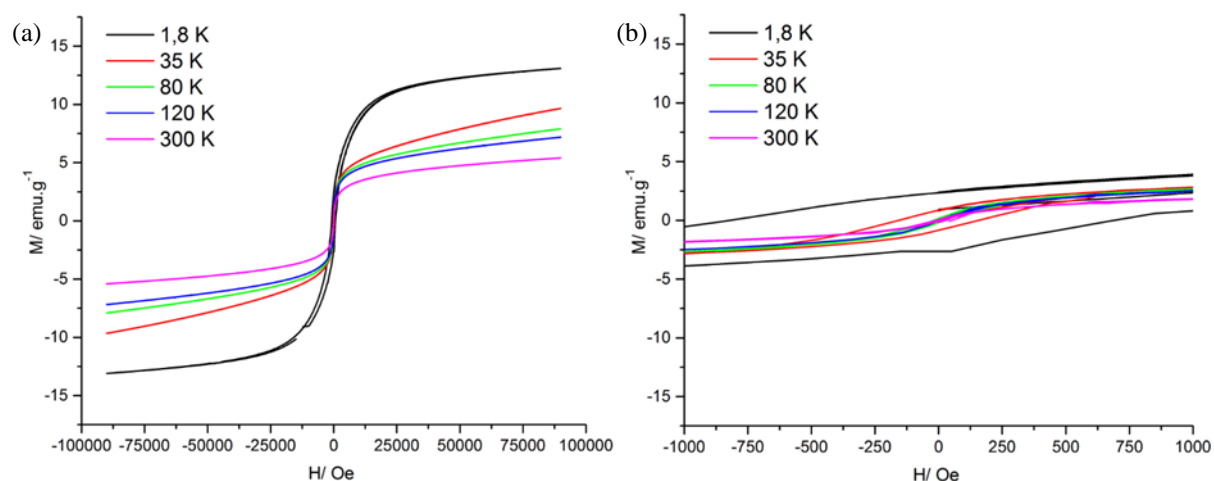


Figura 27. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ com tratamento térmico e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.

Pela análise das curvas de magnetização (figura 25a, 26a e 27a) pode-se verificar que a magnetização de saturação, a 300 K, dos SPIONs (21.6 emu.g⁻¹) é superior à dos nanocomplexos sem tratamento térmico (10.2 emu.g⁻¹) e com tratamento térmico (5.4 emu.g⁻¹). À medida que a temperatura diminui, a magnetização de saturação aumenta, sendo que, no limite de 1.8 K os SPIONs continuam a possuir magnetização de saturação superior (32.1 emu.g⁻¹) à dos nanocomplexos (sem tratamento térmico: 20.6 emu.g⁻¹; com tratamento térmico: 13.1 emu.g⁻¹). Esta diminuição da magnetização de saturação deve-se ao facto de o espaçamento interparticular dos *cores* magnéticos diminuir quando se forma a *shell* luminescente, o que leva à diminuição dos momentos magnéticos (Maleki *et al.*, 2012).

Pode ainda verificar-se que a magnetização de saturação dos nanocomplexos sem tratamento térmico, é superior à dos nanocomplexos com tratamento térmico. Esta diminuição da

magnetização de saturação após o tratamento térmico pode dever-se ao aumento do tamanho das cristalites (ver secção 4.1.3.), bem como à ocorrência de oxidação da magnetite com formação de maghemite que é menos magnética. É ainda de realçar que para algumas temperaturas as curvas não atingem a estabilidade e por isso, nesses casos a magnetização de saturação é superior à obtida nesta análise. Não se realizaram medidas com $H > \pm 100000$ Oe porque esse é o limite do equipamento utilizado.

Analisando as figuras 25b, 26b e 27b, pode-se verificar que tanto as curvas de magnetização dos SPIONs como a dos nanocomplexos possuem histerese para a temperatura de 1.8 K. Para as restantes temperaturas, não se observa histerese nas curvas de magnetização, o que comprova o comportamento superparamagnético dos SPIONs sintetizados pelo método de microemulsão e dos nanocomplexos magnéticos e luminescentes obtidos com estes.

As curvas de magnetização *field cooled* (FC) and *zero-field cooled* (ZFC) foram obtidas utilizando um campo magnético de 100 Oe. Estas representam a variação da magnetização em função da temperatura para um dado campo magnético, sendo que para se obter a curva ZFC parte-se de uma temperatura baixa e para a curva FC parte-se de uma temperatura elevada. Na figura 9 apresentam-se as curvas de FC e ZFC para os SPIONs e para os nanocomplexos.

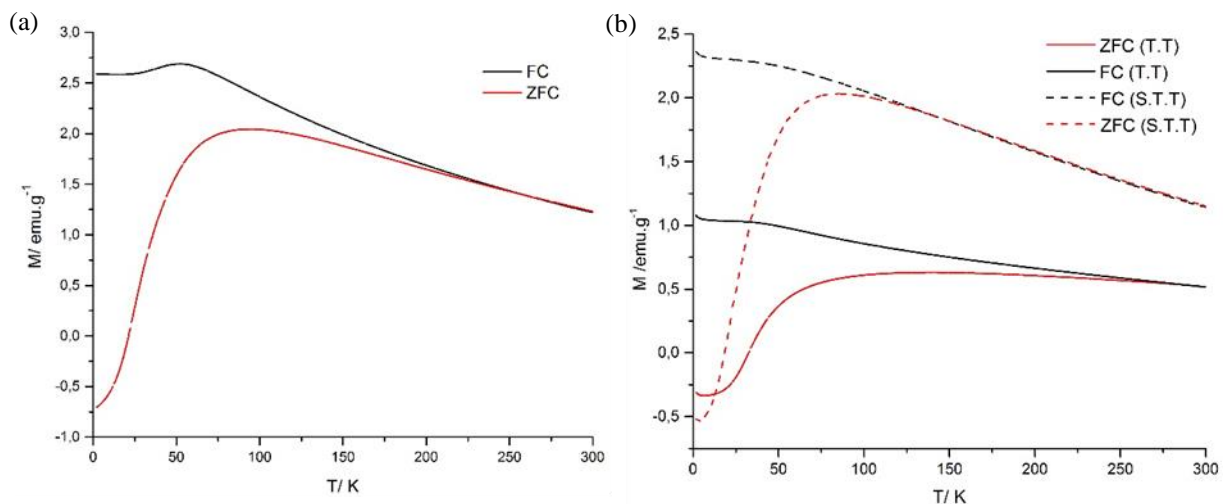


Figura 28. Curvas FC e ZFC para os (a) SPIONs sintetizados por microemulsão e para os (b) nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico (S.T.T) e com tratamento térmico (T.T).

A temperatura para a qual se verifica o pico na curva ZFC indica qual a temperatura de bloqueio dos materiais superparamagnéticos; abaixo desta temperatura o material deixa de possuir propriedades superparamagnéticas. Pela análise da figura 28a pode verificar-se que a temperatura de bloqueio dos SPIONs sintetizados por microemulsão é cerca de 90 K. Analisando a figura 28b, pode ver-se que a temperatura de bloqueio é ~ 80 K para os

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺,Er³⁺ sem tratamento térmico e de 85 K para os com tratamento térmico. Pode ainda verificar-se que a magnetização dos nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺,Er³⁺ com tratamento térmico é menos dependente da temperatura, uma vez que a magnetização não tem uma grande variação com a temperatura.

4.1.7. Espectroscopia de Mössbauer

Na figura 29 apresentam-se os espectros de Mössbauer a baixa temperatura e à temperatura ambiente obtidos para os SPIONs sintetizados por microemulsão e na tabela 11 apresentam-se os parâmetros hiperfinos obtidos na análise dos espectros. À temperatura ambiente o espectro apresenta um dubleto característico de uma coordenação Fe³⁺, sendo bastante largo o que confirma o comportamento superparamagnético destas nanopartículas. Quando se diminui a temperatura este dubleto ainda existe, embora mais estreito, e aparece um segundo dubleto com parâmetros característicos e uma coordenação Fe²⁺. O sexteto que constitui apenas 6.8% do espectro, tem um campo hiperfino característico da maghemite. Conclui-se que esta amostra é constituída por uma parte não magnética e um óxido magnético, possivelmente maghemite.

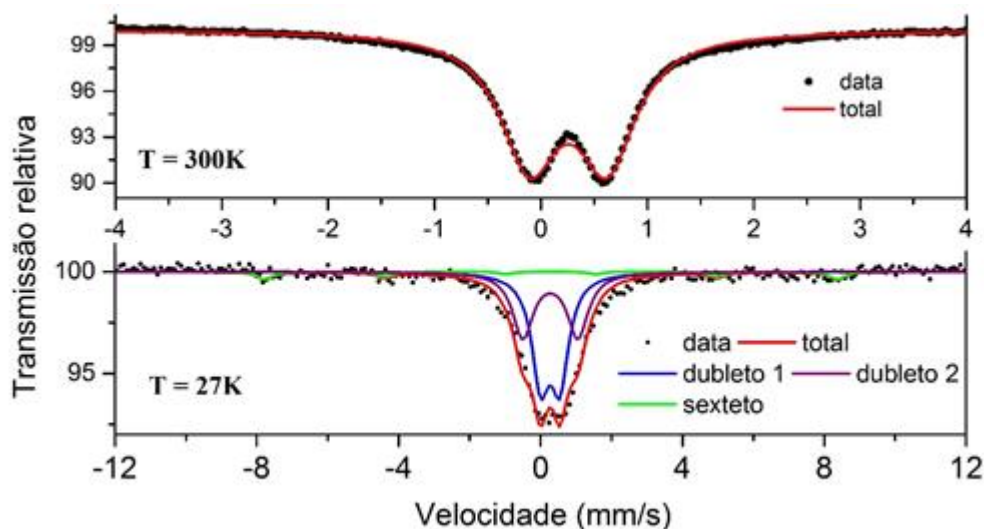


Figura 29. Espectro de Mössbauer a baixa temperatura e à temperatura ambiente dos SPIONs sintetizados por microemulsão.

Tabela 11. Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste dos espectros apresentados na figura 1 para os SPIONs sintetizados por microemulsão.

T/K	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	Γ (mm/s)	%	
300	0.37(2)	0.73(1)	-	0.66(1)	100	Dubleto
27	0.38(1)	0.54(1)	-	0.60(1)	53.7	Dubleto 1
	0.38(2)	1.55(1)	-	0.70(1)	39.5	Dubleto 2
	0.50(1)	0.00(1)	50.0(2)	0.50(1)	6.8	Sexteto

4.1.8. Microscopia Multifotão

A microscopia multifotão permitiu excitar os nanocomplexos a 980 nm e recolher imagens destas a emitir luminescência. Para além destas imagens efetuaram-se imagens, dos nanocomplexos no modo de transmitância, com o laser desligado, de modo a verificar-se a diferença dos nanocomplexos nas duas situações. Antes de se recorrer a esta técnica utilizaram-se outras técnicas de caracterização que se mostraram ser ineficazes na deteção do processo de upconversion. Estas técnicas podem ser consultadas no Anexo C.

Na figura 30 e na figura 31 apresentam-se as imagens obtidas no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem e com tratamento térmico, respetivamente.

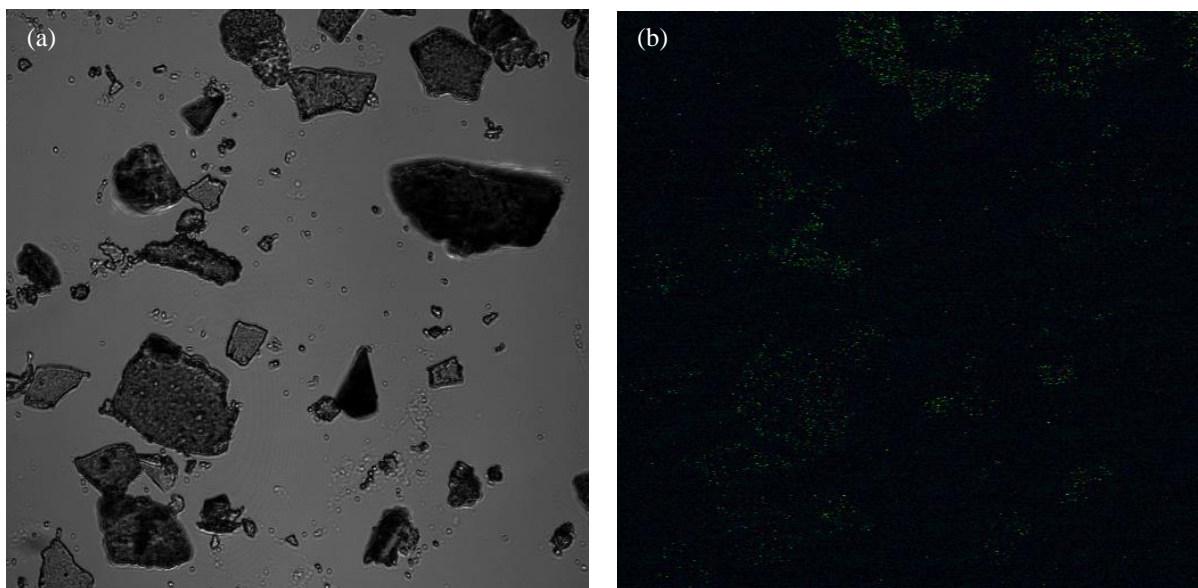


Figura 30. Imagens dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico obtidas no microscópio multifotão (a) em transmitância e (b) com excitação a 980 nm. Ampliação 40x.

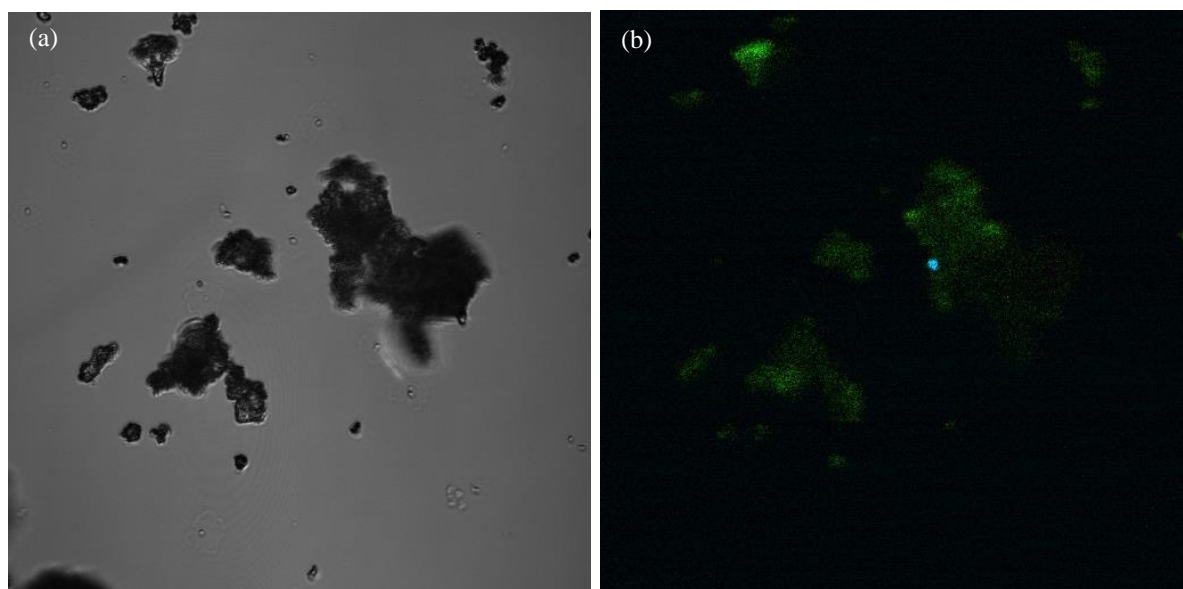


Figura 31. Imagens dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com tratamento térmico obtidas no microscópio multifotão (a) em transmitância e (b) com excitação a 980 nm. Ampliação 40x.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Pela análise da figura 30 e da figura 31 pode verificar-se que os nanocomplexos emitem luminescência quando excitados a 980 nm, sendo a maior parte luminescência verde. Estes resultados comprovam a eficiência do método de síntese utilizado para sintetizar estes materiais. Pode ainda verificar-se que os nanocomplexos que foram sujeitos ao tratamento térmico possuem uma maior intensidade de luminescência, o que leva a concluir que apesar de não se terem verificado grandes alterações na cristalinidade (secção 4.1.3.) do material hospedeiro, LaF₃, o tratamento térmico melhorou as propriedades luminescentes dos nanocomplexos. Na figura 31b pode-se observar uma zona que possui uma luminescência azul clara; acredita-se que esta é proveniente de uma contaminação.

Da análise efetuada no microscópio multifotão foi possível obter-se espectros de zonas específicas das imagens obtidas. Estes espectros não podem ser comparados com os espectros que se encontram na literatura, uma vez que estes são obtidos fazendo incidir um laser num conjunto de partículas em suspensão ou em estado sólido e o espectro é obtido recorrendo a detetores de luminescência. Na figura 32 apresentam-se os espectros obtidos no microscópio multifotão para os nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺.

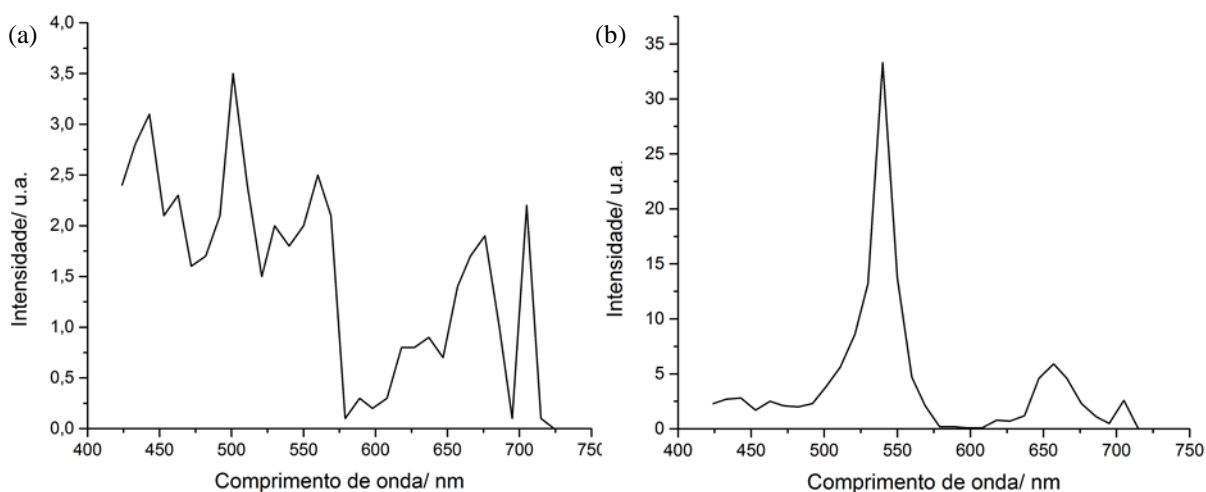


Figura 32. Espectros de luminescência obtidos no microscópio multifotão para os nanocomplexos Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺,Er³⁺ (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico.

Analisando a figura 32 pode-se observar que o espectro obtido para os nanocomplexos sem tratamento térmico (figura 32a) não possui uma boa linha de base, o que pode ser consequência da baixa intensidade de luminescência, o que faz com que se detete a luminescência do fundo quando se seleciona uma zona das partículas para se obter o espectro. De notar a baixa intensidade atingida neste espectro. No entanto, parece haver a indicação para a existência de três picos: 501 nm, 675 nm e 705 nm. O espectro dos nanocomplexos com tratamento térmico possui, também, três picos: 540 nm, 657 e 705 nm, sendo que os picos na gama dos 500 nm são responsáveis pela luminescência verde e os restantes pela luminescência vermelha. Observa-se

ainda a existência de um ombro a ~520 nm, o que pode indicar a presença de um pico nessa zona.

Os picos de emissão característicos do ião Er^{3+} são a 524 nm, 547 nm e a 659 nm (Schartner *et al.*, 2014), sendo que se pode verificar que os nanocomplexos com tratamento térmico possuem dois picos muito semelhantes (540 nm e 657 nm) aos observados na literatura, enquanto que os picos dos nanocomplexos sem tratamento térmico têm um desvio em relação aos observados na literatura. Assim e tendo em conta que a intensidade dos picos dos nanocomplexos com tratamento térmico é maior que os picos dos nanocomplexos sem tratamento térmico, o que vem corroborar a teoria que o tratamento térmico melhora as propriedades luminescentes. A melhoria das propriedades luminescentes observada quando se aplica tratamento térmico pode estar relacionada com a diminuição de defeitos e de tensões na rede cristalina do material hospedeiro.

4.2. $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$

4.2.1. Aspetos Relevantes da Síntese

Para se obterem os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, recorreu-se ao método de decomposição térmica para sintetizar as nanopartículas de Fe_3O_4 . Estas possuem um revestimento de oleilamina que é necessário quantificar para determinar a percentagem de óxido de ferro presente nas nanopartículas e, conseqüentemente, a quantidade de nanopartículas a introduzir na reação com os lantanídeos. Para quantificar a quantidade de oleilamina recorreu-se a TGA, apresentando-se o resultado na figura 33.

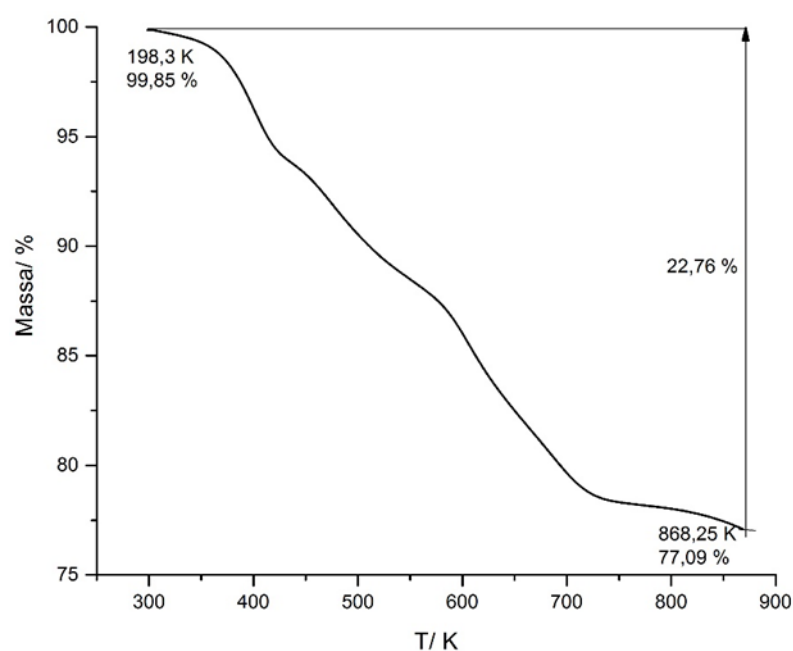


Figura 33. Termograma dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Analisando a figura 33, pode verificar-se que à medida que a temperatura aumenta a massa diminui, sendo que quando se atinge a temperatura final (868.25 K) houve uma perda de 22.76% da massa inicial. A esta temperatura toda a matéria orgânica, nomeadamente a oleilamina, já se degradou, pelo que se conclui que 77.09% das nanopartículas sintetizadas é óxido de ferro.

Para além da percentagem de óxido de ferro nas nanopartículas, outro aspeto a ter em conta na síntese dos nanocomplexos multifuncionais é a preparação de reagentes, nomeadamente CF₃COONa, (CF₃COO)₃Y, (CF₃COO)₃Yb e (CF₃COO)₃Er. Tal como referido na secção 3.1.2., os precursores utilizados para se obter a *shell* luminescente tiveram de ser sintetizados através da reação de óxidos com ácido trifluoracético. Para garantir que as condições reacionais utilizadas levavam à formação dos precursores pretendidos realizou-se DRX.

Os resultados obtidos, da análise DRX, para os reagentes preparados e o perfil dos seus óxidos utilizados nas reações encontram-se no Anexo D. Pode concluir-se que houve a formação dos compostos desejados, uma vez que os difractogramas dos compostos sintetizados são visivelmente diferentes dos óxidos utilizados na sua síntese. Verificou-se que os picos de maior intensidade dos óxidos estão presentes nos difractogramas dos compostos sintetizados o que pode significar que a conversão não foi total.

4.2.2. Difração de Raios-X

Pela análise da figura 34, onde se apresenta o difractograma obtido para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica, pode concluir-se que estes possuem uma maior cristalinidade do que os que foram sintetizados pelo método de microemulsão. Esta diferença de cristalinidade deve-se à diferença de temperaturas que se verifica na síntese, enquanto que no método de decomposição térmica se atingem temperaturas de ~300°C no método de microemulsão o processamento ocorre a 50°C. Maiores temperaturas de processamento levam a maior cristalinidade e por isso os SPIONs sintetizados por decomposição térmica são significativamente mais cristalinos do que os sintetizados por microemulsão.

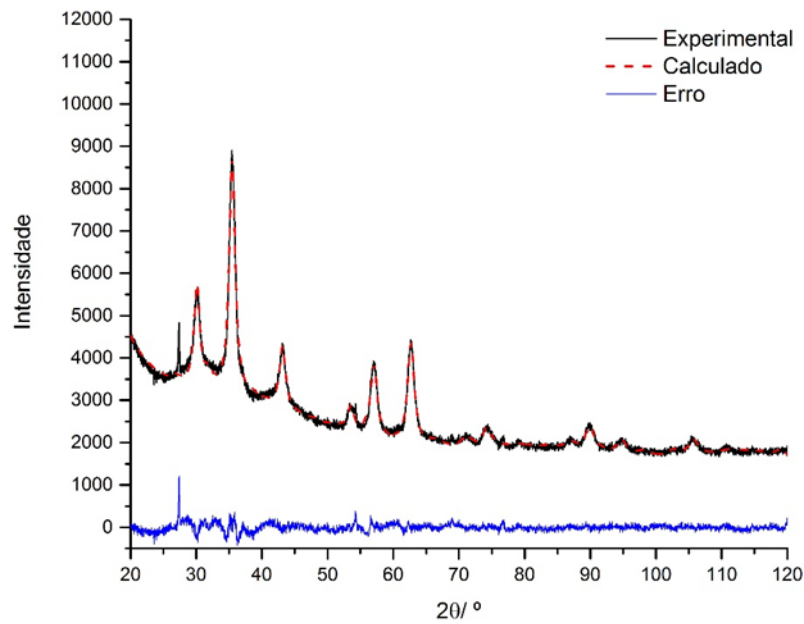


Figura 34. Diffractograma dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica.

Na figura 35 apresenta-se o diffractograma obtido para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e na tabela 12 o tamanho das cristalites e os parâmetros de rede destes. Pela análise destes resultados, pode-se comprovar a presença das duas fases esperadas, Fe_3O_4 que constitui o *core* magnético e NaYF_4 que é o material hospedeiro que constituiu a *shell* luminescente.

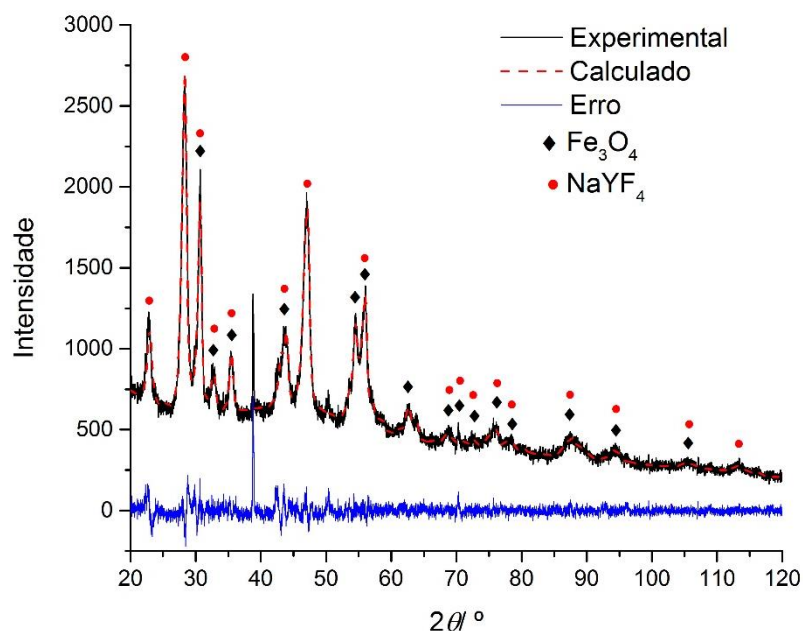


Figura 35. Diffractograma dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Pela análise da figura 35 pode observar-se que o diffractograma obtido é bastante diferente do diffractograma que se obtém quando só se possuía óxido de ferro (figura 34), devido à presença dos picos correspondente à fase NaYF_4 .

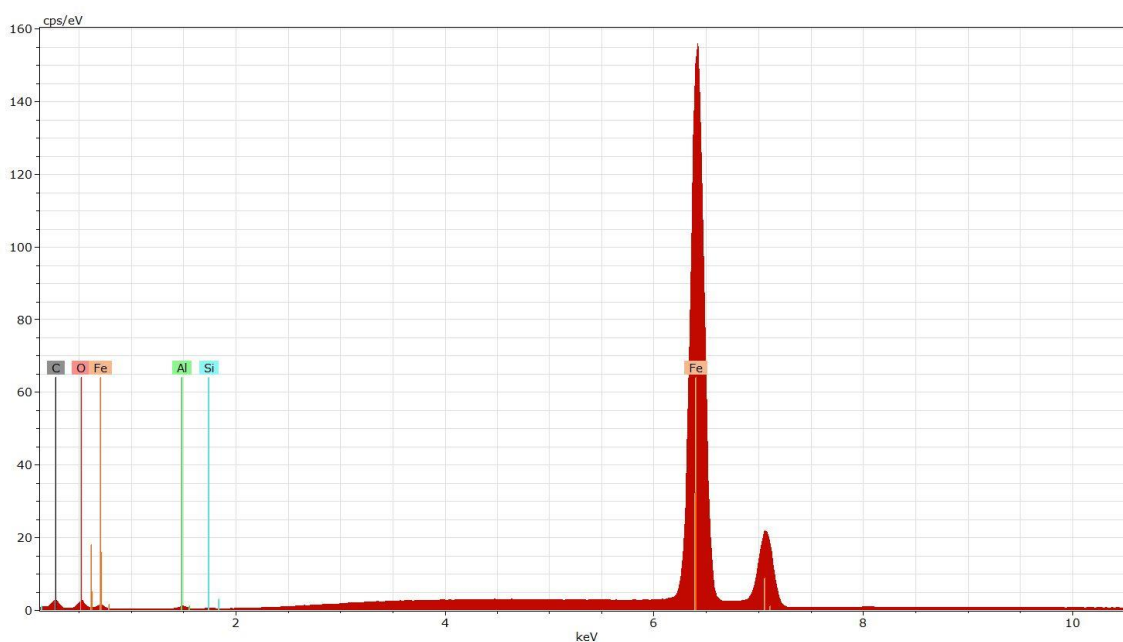
Tabela 12. Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

	Fe ₃ O ₄	NaYF ₄
Tamanho das cristalites/ nm	20.0	31.3
Parâmetros de rede/ Å	a = 8.400(5)	a = 5.849(9) c = 3.562(8)

A tabela 10 mostra que o óxido de ferro que constitui a *core* magnético dos nanocomplexos é maioritariamente magnetite, uma vez que se obteve um parâmetro de rede muito próximo do correspondente a este óxido. Pode ainda concluir-se que o material hospedeiro, NaYF₄, se encontra na fase hexagonal e, segundo a ficha PDF 00-064-0156, possui parâmetros de rede de $a = 5.983(4)$ Å e $c = 3.512(0)$ Å. Esta fase é a que conduz a melhores propriedades de *upconversion* (ver secção 2.1.4.).

4.2.3. Espectrómetria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Na figura 36 apresenta-se o espectro de EDS obtido para os SPIONs sintetizados pelo método de decomposição térmica. Analisando o espectro, pode concluir-se que tal como esperado, o espectro possui ferro, oxigénio e carbono, sendo que o carbono é proveniente da camada de oleilamina que reveste as nanopartículas de Fe₃O₄. Possui ainda picos referentes ao silício e ao alumínio, estes são resultado de contaminações uma vez que as nanopartículas não possuem estes elementos na sua composição.

**Figura 36.** Espectro de EDS dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica.

À semelhança dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, na figura 37 apresenta-se o espectro de desconvulsão do EDS dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, sendo que o espectro de EDS se encontra no anexo B.

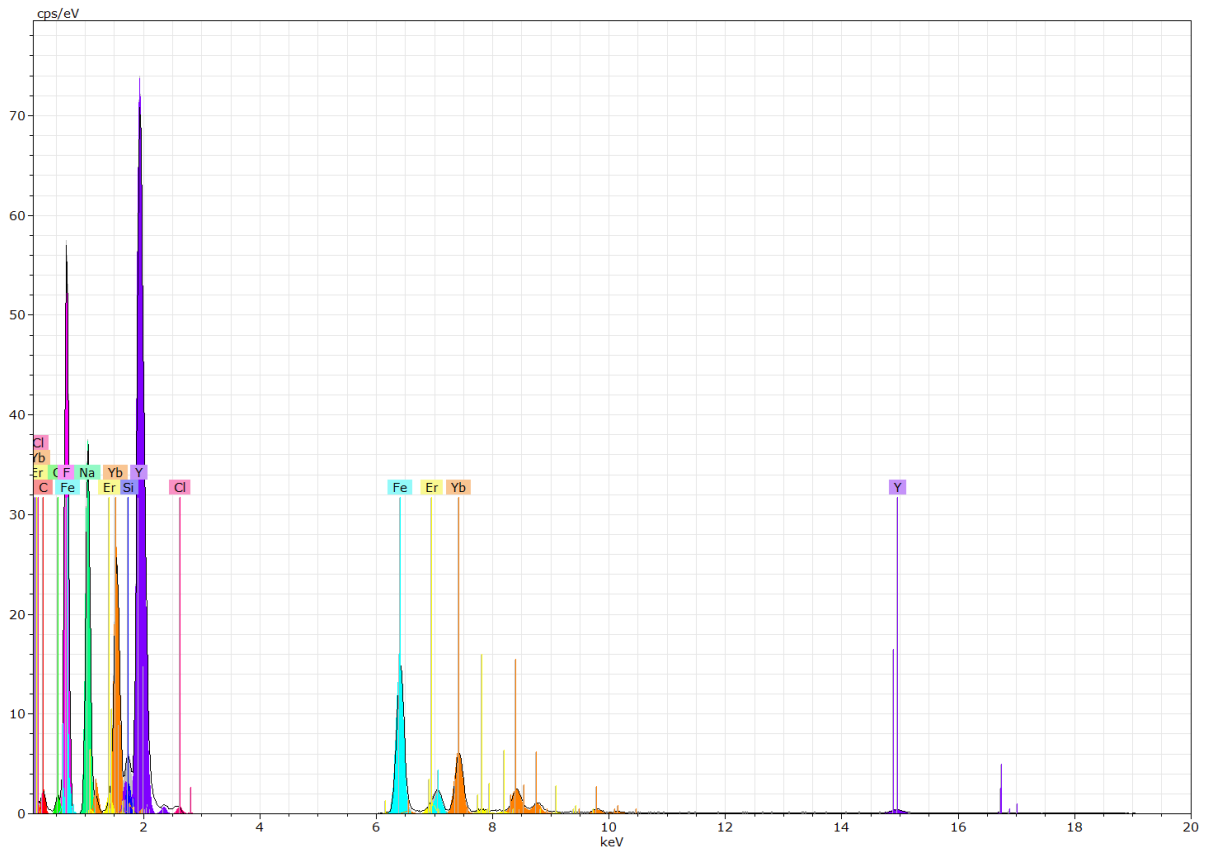


Figura 37. Espectro de desconvulsão do EDS dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Pela análise da figura 37, podem observar-se os picos referentes à *core* de óxido de ferro, nomeadamente ferro, oxigénio e carbono. Para além destes picos detetam-se também os picos referentes à *shell* luminescente, nomeadamente picos referentes ao sódio, fluor e ítrio que constituem o material hospedeiro NaYF_4 , picos referentes ao erbium e iterbium que têm a função de ativador e sensibilizador, respetivamente. Este resultado comprova a formação de nanocomplexos com a composição pretendida tendo em vista as propriedades de magnetismo e de luminescência por *upconversion*. Para além dos picos dos compostos que constituem os nanocomplexos, o espectro possui ainda picos referentes ao silício e ao cloro, sendo estes sejam provenientes de contaminações ou artefactos de deteção.

4.2.4. Microscopia Eletrónica de Transmissão

Na figura 38 apresentam-se as imagens obtidas no TEM e o histograma da distribuição de tamanhos dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. À semelhança dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, recorreu-se ao programa *ImageJ* para obter o tamanho das partículas.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Não se efetuou análise de TEM aos SPIONs sintetizados por decomposição térmica, mas sabe-se da literatura que possuem um diâmetro médio de 9.2 nm (Santos, 2016).

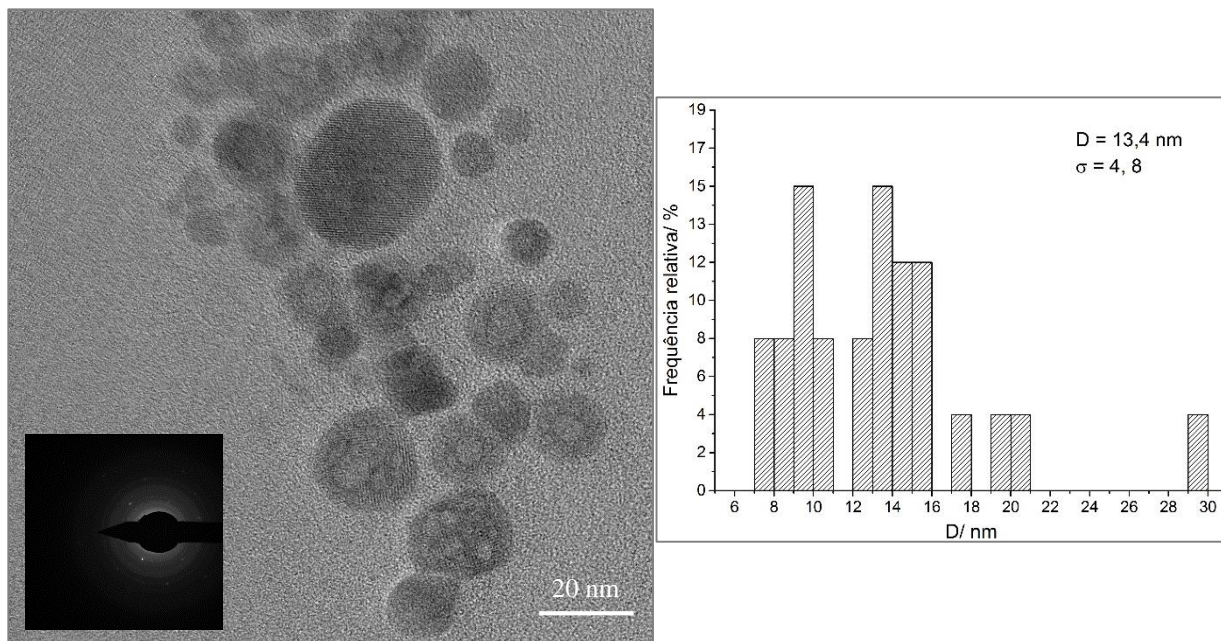


Figura 38. Imagens obtidas no TEM e histograma da distribuição de tamanhos para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

Da análise da figura 38 pode verificar-se que as partículas possuem uma forma regular e comprovar a estrutura *core-shell* dos nanocomplexos, uma vez que a parte interior das partículas são mais claras que a parte exterior. Esta diferença de cor nas partículas deveu-se à interação do feixe de elétrons com as partículas; levando esta à degradação da oleilamina que revestia as partículas o que permitiu observar a estrutura *core-shell*. Pode ainda comprovar-se a cristalinidade dos nanocomplexos através dos círculos de difração obtidos, característico de materiais policristalinos.

Observando o histograma da distribuição dos nanocomplexos pode verifica-se que o tamanho médio das partículas é de 13.4 nm, o que permite concluir que a *shell* luminescente possui uma espessura de ~4 nm.

4.2.5. Magnetómetro de Amostra Vibrante

Na figura 39 e na figura 40 apresentam-se as curvas de magnetização para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, respetivamente. Para a obtenção da curva de magnetização dos SPIONs teve-se em conta os resultados obtidos no TGA que indicam que apenas 77.1% da massa total das partículas é óxido de ferro.

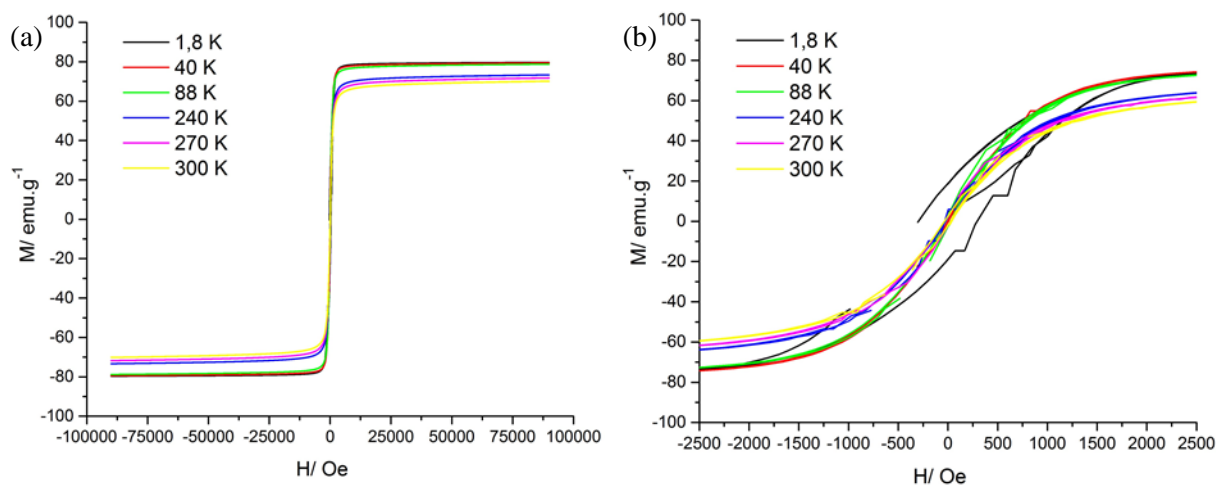


Figura 39. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.

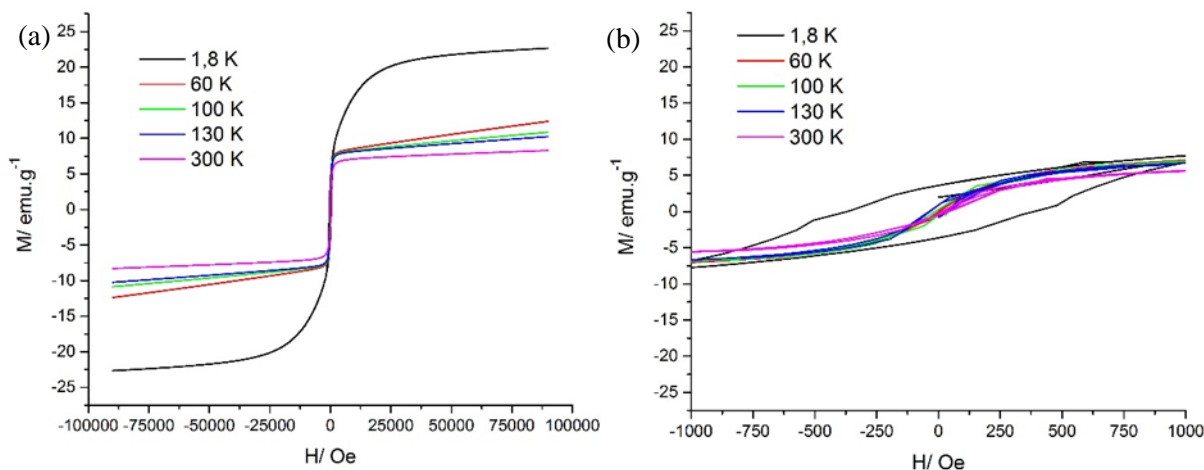


Figura 40. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.

Pela análise da figura 39a, observa-se que a magnetização de saturação, a 300 K, dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica (70 emu.g^{-1}) é superior à dos sintetizados por microemulsão (21.6 emu.g^{-1}). Esta diferença deve-se ao facto do Fe_3O_4 sintetizado por microemulsão possuir grupos OH à superfície, o que favorece a oxidação da magnetite em maghemite, a qual é menos magnética. Apesar de se ter feito a análise logo após a síntese das nanopartículas e de se estas terem sido secas em vácuo, parte da magnetite oxida dando origem à maghemite o que provoca uma diminuição da magnetização. As nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas por decomposição térmica possuem um revestimento de oleilamina que previne a oxidação da magnetite.

Comparando as figuras 39a e 40a pode verificar-se que a formação da *shell* de lantanídeos fez diminuir a magnetização de saturação, sendo 8.2 emu.g⁻¹ a 300 K. Com a diminuição da temperatura, a magnetização de saturação aumenta, no entanto, a 1.8 K a dos SPIONs (79.7 emu.g⁻¹) continua a ser superior à dos nanocomplexos (22.6 emu.g⁻¹). Tal como referido na secção 4.1.6., a diminuição da magnetização deve-se à presença da *shell* sobre o óxido de ferro.

Observando as figuras 39b e a figura 40b, onde se apresentam as curvas de magnetização com maior detalhe na zona de baixos campos magnéticos, pode-se analisar a histerese destas curvas. Verifica-se que para a temperatura mais baixa (T=1.8 K) as curvas de magnetização dos SPIONs (figura 39b) e dos nanocomplexos (figura 40b) apresentam histerese e, conseqüentemente, coercitividade e magnetização remanescente. Com o aumento da temperatura verifica-se que as curvas de magnetização deixam de possuir histerese e conseqüentemente magnetização remanescente e coercitividade. Este comportamento é característico de matérias superparamagnéticos e, portanto, estes resultados compravam que tantos os SPIONs como os nanocomplexos possuem superparamagnetismo.

Na figura 41 apresentam-se as curvas FC e ZFC dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica e dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺. Pela análise desta figura observa-se uma temperatura de bloqueio de ~ 70 K para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica (figura 41a) e de 95 K para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (figura 41b). Pode ainda verificar-se que o comportamento dos nanocomplexos têm uma maior dependência da temperatura, como se pode notar nas curvas FC.

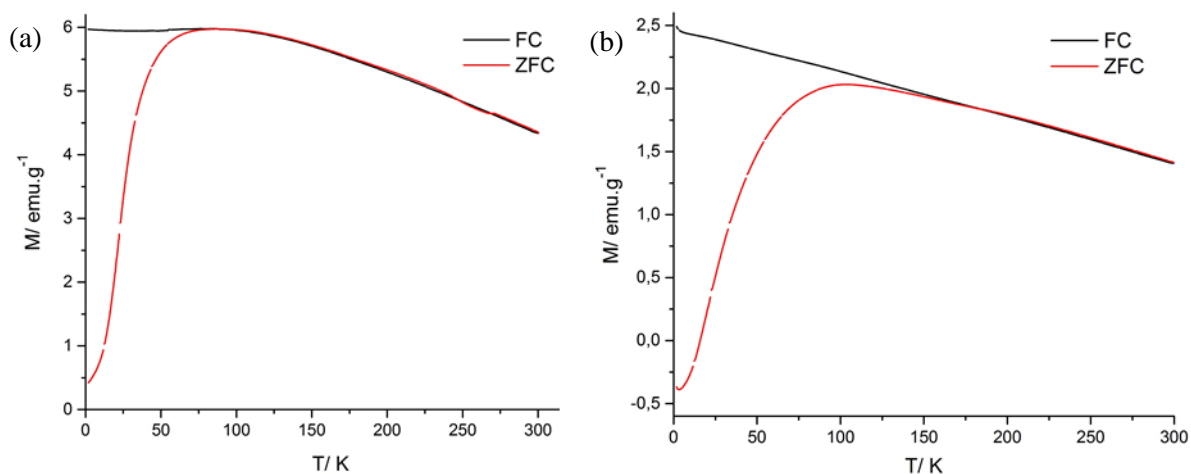


Figura 41. Curvas FC e ZFC para (a) os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e (b) para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺.

4.2.6. Microscopia Multifotão

Na figura 42 apresentam-se as imagens obtidas no microscópio multifotão para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Pela análise desta figura pode-se comprovar a presença de luminescência verde e vermelha que tem origem no processo de transferência de energia (ETU) dos íons de itérbio para os íons de érbio. Este resultado comprova a existência do processo de *upconversion*, uma vez que os materiais absorvem radiação dos infravermelha (980 nm) e emitem luminescência na zona do visível e, conseqüentemente, confirma-se a eficiência da metodologia aplicada para a síntese destes nanocomplexos.

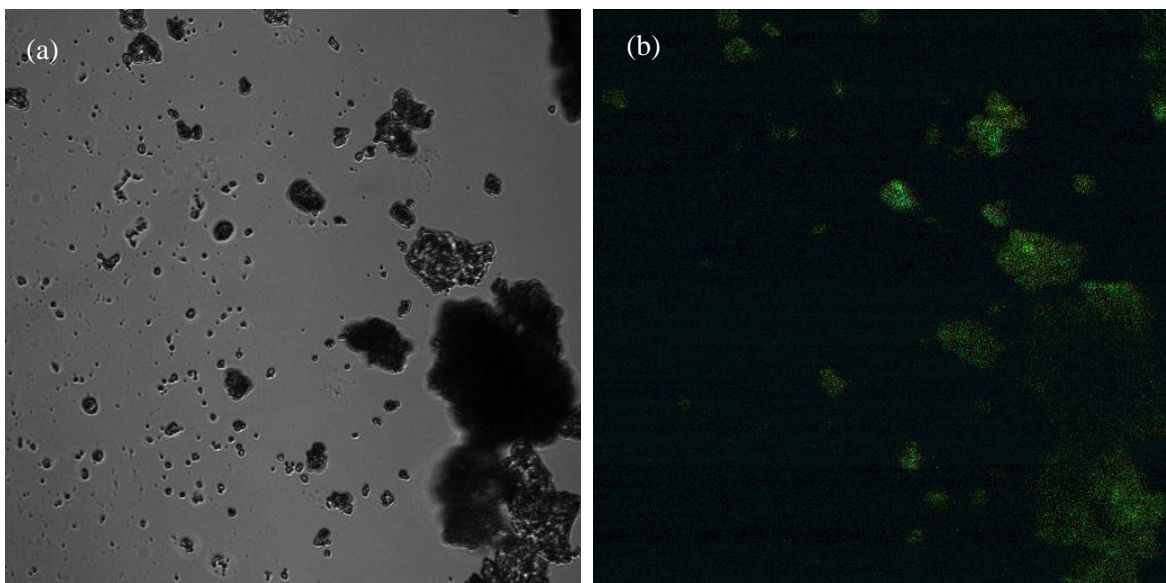


Figura 42. Imagens dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ obtidas no microscópio multifotão em (a) transmitância e (b) com excitação a 980 nm. Ampliação 40x.

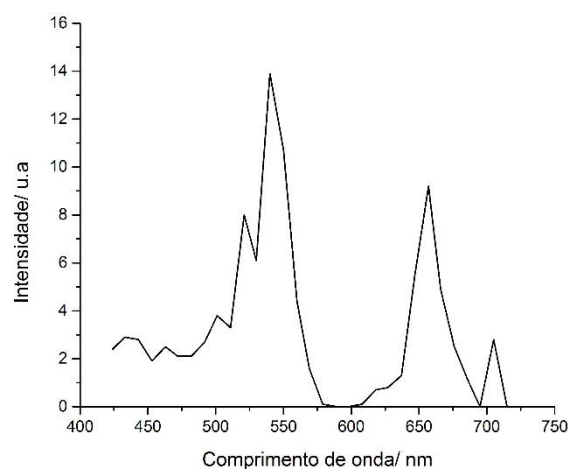


Figura 43. Espectros de luminescência obtidos no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Observando o espectro de luminescência obtido para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (figura 43) pode verificar-se a presença de quatro picos: 520 nm, 540 nm, 657 nm e 705 nm. À exceção do pico a 705 nm, os restantes picos são muito semelhantes aos picos referidos na literatura para o íon Er³⁺ (524 nm, 547nm e 659 nm) (Schartner *et al.*, 2014), o que mais uma vez comprova a eficiência do método de síntese utilizado para a obtenção destes nanocomplexos.

4.3. Fe₃O₄@NaYF₄: Yb³⁺/Ho³⁺

4.3.1. Aspetos Relevantes da Síntese

Para a síntese dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ utilizou-se o mesmo método de síntese dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, ou seja recorreu-se ao método de decomposição térmica para a síntese do óxido de ferro e para a formação da *shell* luminescente. Como já referido na secção 4.2.1., as nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas possuem um revestimento de oleilamina e apenas 77.08% da sua massa total é óxido de ferro.

Para a formação da *shell* de NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺, foi necessário preparar os precursores, sendo que alguns deles são comuns à *shell* de NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, nomeadamente o CF₃COONa, o (CF₃COO)₃Y e o (CF₃COO)₃Yb. A eficiência da produção destes compostos foi comprovada na secção 4.2.1. Para além destes precursores, foi necessário sintetizar o composto (CF₃COO)₃Ho, que permitiu a inclusão do hólmio nos nanocomplexos. À semelhança dos restantes precursores, este foi obtido através da reação do óxido de hólmio com o ácido trifluoracético. O difractograma do composto (CF₃COO)₃Ho e do óxido utilizado na sua síntese encontram-se no Anexo D. Através desses difractogramas pode-se comprovar que a síntese do (CF₃COO)₃Ho foi bem conseguida.

4.3.2. Difração de Raios-X

Na figura 44 apresenta-se o difractograma obtido para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Tb³⁺/Ho³⁺ e na tabela 3 o tamanho das cristalites e os parâmetros de rede destes. Pela análise destes resultados, é evidente a presença das duas fases esperadas, Fe₃O₄ e NaYF₄.

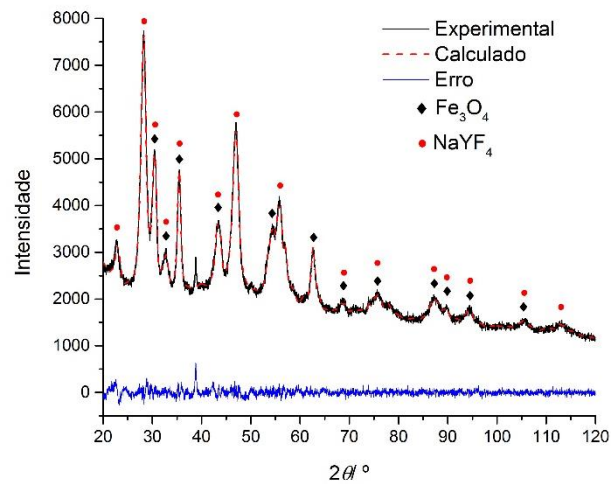


Figura 44. Difractograma dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

A análise da figura 44 permite concluir que o difractograma obtido para este nanocomplexo é muito semelhante ao obtido para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (figura 35). Esta semelhança era esperada, uma vez que os dois nanocomplexos foram obtidos recorrendo ao mesmo método de síntese, mudando-se apenas o ião ativador.

Tabela 13. Tamanho das cristalites e parâmetros de rede obtidos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

	Fe_3O_4	NaYF_4
Tamanho das cristalites/ nm	20.0	31.3
Parâmetros de rede/ Å	$a = 8.395(4)$	$a = 5.875(6)$ $c = 3.561(1)$

O parâmetro de rede do óxido de ferro dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ mostra que se trata maioritariamente de magnetite. Quanto ao material hospedeiro, NaYF_4 , a fase hexagonal foi a encontrada, e esta é a fase que conduz a melhores propriedades luminescentes por *upconversion*, como já referido. Pode ainda concluir-se que, tal como seria de esperar pela semelhança dos difractogramas, os parâmetros de rede obtidos para este nanocomplexo são semelhantes aos obtidos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ (tabela 13).

4.3.3. Espectrômetria de Energia Dispersiva de Raios-X

O espectro de EDS dos SPIONs que constituem o *core* dos nanocomplexos foi apresentado na secção 4.2.3., uma vez que os SPIONs que constituem o *core* magnético são semelhantes nos dois nanocomplexos ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$). À semelhança dos nanocomplexos apresentados anteriormente, na figura 45 apresenta-se o espectro de desconvulsão do EDS dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4: \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

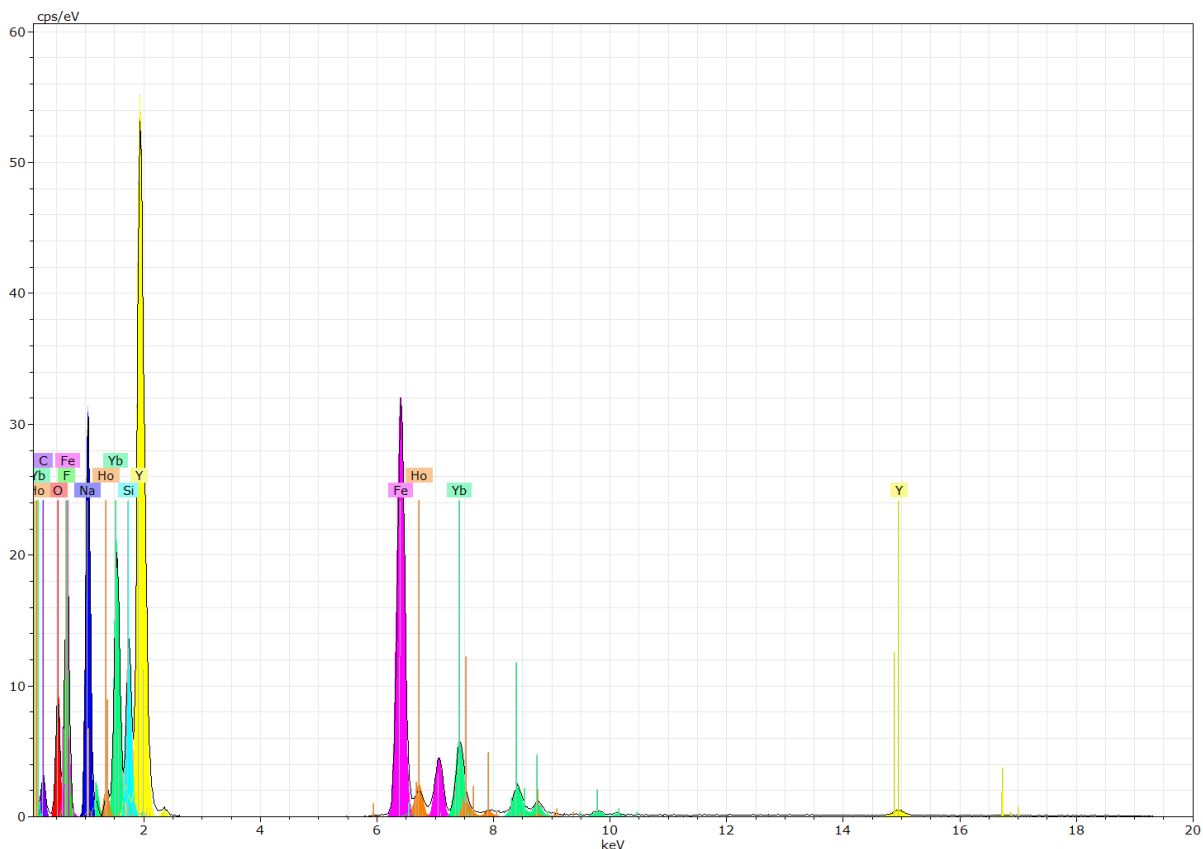


Figura 45. Espectro de desconvulsão do EDS dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺.

Pela análise da figura 45 pode comprovar-se a presença dos picos referentes ao óxido de ferro que constitui o *core* magnético dos nanocomplexos, nomeadamente o ferro, o oxigénio e o carbono. Para além destes, podem observar-se picos referentes à *shell* luminescente, nomeadamente os picos relativos ao sódio, ao fluor e ao ítrio que constituem o material hospedeiro NaYF₄ e picos referentes ao hólmio e ao itérbio que têm a função de ativador e sensibilizador, respetivamente. Assim, o método utilizado para a formação da *shell* luminescente foi bem-sucedido quando se utilizou como ativador o hólmio. Este resultado é muito promissor, uma vez que indica a eficácia da produção de nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺, que não estão reportados na literatura, utilizando o método de decomposição térmica para a formação do *core* magnético e da *shell* luminescente.

Para além dos picos dos compostos que constituem os nanocomplexos, o espectro possui ainda picos referentes ao silício; acredita-se que este seja proveniente de contaminação ou artefacto de deteção.

4.3.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Na figura 46 apresentam-se as imagens obtidas no TEM e o histograma da distribuição dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Pela sua análise pode verificar-se que os nanocomplexos possuem uma forma regular, o que se deve à utilização da oleilamina durante a síntese, pois esta permite o controlo do tamanho das partículas e da sua forma. À semelhança dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, pode comprovar-se a estrutura *core-shell* das partículas devido à diferença de cor das partes interior e exterior das partículas, o que indica diferentes graus de cristalinidade destas. Pode ainda comprovar-se a cristalinidade dos nanocomplexos devido aos círculos de difração obtidos.

Pela análise do histograma observa-se que o diâmetro médio dos nanocomplexos é de 9.2 nm, o que indica que a *shell* luminescente possui cerca de 0.1 nm de espessura. Esta espessura é muito pequena o que leva a concluir que as nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas possuem um diâmetro inferior às sintetizadas por Santos em 2015. Estes nanocomplexos, apesar de serem sintetizados recorrendo ao mesmo método dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, possuem diâmetros médios bastante diferentes e consequentemente espessuras da *shell* luminescentes diferentes. Esta diferença pode ser resultado de algumas condições de síntese nomeadamente a temperatura; o que se mede é a temperatura a que está o reator e não da mistura reacional, e ainda o termopar pode não estar exatamente no mesmo local; para além disso, a temperatura é controlada manualmente o que também pode levar a variações na temperatura.

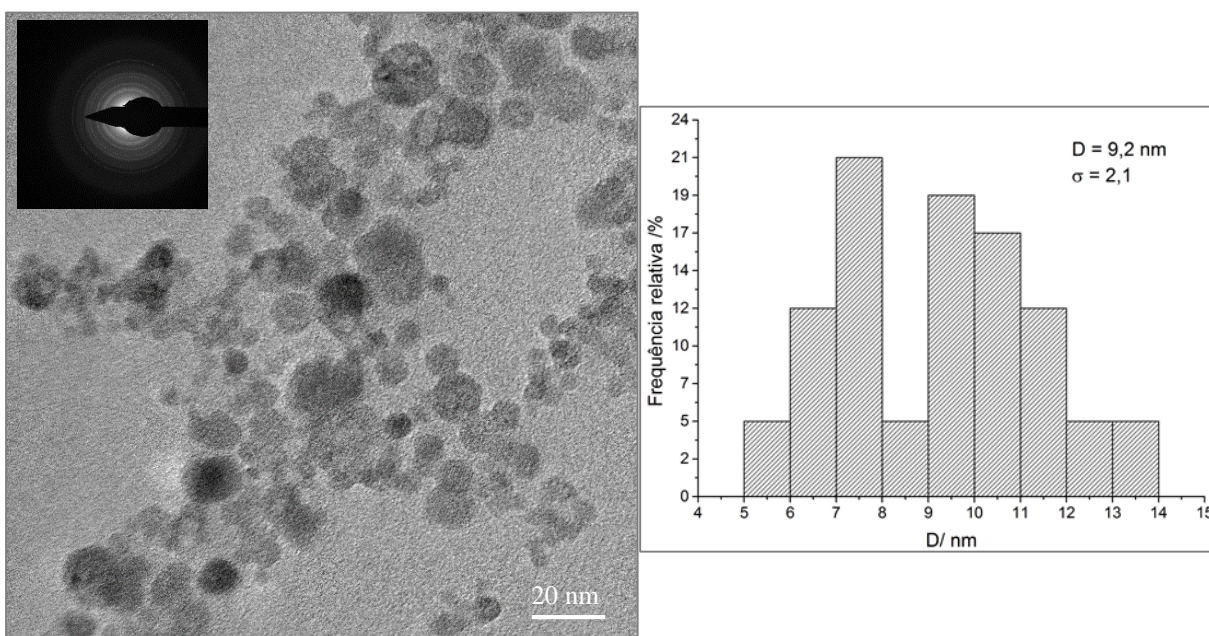


Figura 46. Imagens obtidas no TEM (a) e histograma da distribuição de tamanhos para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

4.3.5. Magnetómetro de Amostra Vibrante

Na figura 47 apresentam-se as curvas de magnetização do nanocomplexo Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ para diferentes temperaturas. As curvas de magnetização dos SPIONs utilizados para obter estes nanocomplexos foram apresentadas na secção 4.2.5.

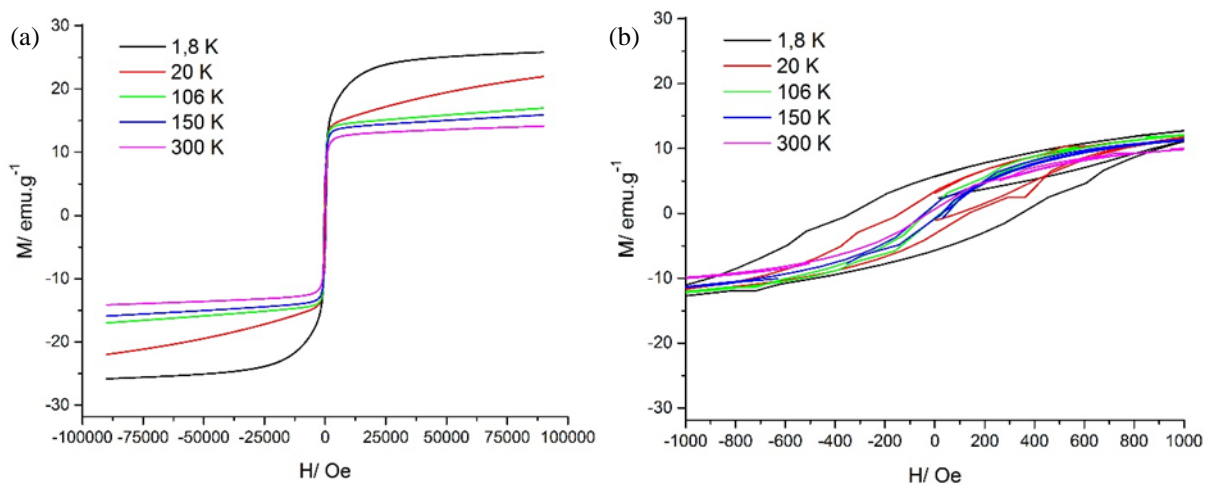


Figura 47. (a) Magnetização em função do campo magnético a diferentes temperaturas para o nanocomplexo Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ e (b) vista pormenorizada em torno da origem de H.

Da figura 47a retira-se que, para a temperatura de 300 K, a magnetização de saturação dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ (14.01 emu.g⁻¹) é inferior à dos SPIONs (70 emu.g⁻¹) e superior à dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (8.23 emu.g⁻¹). Pode ainda verificar-se que à medida que a temperatura diminui a magnetização de saturação aumenta, atingindo o valor máximo para a temperatura de 1.8 K (25.8 emu.g⁻¹). A esta temperatura, os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ continuam a possuir menor magnetização de saturação que os SPIONs (79.7 emu.g⁻¹) e superior à dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ (22.6 emu.g⁻¹). A diminuição da magnetização que ocorre dos SPIONs para os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ está relacionada com a formação da *shell* luminescente (ver secção 4.1.6.), enquanto que o aumento verificado em relação aos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ pode estar relacionado com algumas variações que possam ter ocorrido durante a formação da *shell*, nomeadamente no controlo da temperatura que é feito manualmente e nem sempre é fácil de controlar. Isto pode ter conduzido a uma *shell* de menor espessura.

Pela análise da figura 47b pode verificar-se que, para as temperaturas de 1.8 K e 20 K, as curvas de magnetização possuem histerese e consequentemente magnetização remanescente e coercitividade. Para as restantes temperaturas (106 K, 150 K e 300 K), as curvas de magnetização já não possuem histerese, o que comprova que os nanocomplexos

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ são nestas condições superparamagnéticos. Pode ainda concluir-se que a temperatura de bloqueio destes nanocomplexos deve estar compreendida entre os 1.8 K e os 106 K.

Na figura 48 apresentam-se as curvas FC e ZFC para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Por análise desta figura pode verificar-se que a temperatura de bloqueio deste material superparamagnético é ~ 95 K. Este resultado vai ao encontro do esperado, tendo em conta a informação obtida nas curvas de histerese.

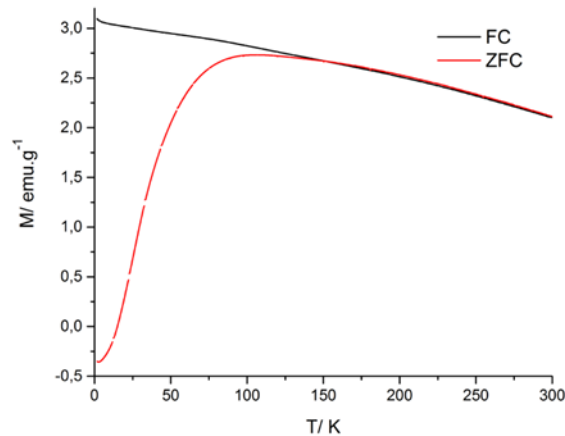


Figura 48. Curvas FC e ZFC para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

4.3.6. Microscopia Mössbauer

Na figura 49 e na figura 50 apresentam-se os espectros de Mössbauer dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica e dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ à temperatura ambiente e a baixa temperatura, respetivamente. Na tabela 14 apresentam-se os parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes dos espectros.

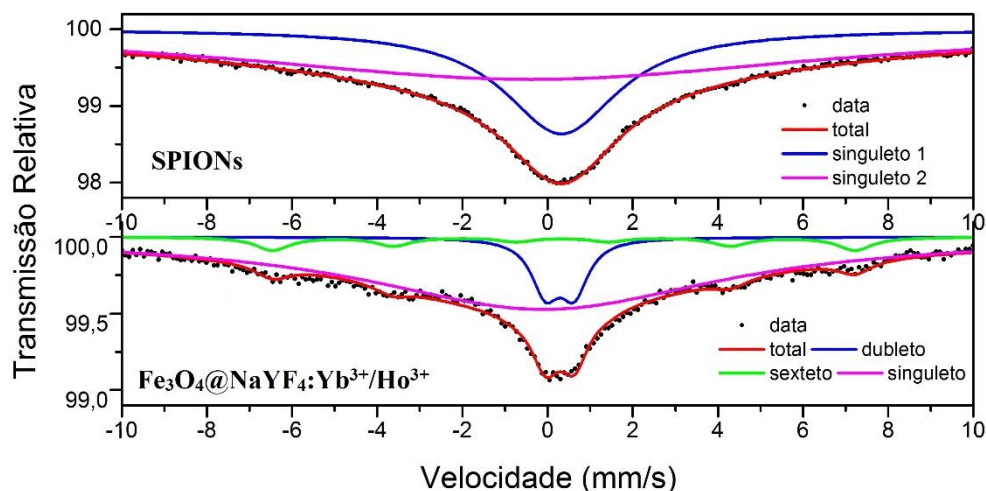


Figura 49. Espectro de Mössbauer à temperatura ambiente ($T = 300\text{K}$) dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica e dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

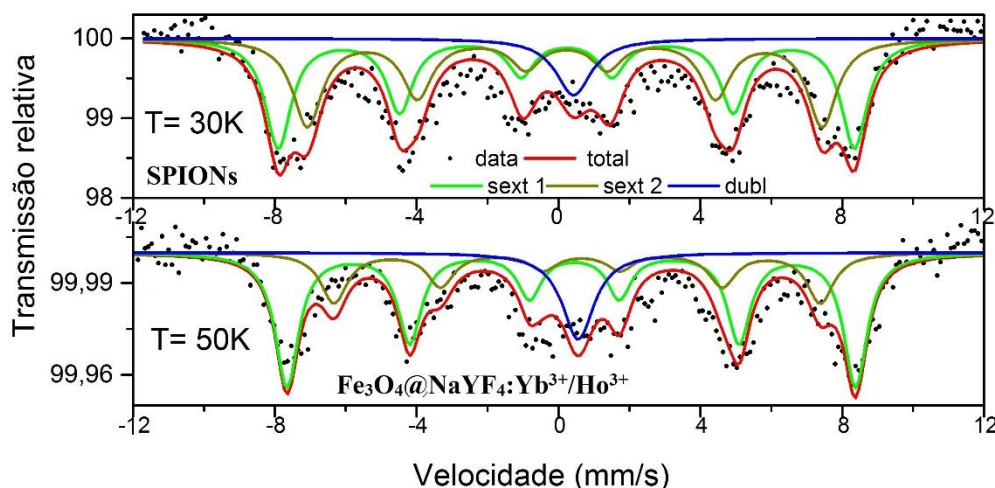


Figura 50. Espectro de Mössbauer a baixa temperatura dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica e dos nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺.

Tabela 14. Parâmetros hiperfinos obtidos através do ajuste dos espectros apresentado na figura 2 e na figura 3 para os SPIONs sintetizados por decomposição térmica e os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺.

Amostra	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (T)	Γ (mm/s)	%	
SPIONs T = 300K	0.44(1)	-	-	3.2(1)	28.7	Singuleto 1
	-0.27(2)	-	-	17.0(1)	71.3	Singuleto 2
SPIONs T=30K	0.52(1)	0.01(2)	45.4(2)	0.80(1)	48.2	Sexteto 1
	0.54(1)	0.04(2)	40.6(2)	0.90(1)	43.2	Sexteto 2
	0.33(2)	-	-	1.10(1)	8.6	Singuleto
Fe ₃ O ₄ @NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺ T = 300K	0.39(1)	0.67(1)	-	0.8(1)	9.5	Dubleto
	0.47(1)	0.05(2)	42.4(2)	1.0(1)	6.1	Sexteto
	0.02(1)	-	-	10.2(1)	84.4	Singuleto
Fe ₃ O ₄ @NaYF ₄ :Yb ³⁺ /Ho ³⁺ T=50K	0.60(2)	0.09(1)	46.0(2)	0.80(1)	60.8	Sexteto 1
	0.50(1)	0.11(2)	42.5(2)	0.90(1)	25.6	Sexteto 2
	0.60(2)	-	-	1.10(1)	13.6	Singuleto

Analisando a figura 49 pode verificar-se a existência de picos muito largos característicos do relaxamento superparamagnético, o que comprova o comportamento superparamagnético dos SPIONs e dos nanocomplexos. As diferenças observadas entre os dois espectros obtidos à temperatura ambiente, em particular a presença de um dubleto (9.5 % do espectro) e de um sexteto (6.1 % do espectro) no espectro dos nanocomplexos pode ser resultado da presença da shell luminescente que possui lantanídeos.

Quando se diminui a temperatura (figura 50) verifica-se que os materiais deixam de possuir comportamento superparamagnético, sendo os espectros constituídos por dois sextetos e um

singuleto. O singuleto constitui 8.6% e 13.6% do espectro dos SPIONs e dos nanocomplexos, respectivamente. Os espectros obtidos a baixa temperatura para os SPIONs e para os nanocomplexos são característicos da magnetite nas temperaturas registradas (Roca *et al.*, 2007), pelo que se pode concluir que a funcionalização dos SPIONs com a *shell* luminescente de lantanídeos não alterou a fase do óxido de ferro.

4.3.7. Microscopia Multifotão

Na figura 51 apresentam-se as imagens obtidas no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Quando as partículas foram excitadas com um laser a 980 nm (figura 51b) foi possível comprovar a presença de luminescência verde e vermelha, sendo que nestes nanocomplexos se observa maior luminescência vermelha do que nos apresentados anteriormente.

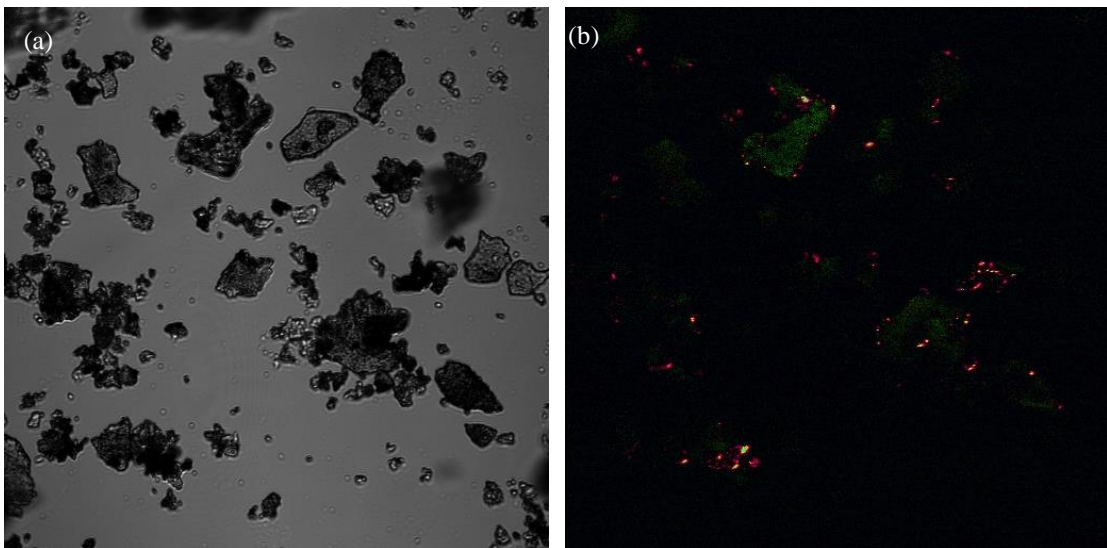


Figura 51. Imagens dos nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ obtidas no microscópio multifotão em (a) transmitância e (b) com excitação a 980 nm (b). Ampliação 40x.

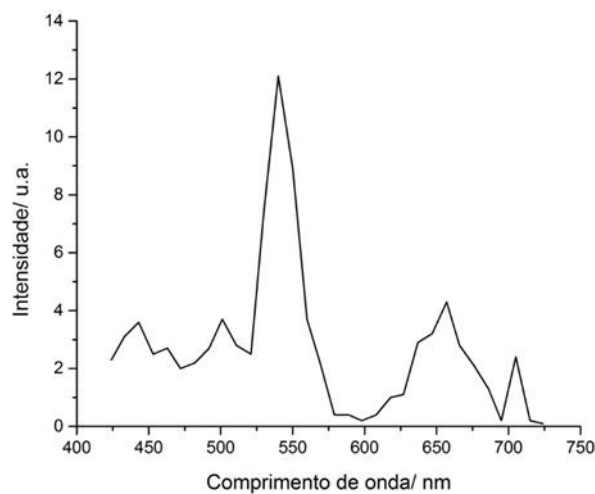




Figura 52. Espectro de luminescência obtido no microscópio multifotão para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

No espectro de luminescência dos nanocomplexos (figura 52) podem observar-se 3 picos: 540 nm, 647 nm e 705 nm. Os picos de emissão característicos do íon Ho³⁺ são a 545 nm e a 656 nm (Kumar *et al.*, 2014), ou seja, os picos obtidos, à exceção do pico a 705 nm, estão próximos dos picos esperados da emissão do íon Ho³⁺. Tendo em conta estes resultados, comprova-se a existência de *upconversion* nestes complexos devido à transferência de energia do íon Yb³⁺ para o íon Ho³⁺ e, conseqüentemente, confirma-se a eficiência do método de síntese utilizado para obter estes nanocomplexos. Estes resultados são muito promissores, pois mostra-se que é possível obter nanocomplexos magnéticos e luminescentes por *upconversion* recorrendo ao método de decomposição térmica para obter os SPIONs e para formar a shell luminescente com Ho³⁺.

4.4. Comparação dos Nanocomplexos Sintetizados

Tabela 15. Comparação das propriedades dos nanocomplexos sintetizados.

Nanocomplexo	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ _S.T.T	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ _T.T	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$
Foto				
Fases cristalinas	Maghemite; LaF_3 hexagonal	Maghemite; LaF_3 hexagonal	Magnetite; NaYF_4 hexagonal	Magnetite; NaYF_4 hexagonal
\bar{D} / nm	18.2	-	13.4	9.2
M_s a 300 K/ emu.g^{-1}	10.2	5.4	8.3	14.0
T_b / K	80	85	95	95
Luminescência	501 nm, 675 nm, 705 nm	540 nm, 657, 705 nm	520 nm, 540 nm, 657 nm, 705 nm	540 nm, 647 nm e 705 nm

Os nanocomplexos sintetizados neste trabalho possuem luminescência por *upconversion*, uma vez que quando excitados a 980 nm emitem luminescência na zona do visível (500 nm/ 700 nm). Para além disso, possuem magnetismo, pois, como se pode observar na tabela 15, são atraídos por um íman, o que faz como que se possa controlar a sua deslocação através de um campo magnético externo. Estas propriedades fazem com que estes nanocomplexos tenham interesse para diversas aplicações, nomeadamente na área biomédica, em imagiologia e entrega controlada de fármacos, e na área ambiental, para ativação de processos fotoquímicos de remediação ambiental e posterior remoção magnética dos catalisadores desses processos.

Pela análise da tabela 15 verificar-se que todos os nanocomplexos sintetizados possuem um pico emitido a 705 nm. Segundo a literatura, os iões de lantanídeos utilizados não levariam à emissão neste comprimento de onda, pelo que se acredita que este não será proveniente do processo de *upconversion* mas sim de um outro fenómeno de dispersão de luz. Pode ainda observar-se que o nanocomplexo que possui maior número de picos de emissão é o $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, sendo por isso o mais promissor para futuras aplicações. Por fim, comprova-se que os materiais obtidos possuem magnetização de saturação semelhantes à obtida na literatura (ver secção 2.3) e que o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4@ \text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ é o que possui maior magnetização de saturação a 300 K.

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho sintetizaram-se nanocomplexos constituídos por um *core* magnético de Fe_3O_4 e uma *shell* luminescente por *upconversion* utilizando íons de lantanídeos. Estes nanocomplexos devido às suas propriedades luminescentes únicas, e ao facto de poderem ser controlados por um campo magnético externo podem ser utilizados em várias aplicações, em particular nas áreas biomédicas e ambiental.

Produziram-se três materiais distintos, variando-se os métodos de síntese do *core* e da *shell*, o material hospedeiro e os íons de lantanídeos. O nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ foi obtido recorrendo ao método de microemulsão e de co-precipitação química para a síntese do *core* e da *shell*, respetivamente. Este possui como material hospedeiro o composto LaF_3 e os íons Er^{3+} como ativador e o Yb^{3+} como sensibilizador.

Para se obter este nanocomplexo foi necessário funcionalizar as nanopartículas de óxido de ferro com grupos carboxilo, para que estes se ligassem aos íons de lantanídeos permitindo a formação do nanocomplexo multifuncional. Recorreu-se a uma funcionalização que é realizada em três passos; inicialmente funcionalizam-se os SPIONs com sílica, de seguida com grupos amina e por fim com os grupos carboxilo. Esta funcionalização é diferente da utilizada na literatura para a obtenção de nanocomplexos semelhantes. Apesar do resultado do FTIR não ser muito específico em relação ao sucesso desta funcionalização, os resultados obtidos no EDS mostram que os íons lantanídeos se encontram na estrutura e, por isso, confirma-se a eficiência da funcionalização realizada.

Uma vez que o método de co-precipitação não atinge elevadas temperaturas, efetuou-se um estudo para verificar qual a influência de um tratamento térmico nas propriedades do material. Verificou-se que o tratamento térmico efetuado não alterou significativamente a cristalinidade do nanocomplexo, uma vez que ambos possuem as mesmas fases cristalinas Fe_3O_4 , e LaF_3 hexagonal. No entanto, observou-se uma melhoria nas propriedades luminescentes dos nanocomplexos com o tratamento térmico, tendo-se atingido maior intensidade de luminescência.

Os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ foram obtidos recorrendo ao método de decomposição térmica para a formação do *core* e da *shell*. Estes possuem o composto NaYF_4 como material hospedeiro, uma vez que este é dos materiais que conduz a melhores propriedades luminescentes. Ambos os nanocomplexos possuem o mesmo

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos não sensibilizador, Yb³⁺, e diferem no íon ativador, sendo o Er³⁺ no primeiro caso e o Ho³⁺ no segundo material.

Para a síntese destes nanocomplexos foi necessário produzir os reagentes necessários para a formação da *shell* luminescente, CF₃COONa e (CF₃COO)₃M com M = Yb, Y, Er e Ho. A síntese destes compostos ocorre a partir dos respectivos óxidos e do ácido trifluoracético, e para garantir a formação dos compostos pretendidos recorreu-se à DRX. Apesar de estes não constarem nas bases de dados utilizadas, concluiu-se que a sua formação foi conseguida com êxito uma vez que os difractogramas obtidos diferem significativamente dos difractogramas dos respectivos óxidos.

Foi possível comprovar a presença de todos os compostos que constituem os nanocomplexos e a presença do processo de *upconversion* através da análise efetuada por EDS e microscopia multifotão, respetivamente. Recorrendo à análise de DRX conclui-se que os nanocomplexos Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ e Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ são constituídos por duas fases cristalinas, óxido de ferro (maioritariamente magnetite) e NaYF₄ hexagonal.

Da análise efetuada por VSM, concluiu-se que todos os materiais sintetizados possuem comportamento superparamagnético, uma vez que, a cima da temperatura de bloqueio, não possuem coercitividade e magnetização remanescente. O nanocomplexo que possui uma maior magnetização de saturação a 300 K é o Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ sendo, portanto, o mais promissor em termos de comportamento magnético.

As imagens obtidas pelo TEM reforçaram os resultados obtidos na análise de DRX, uma vez que os planos atômicos observados nas imagens dos nanocomplexos e os círculos de difração obtidos são característicos de materiais cristalinos. Destas imagens pode-se ainda comprovar que os nanocomplexos sintetizados possuem uma estrutura *core-shell*, visto ser possível observar que a parte interior das partículas possuem uma cor mais clara que a parte de fora.

Apesar de o método utilizado para detetar a luminescência por *upconversion* não ser o mais adequado, foi possível provar a presença deste processo em todos os nanocomplexos sintetizados. O nanocomplexo que, aparentemente, apresenta melhores propriedades luminescentes é o Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺, pois apresenta 3 picos de emissão, enquanto os restantes só apresentam 2 picos de emissão, e uma maior intensidade de luminescência.

Os resultados obtidos para o nanocomplexo Fe₃O₄@NaYF₄:Yb³⁺/Ho³⁺ são bastante promissores, visto não existirem reportados na literatura nanocomplexos semelhantes. Com este trabalho, provou-se ser possível obter nanopartículas superparamagnéticas e luminescentes por

upconversion utilizando o método de decomposição térmica, o material hospedeiro NaYF₄, os íons Ho³⁺ e Yb³⁺ como ativador e sensibilizador, respetivamente.

Em suma, neste trabalho sintetizaram-se diferentes nanocomplexos multifuncionais que possuem superparamagnetismo e luminescência por *upconversion*. Devido às propriedades conseguidas nestes materiais, estes têm potencial para serem utilizados em várias aplicações avançadas.

Devido à curta duração deste trabalho, inúmeras possibilidades ficaram por explorar e podem ser vetores para trabalhos futuros. Será de todo o interesse analisar o processo de *upconversion* dos nanocomplexos através do método utilizado na literatura, de modo a obter uma melhor comparação entre os nanocomplexos sintetizados e os reportados na literatura.

Para se averiguar qual a influência do material hospedeiro e do método de síntese nas propriedades luminescentes, será conveniente sintetizar a *shell* LaF₃:Yb³⁺/Er³⁺ pelo método de decomposição térmica e a *shell* NaYF₄:Yb³⁺/Er³⁺ pelo método de co-precipitação, e verificar quais as diferenças obtidas em relação aos nanocomplexos sintetizados neste trabalho.

Outro aspeto que deverá ser alvo de estudo é a influência do *core* magnético nas propriedades luminescentes, sendo para isso necessário sintetizar UCNPs e verificar se existe diferença nas propriedades luminescentes entre estas, e os nanocomplexos sintetizados neste trabalho.

Existem ainda muitas possibilidades a explorar na síntese de nanocomplexos magnéticos e luminescentes por *upconversion*, sendo o aspeto mais crítico o aumento da eficiência do processo de *upconversion*. Uma das técnicas mais utilizadas é a formação de uma segunda *shell*; esta pode ser constituída unicamente pelo material hospedeiro ou pelo material hospedeiro e íons de lantanídeo.

6. Referências

Blasse, G. and B. C. Grabmaier (1994). A General Introduction to Luminescent Materials. Luminescent Materials. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 1-9.

Blundell, S. (2001). Magnetism in Condensed Matter (Oxford Master Series in Physics), Oxford University Press, USA.

Boyer, J.-C., F. Vetrone, L. A. Cuccia and J. A. Capobianco (2006). "Synthesis of Colloidal Upconverting NaYF₄ Nanocrystals Doped with Er³⁺, Yb³⁺ and Tm³⁺, Yb³⁺ via Thermal Decomposition of Lanthanide Trifluoroacetate Precursors." Journal of the American Chemical Society **128**(23): 7444-7445.

Brown, M. E. (1998). Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and Practice, Elsevier Science.

Buschow, K. H. J. and F. R. de Boer (2003). Introduction. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Boston, MA, Springer US: 1-2.

Buschow, K. H. J. and F. R. de Boer (2003). Measurement Techniques. Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Boston, MA, Springer US: 85-89.

Chang, H., J. Xie, B. Zhao, B. Liu, S. Xu, N. Ren, X. Xie, L. Huang and W. Huang (2014). "Rare Earth Ion-Doped Upconversion Nanocrystals: Synthesis and Surface Modification." Nanomaterials **5**(1): 1-25.

Chen, J. and J. X. Zhao (2012). "Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing." Sensors (Basel) **12**(3): 2414-2435.

Cheng, L., K. Yang, Y. Li, J. Chen, C. Wang, M. Shao, S. T. Lee and Z. Liu (2011). "Facile preparation of multifunctional upconversion nanoprobe for multimodal imaging and dual-targeted photothermal therapy." Angew Chem Int Ed Engl **50**(32): 7385-7390.

Cheng, L., K. Yang, Y. Li, X. Zeng, M. Shao, S.-T. Lee and Z. Liu (2012). "Multifunctional nanoparticles for upconversion luminescence/MR multimodal imaging and magnetically targeted photothermal therapy." Biomaterials **33**(7): 2215-2222.

Cornell, R. M. and U. Schwertmann (2006). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Wiley.

Cui, X., D. Mathe, N. Kovács, I. Horváth, M. Jauregui-Osoro, R. Torres Martin de Rosales, G. E. D. Mullen, W. Wong, Y. Yan, D. Krüger, A. N. Khlobystov, M. Gimenez-Lopez, M. Semjani, K. Szigeti, D. S. Veres, H. Lu, I. Hernández, W. P. Gillin, A. Protti, K. K. Petik, M. A. Green and P. J. Blower (2016). "Synthesis, Characterization, and Application of Core-Shell Co_{0.16}Fe_{2.84}O₄@NaYF₄(Yb, Er) and Fe₃O₄@NaYF₄(Yb, Tm) Nanoparticle as Trimodal (MRI, PET/SPECT, and Optical) Imaging Agents." Bioconjugate Chemistry **27**(2): 319-328.

Cullity, B. D. and C. D. Graham (2011). Introduction to Magnetic Materials, Wiley.

DaCosta, M. V., S. Doughan, Y. Han and U. J. Krull (2014). "Lanthanide upconversion nanoparticles and applications in bioassays and bioimaging: a review." *Anal Chim Acta* **832**: 1-33.

Gaspar, A. S., F. E. Wagner, V. S. Amaral, S. A. Costa Lima, V. A. Khomchenko, J. G. Santos, B. F. O. Costa and L. Durães (2016). "Development of a biocompatible magnetic nanofluid by incorporating SPIONs in Amazonian oils." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.

Gupta, A. K. and M. Gupta (2005). "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications." *Biomaterials* **26**(18): 3995-4021.

Hargrove, R. S. and W. Kündig (1970). "Mössbauer measurements of magnetite below the Verwey transition." *Solid State Communications* **8**(5): 303-308.

Hu, D., M. Chen, Y. Gao, F. Li and L. Wu (2011). "A facile method to synthesize superparamagnetic and up-conversion luminescent NaYF₄:Yb, Er/Tm@SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite particles and their bioapplication." *Journal of Materials Chemistry* **21**(30): 11276-11282.

Huang, X., S. Han, W. Huang and X. Liu (2013). "Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters." *Chem Soc Rev* **42**(1): 173-201.

Kumar, V., P. Rani, D. Singh and S. Chawla (2014). "Efficient multiphoton upconversion and synthesis route dependent emission tunability in GdPO₄:Ho³⁺, Yb³⁺ nanocrystals." *RSC Advances* **4**(68): 36101-36105.

Li, X., F. Zhang and D. Zhao (2013). "Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: Progresses and challenges." *Nano Today* **8**(6): 643-676.

Li, Z., C. Li, Y. Mei, L. Wang, G. Du and Y. Xiong (2013). "Synthesis of rhombic hierarchical YF₃ nanocrystals and their use as upconversion photocatalysts after TiO₂ coating." *Nanoscale* **5**(7): 3030-3036.

Lin, M. M., D. K. Kim, A. J. El Haj and J. Dobson (2008). "Development of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for translation to clinical applications." *IEEE Trans Nanobioscience* **7**(4): 298-305.

Liu, Z., G. Yi, H. Zhang, J. Ding, Y. Zhang and J. Xue (2008). "Monodisperse silica nanoparticles encapsulating upconversion fluorescent and superparamagnetic nanocrystals." *Chemical Communications*(6): 694-696.

Lu, A. H., E. L. Salabas and F. Schuth (2007). "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application." *Angew Chem Int Ed Engl* **46**(8): 1222-1244.

Ma, Y., H. Liu, Z. Han, L. Yang and J. Liu (2015). "Non-ultraviolet photocatalytic kinetics of NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂/Ag core@comby shell nanostructures." *Journal of Materials Chemistry A* **3**(28): 14642-14650.

- Mader, H. S., P. Kele, S. M. Saleh and O. S. Wolfbeis (2010). "Upconverting luminescent nanoparticles for use in bioconjugation and bioimaging." Curr Opin Chem Biol **14**(5): 582-596.
- Maleki, H., A. Simchi, M. Imani and B. F. O. Costa (2012). "Size-controlled synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles and their surface coating by gold for biomedical applications." Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324**(23): 3997-4005.
- Martin, F., S. Arno and S. Matthias (2007). "Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite." New Journal of Physics **9**(1): 5.
- Mi, C., J. Zhang, H. Gao, X. Wu, M. Wang, Y. Wu, Y. Di, Z. Xu, C. Mao and S. Xu (2010). "Multifunctional nanocomposites of superparamagnetic (Fe₃O₄) and NIR-responsive rare earth-doped up-conversion fluorescent (NaYF₄ : Yb,Er) nanoparticles and their applications in biolabeling and fluorescent imaging of cancer cells." Nanoscale **2**(7): 1141-1148.
- Pierre, G., A. François, G. Jean-Claude and Z. Khaled (1996). "Below Band-Gap IR Response of Substrate-Free GaAs Solar Cells Using Two-Photon Up-Conversion." Japanese Journal of Applied Physics **35**(8R): 4401.
- Piston, D. W.; Fellers, T. J. and Davidson, M. W. "Fundamentals and Applications in Multiphoton Excitation Microscopy." microscopyu consultado em 6/09/2016, de <http://www.microscopyu.com/techniques/multi-photon/multiphoton-microscopy>.
- Qin, W., D. Zhang, D. Zhao, L. Wang and K. Zheng (2010). "Near-infrared photocatalysis based on YF₃ : Yb³⁺,Tm³⁺/TiO₂ core/shell nanoparticles." Chemical Communications **46**(13): 2304-2306.
- Ramasamy, P., P. Manivasakan and J. Kim (2014). "Upconversion nanophosphors for solar cell applications." RSC Advances **4**(66): 34873.
- Roca, A. G., J. F. Marco, M. d. P. Morales and C. J. Serna (2007). "Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry C **111**(50): 18577-18584.
- Rodriguez Burbano, D. C., R. Naccache and J. A. Capobianco (2015). Chapter 273 - Near-IR Triggered Photon Upconversion: Imaging, Detection, and Therapy. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. B. Jean-Claude and K. P. Vitalij, Elsevier. **Volume 47**: 273-347.
- Romeo, S. L. (2015). Studies on synthesis and physicochemical properties of some rare earth RE equal Eu³⁺ Tb³⁺ and Dy³⁺ doped La₂O₃ and Y₂O₃ nanoparticles and electrodeposited ZnO from nitrate bath, Manipur University.
- Santos, P. (2016). Desenvolvimento de um Nanofluido Biodegradável para Libertação de Fármaco no Cérebro, Universidade de Coimbra
- Schartner, E. and T. Monro (2014). "Fibre Tip Sensors for Localised Temperature Sensing Based on Rare Earth-Doped Glass Coatings." Sensors **14**(11): 21693.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Schwertmann, U. and R. M. Cornell (2000). Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, Wiley.

Shen, J., L.-D. Sun, Y.-W. Zhang and C.-H. Yan (2010). "Superparamagnetic and upconversion emitting Fe₃O₄/NaYF₄ : Yb,Er hetero-nanoparticles via a crosslinker anchoring strategy." Chemical Communications **46**(31): 5731-5733.

Shi, J., J. Ye, L. Ma, S. Ouyang, D. Jing and L. Guo (2012). "Site-selected doping of upconversion luminescent Er³⁺ into SrTiO₃ for visible-light-driven photocatalytic H₂ or O₂ evolution." Chemistry **18**(24): 7543-7551.

Stouwdam, J. W. and F. C. J. M. van Veggel (2002). "Near-infrared Emission of Redispersible Er³⁺, Nd³⁺, and Ho³⁺ Doped LaF₃ Nanoparticles." Nano Letters **2**(7): 733-737.

Sun, L. D., H. Dong, P. Z. Zhang and C. H. Yan (2015). "Upconversion of rare Earth nanomaterials." Annu Rev Phys Chem **66**: 619-642.

Tiwari, S. P., K. Kumar and V. K. Rai (2015). "Latent fingerprints detection for La₂O₃:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor material in upconversion emission mode: A comparative study." Journal of Applied Physics **118**(18): 183109.

Vollath, D. (2008). Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications, Wiley.

Wade, L. (2013). Organic Chemistry, Pearson.

Wang, F., D. Banerjee, Y. Liu, X. Chen and X. Liu (2010). "Upconversion nanoparticles in biological labeling, imaging, and therapy." Analyst **135**(8): 1839-1854.

Wang, F. and X. Liu (2009). "Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals." Chem Soc Rev **38**(4): 976-989.

Wang, J., F. Y. Wen, Z. H. Zhang, X. D. Zhang, Z. J. Pan, L. Zhang, L. Wang, L. Xu, P. L. Kang and P. Zhang (2005). "Degradation of dyestuff wastewater using visible light in the presence of a novel nano TiO₂ catalyst doped with upconversion luminescence agent." J Environ Sci (China) **17**(5): 727-730.

Wang, M., G. Abbineni, A. Clevenger, C. Mao and S. Xu (2011). "Upconversion nanoparticles: synthesis, surface modification and biological applications." Nanomedicine **7**(6): 710-729.

Wardle, B. (2009). Principles and Applications of Photochemistry, Wiley

Williams, D. B. and C. B. Carter (2009). The Transmission Electron Microscope. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Boston, MA, Springer US: 3-22.

Xia, A., Y. Gao, J. Zhou, C. Li, T. Yang, D. Wu, L. Wu and F. Li (2011). "Core-shell NaYF₄:Yb³⁺,Tm³⁺@FexOy nanocrystals for dual-modality T₂-enhanced magnetic resonance

- and NIR-to-NIR upconversion luminescent imaging of small-animal lymphatic node." Biomaterials **32**(29): 7200-7208.
- Xu, Z., C. Shen, Y. Hou, H. Gao and S. Sun (2009). "Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles." Chemistry of Materials **21**(9): 1778-1780.
- Yang, C., J. Wu and Y. Hou (2011). "Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications." Chemical Communications **47**(18): 5130-5141.
- Yang, W., X. Li, D. Chi, H. Zhang and X. Liu (2014). "Lanthanide-doped upconversion materials: emerging applications for photovoltaics and photocatalysis." Nanotechnology **25**(48): 482001.
- Yao, X., X. Chen, C. He, L. Chen and X. Chen (2015). "Dual pH-responsive mesoporous silica nanoparticles for efficient combination of chemotherapy and photodynamic therapy." Journal of Materials Chemistry B **3**(23): 4707-4714.
- Yi, G.-S. and G.-M. Chow (2005). "Colloidal LaF₃:Yb,Er, LaF₃:Yb,Ho and LaF₃:Yb,Tm nanocrystals with multicolor upconversion fluorescence." Journal of Materials Chemistry **15**(41): 4460.
- Yi, G. S. and G. M. Chow (2006). "Synthesis of Hexagonal-Phase NaYF₄:Yb,Er and NaYF₄:Yb,Tm Nanocrystals with Efficient Up-Conversion Fluorescence." Advanced Functional Materials **16**(18): 2324-2329.
- Zeng, L., L. Xiang, W. Ren, J. Zheng, T. Li, B. Chen, J. Zhang, C. Mao, A. Li and A. Wu (2013). "Multifunctional photosensitizer-conjugated core-shell Fe₃O₄@NaYF₄:Yb/Er nanocomplexes and their applications in T₂-weighted magnetic resonance/upconversion luminescence imaging and photodynamic therapy of cancer cells." RSC Advances **3**(33): 13915.
- Zhang, F. (2015). General Introduction to Upconversion Luminescence Materials. Photon Upconversion Nanomaterials. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 1-20.
- Zhang, F. (2015). Upconversion Nanoparticle-Based Nanocomposites. Photon Upconversion Nanomaterials. Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg: 121-157.
- Zhang, F., G. B. Braun, A. Pallaoro, Y. Zhang, Y. Shi, D. Cui, M. Moskovits, D. Zhao and G. D. Stucky (2012). "Mesoporous Multifunctional Upconversion Luminescent and Magnetic "Nanorattle" Materials for Targeted Chemotherapy." Nano Letters **12**(1): 61-67.
- Zhang, L., Y. S. Wang, Y. Yang, F. Zhang, W. F. Dong, S. Y. Zhou, W. H. Pei, H. D. Chen and H. B. Sun (2012). "Magnetic/upconversion luminescent mesoparticles of Fe₃O₄@LaF₃:Yb³⁺, Er³⁺ for dual-modal bioimaging." Chem Commun (Camb) **48**(91): 11238-11240.

Fluorescência por *upconversion* de nanocomplexos multifuncionais de Fe₃O₄ dopado com Lantanídeos

Zhong, C., P. Yang, X. Li, C. Li, D. Wang, S. Gai and J. Lin (2012). "Monodisperse bifunctional Fe₃O₄@NaGdF₄:Yb/Er@NaGdF₄:Yb/Er core-shell nanoparticles." RSC Advances **2**(8): 3194-3197.

Zhou, B., B. Shi, D. Jin and X. Liu (2015). "Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications." Nat Nanotechnol **10**(11): 924-936.

Zhou, J., Q. Liu, W. Feng, Y. Sun and F. Li (2015). "Upconversion luminescent materials: advances and applications." Chem Rev **115**(1): 395-465.

Zijlmans, H. J. M. A. A., J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. Niedbala and H. J. Tanke (1999). "Detection of Cell and Tissue Surface Antigens Using Up-Converting Phosphors: A New Reporter Technology." Analytical Biochemistry **267**(1): 30-36.

Anexos

Anexo A. Transições eletrônicas e regras de seleção

A transição entre orbitais é possível devido à absorção e emissão de radiação eletromagnética. Todas as transições eletrônicas seguem regras pre-estabelecidas designadas por regras de seleção. Existem duas regras de seleção fundamentais que definem quais as transições permitidas e proibidas.

Regra do *spin*, estabelece que uma transição é permitida quando não há alteração na multiplicidade do *spin*, ou seja, quando $\Delta S=0$, sendo S a multiplicidade do *spin*. Posto isto, são permitidas transições *singlet* \rightarrow *singlet* e *triplet* \rightarrow *triplet*, e proibidas as transições *singlet* \rightarrow *triplet*.

Regra de Laporte, afirma que uma transição é permitida apenas quando há alteração da paridade (simetria) da orbital. Como se pode observar na figura A.1, uma orbital com centro de simetria é designada por orbital *gerade* (g) e uma orbital sem centro de simetria por orbital *ungerade* (u). As transições $g \rightarrow u$ e $u \rightarrow g$ são permitidas, enquanto que as transições $g \rightarrow g$ e $u \rightarrow u$ são proibidas e designam-se por transições de paridade proibida.

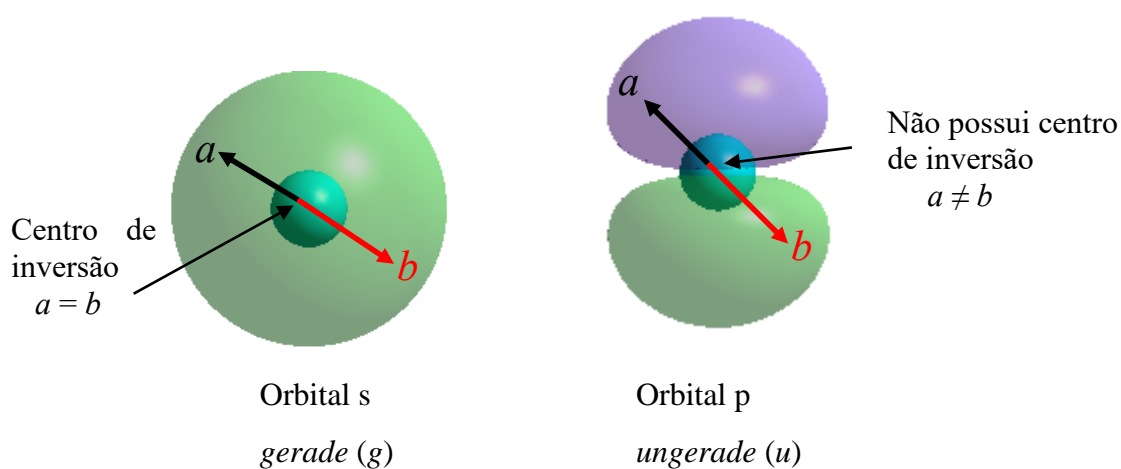


Figura A.1. Centro de inversão da orbital s e da orbital p.

Anexo B. Espectros de EDS

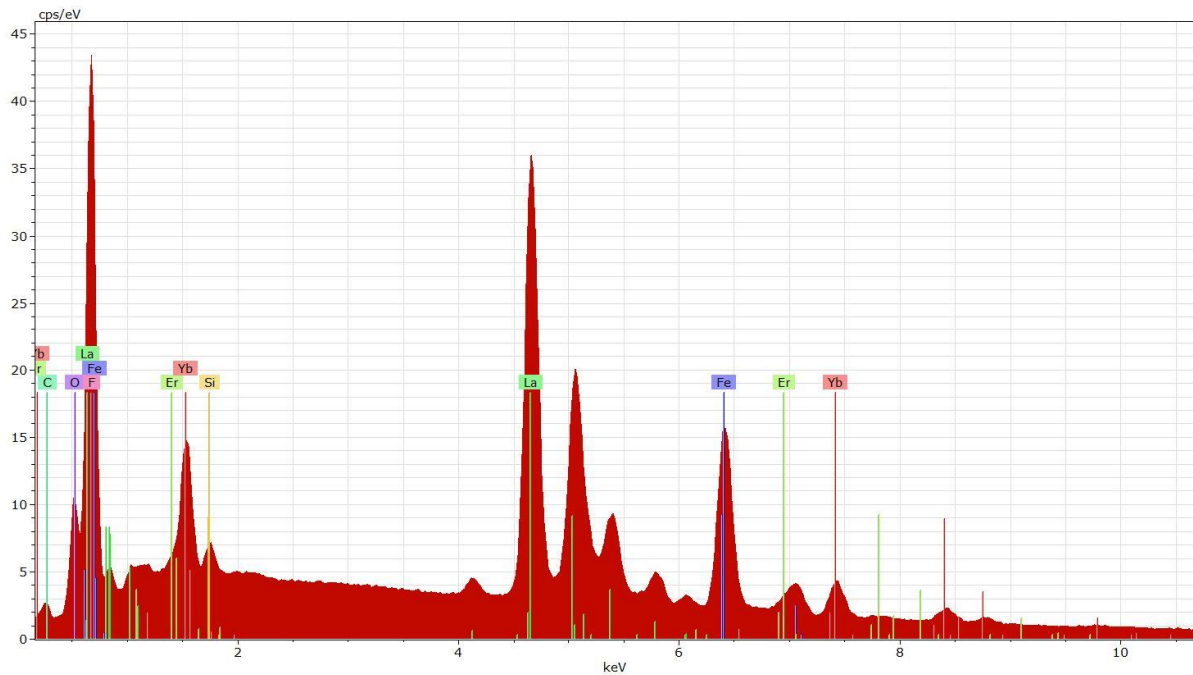


Figura B.1. Espectro de EDS obtido para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sem tratamento térmico.

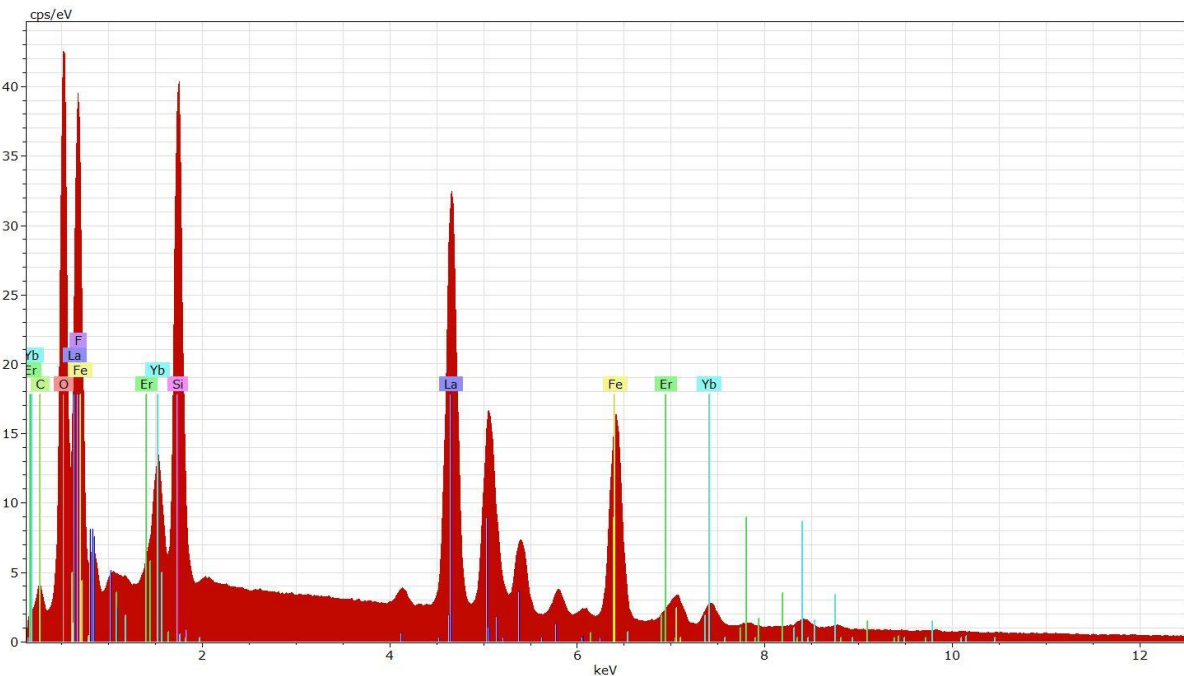


Figura B.2. Espectro de EDS obtido para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com tratamento térmico.

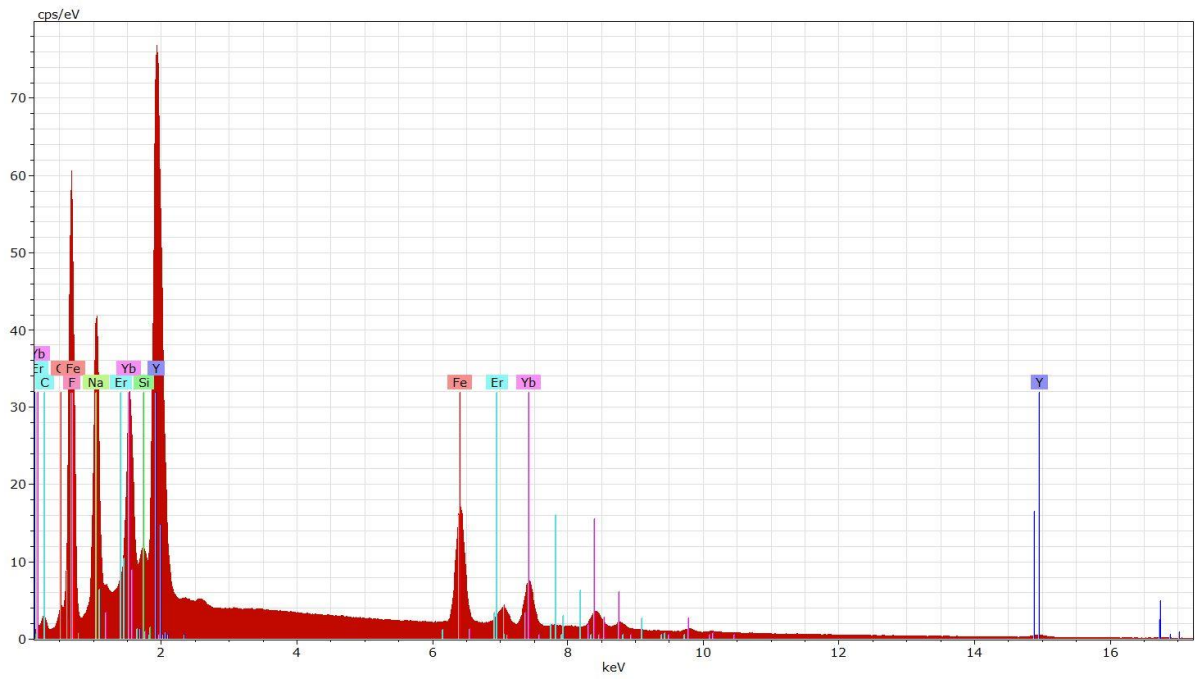


Figura B.3. Espectro de EDS obtido para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$.

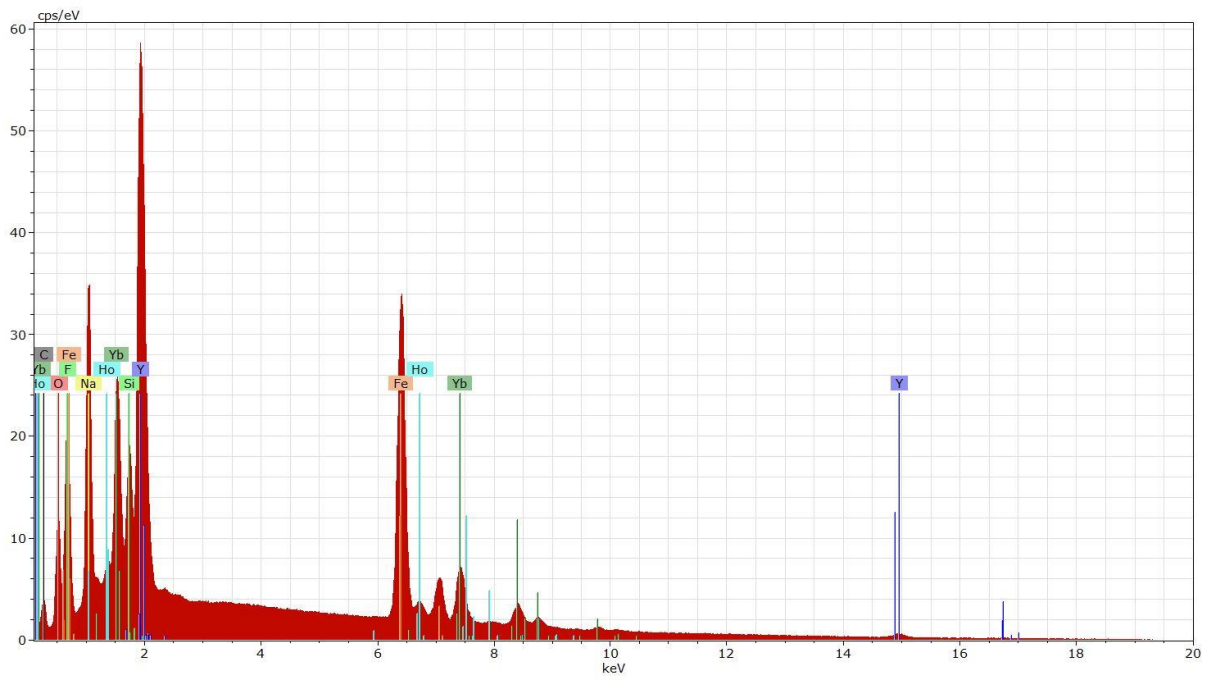


Figura B.4. Espectro de EDS obtido para o nanocomplexo $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NaYF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$.

Anexo C. Testes de Luminescência

Antes de se efetuar a análise no microscópio multifotão, que comprovou a existência do processo de *upconversion* nos nanocomplexos sintetizados neste trabalho, efetuaram-se outras análises que se mostraram ser ineficazes na caracterização dos nanocomplexos.

Em primeiro lugar recorreu-se a um espectrofotômetro modular de luminescência constituído por uma unidade *ScanSpec Fluorescence – VIS* da *ScanSci*, uma fonte de luz *DH-2000* da *Ocean Optics*, um suporte de cuvetes com duas fibras óticas da *ScanSci*, numa configuração a 90°. A fonte de luz deste equipamento mostrou não ter potência suficiente para excitar as partículas a 980 nm de modo a que ocorra o processo de *upconversion* desejado. A figura C.1 apresenta o espectro obtido para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com tratamento térmico, e como se pode verificar só se deteta um contínuo de radiação, que é maioritariamente originado pela dispersão de luz da fonte recolhida a 90°.

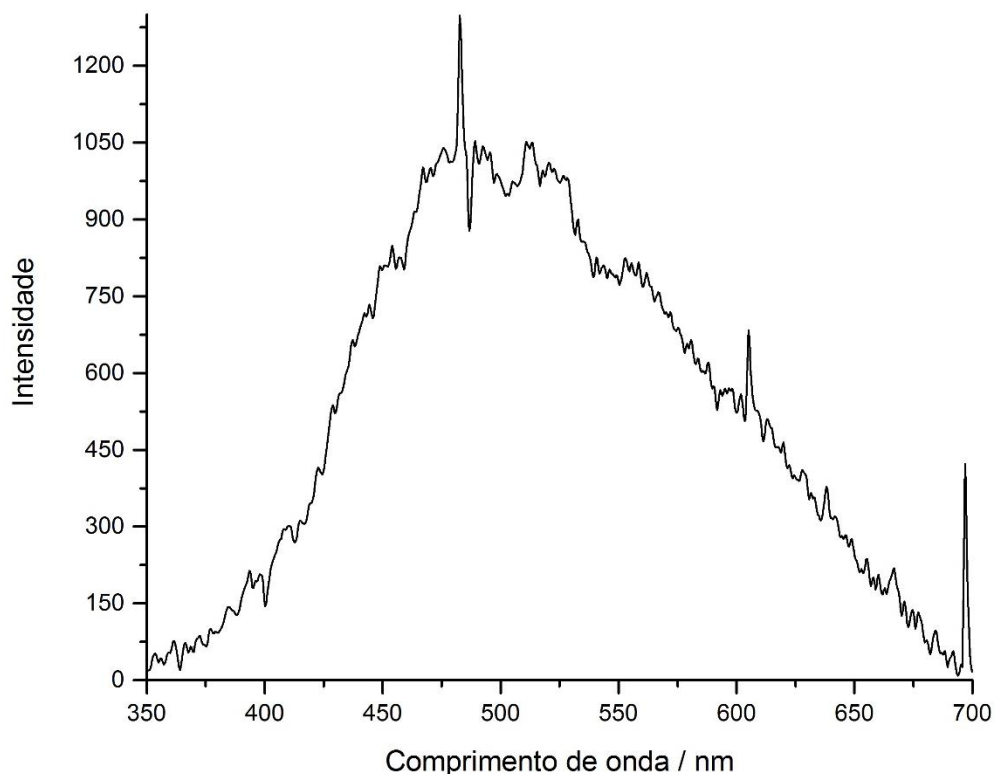


Figura C.1. Espectro obtido através do espectrofotômetro modular de luminescência para os nanocomplexos $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{LaF}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ com tratamento térmico.

De seguida recorreu-se a uma montagem experimental diferente, em que se utilizou como fonte de luz um laser, de modo a aumentar a potência de excitação. Nessa montagem, o espectro de emissão de fluorescência por *upconversion* das nanopartículas foi adquirido usando como fonte de excitação um laser de femtosegundos, modelo *Spectra-Physics Solstice-100F* (800 nm, taxa de repetição de 1 kHz), acoplado a um amplificador óptico-paramétrico *Spectra-Physics TOPAS Prime F* (ajustável no intervalo 195-22000 nm) usado para a geração da luz de excitação a 980 nm (134 mW). A emissão foi recolhida em ângulo reto, recorrendo a uma fibra óptica acoplada a um espectrómetro *Avantes Sensline (Avaspec-ULS-TEC)* com uma gama de deteção no intervalo 250-1100 nm.

Como se pode verificar na figura C.2, quando se utilizou a montagem experimental que possuía como fonte de luz um laser, obtiveram-se picos na zona do visível do espectro. É de salientar que os espectros foram obtidos utilizando o solvente como *dark*, e como tal, os picos observados não eram provenientes deste.

Numa primeira fase acreditou-se que os picos obtidos eram provenientes do processo de *upconversion* dos nanocomplexos, no entanto considerou-se improvável que os nanocomplexos possuíssem todos os mesmos picos, em especial o nanocomplexo que tinha como ião ativador o Ho^{3+} , como se estava a observar. Tendo em conta estes resultados analisaram-se as nanopartículas de óxido de ferro de modo a verificar se estes possuíam algum dos picos observados nos nanocomplexos. O espectro obtido para os SPIONs encontra-se na figura C.3 e pode ver-se que é muito semelhante aos espectros obtidos para os nanocomplexos. Este resultado pôs em causa a tese de os picos serem provenientes do processo de *upconversion* e levantou-se a hipótese de estes serem resultado da dispersão do laser.

De seguida analisou-se uma suspensão aquosa de esferas *Ludox HS-40* (sílica coloidal 40 wt%) e o resultado obtido foi muito semelhante ao obtido para os nanocomplexos e para os SPIONs, o que veio confirmar que os picos observados nos espectros eram resultado da dispersão do laser e não resultantes do processo de *upconversion*.

Não se conseguiu, portanto, obter os resultados pretendidos recorrendo a esta montagem experimental. O laser utilizado como fonte de luz a 980 nm possuía uma potência de 134 mW, sendo esta potência bastante inferior às potências reportadas na literatura (600 mW foi a potência mais baixa que se encontrou (Tiwari *et al.*, 2015)) para se obter espectros de *upconversion*. Assim, acredita-se que a potência deste laser não foi suficiente para que ocorra o processo de *upconversion*.

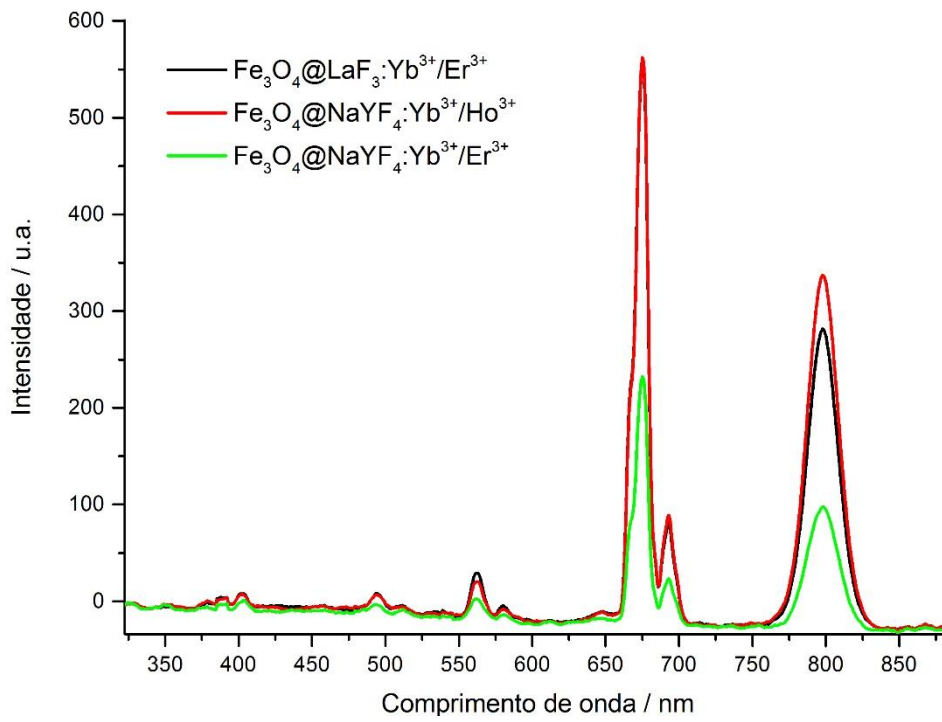


Figura C.2. Espectros de emissão obtidos para os diferentes nanocomplexos.

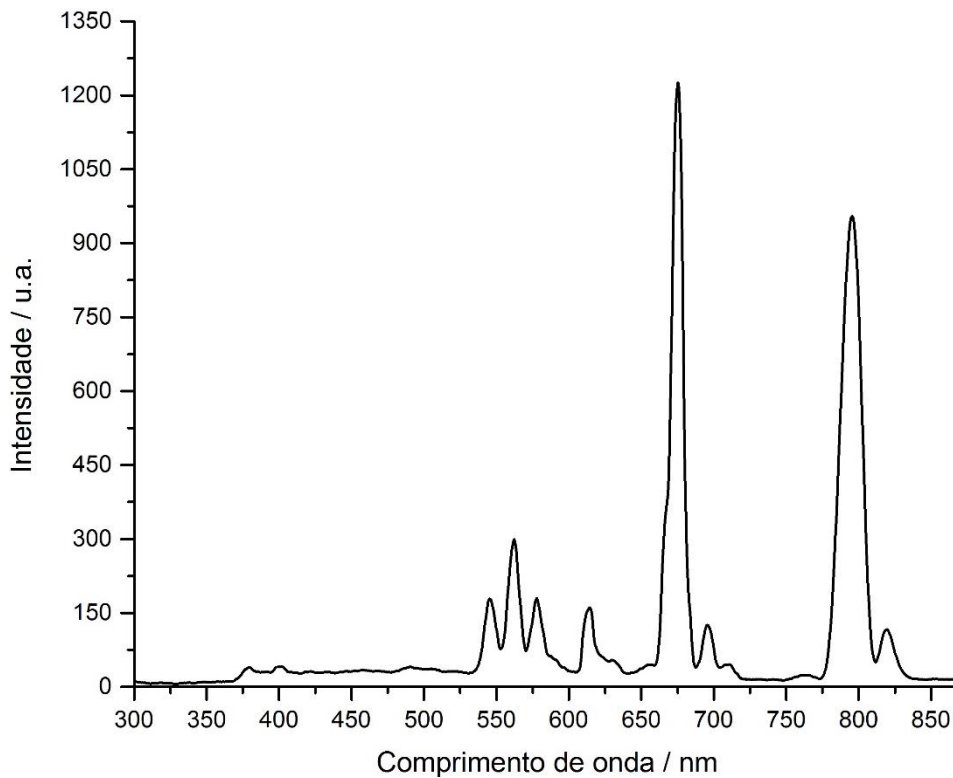


Figura C.3. Espectro de emissão dos SPIONs sintetizados por decomposição térmica.

Anexo D. Preparação dos reagentes

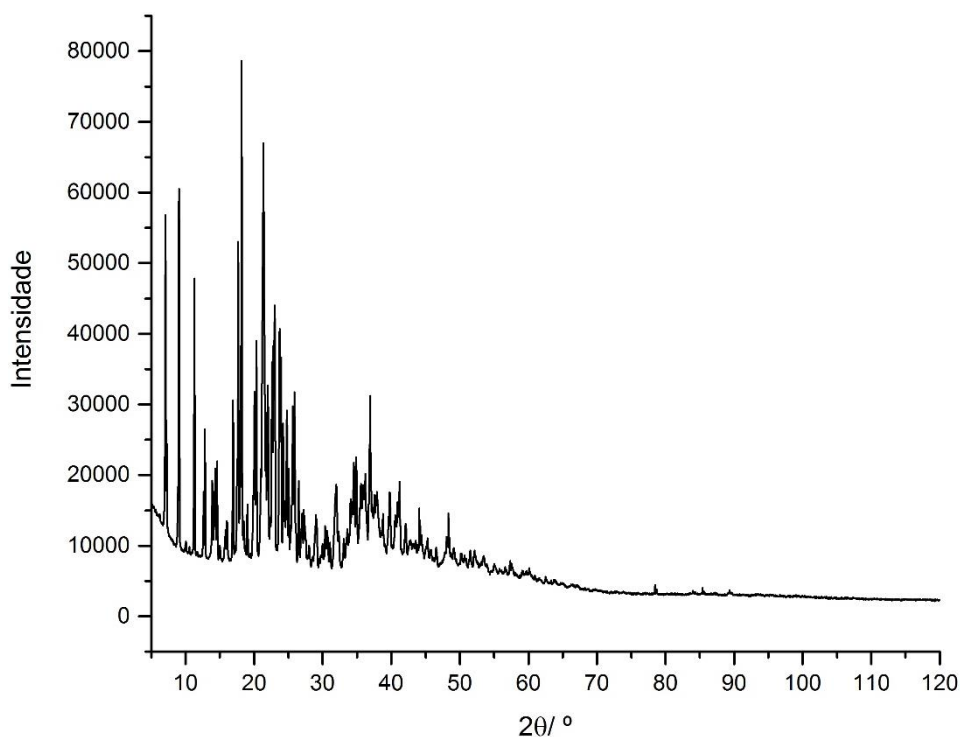


Figura D.1. Difractograma obtido para o composto $(\text{CF}_3\text{COO})\text{Na}$.

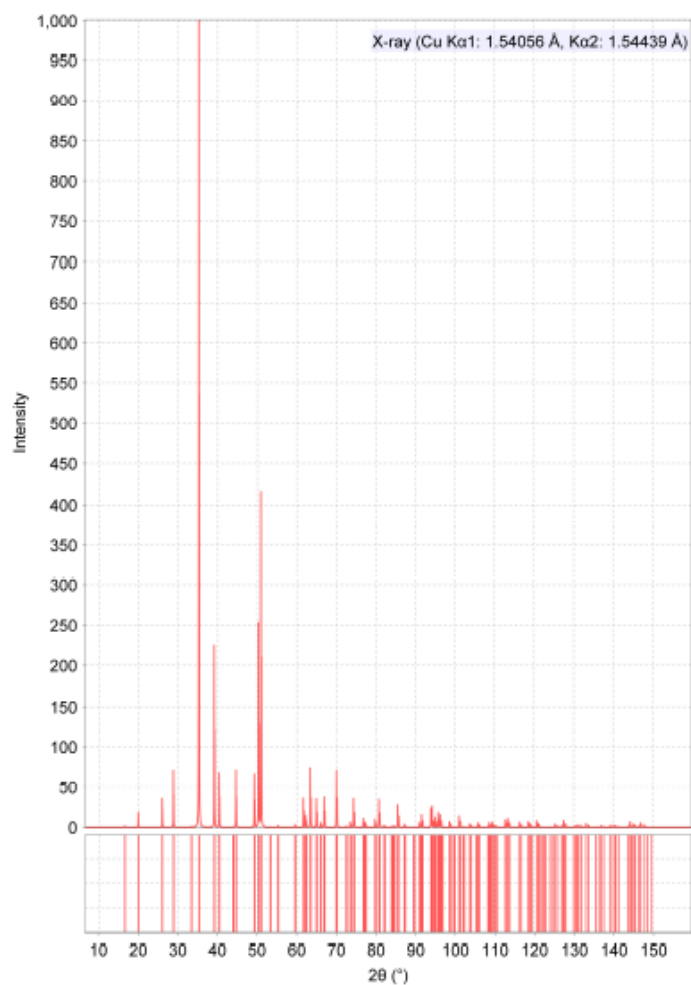


Figura D. 2. Difractograma de Na_2O_3 obtido da ficha PDF 01-074-0111.

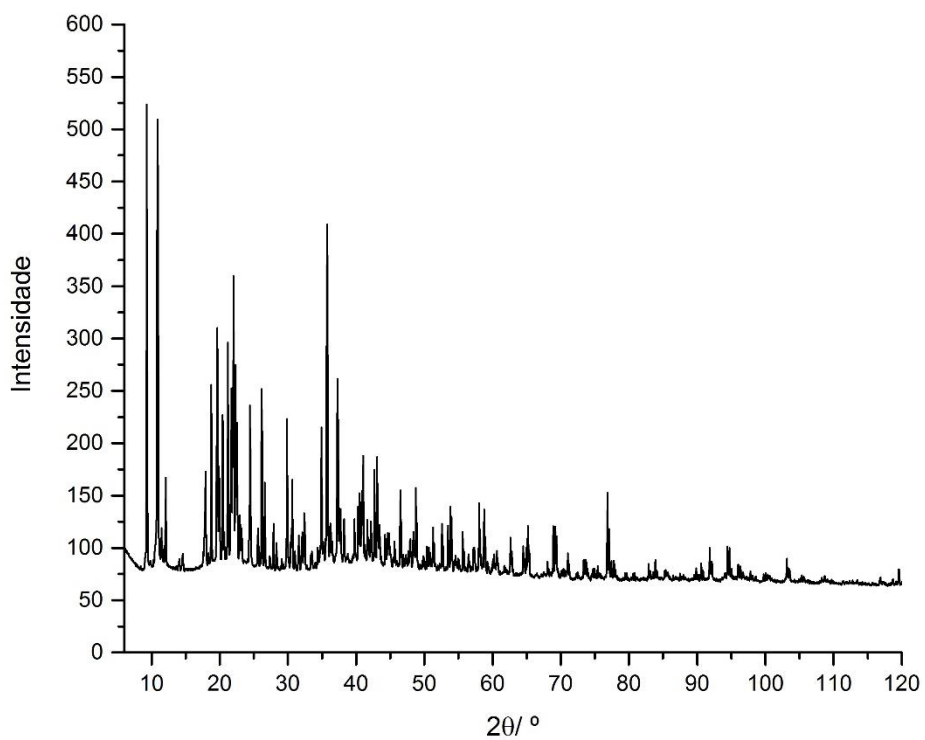


Figura D.3. Difractograma obtido para o composto $(CF_3COO)_3Y$.

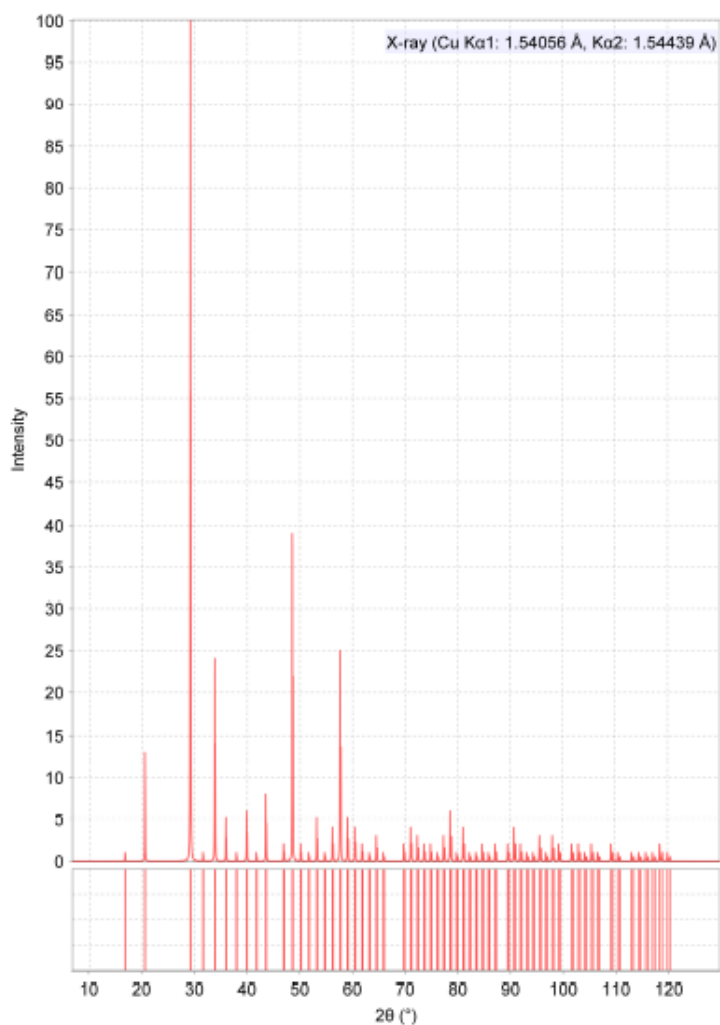


Figura D.4. Difractograma de Y_2O_3 obtido da ficha PDF 00-041-1105.

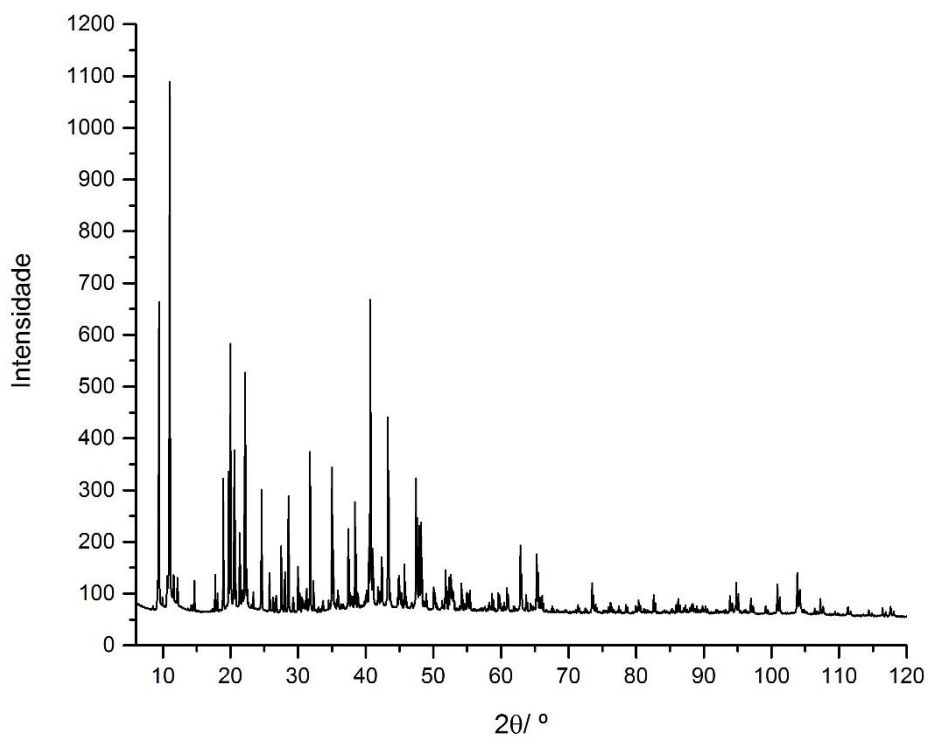


Figura D.5. Difractograma obtido para o composto $(CF_3COO)_3Yb$.

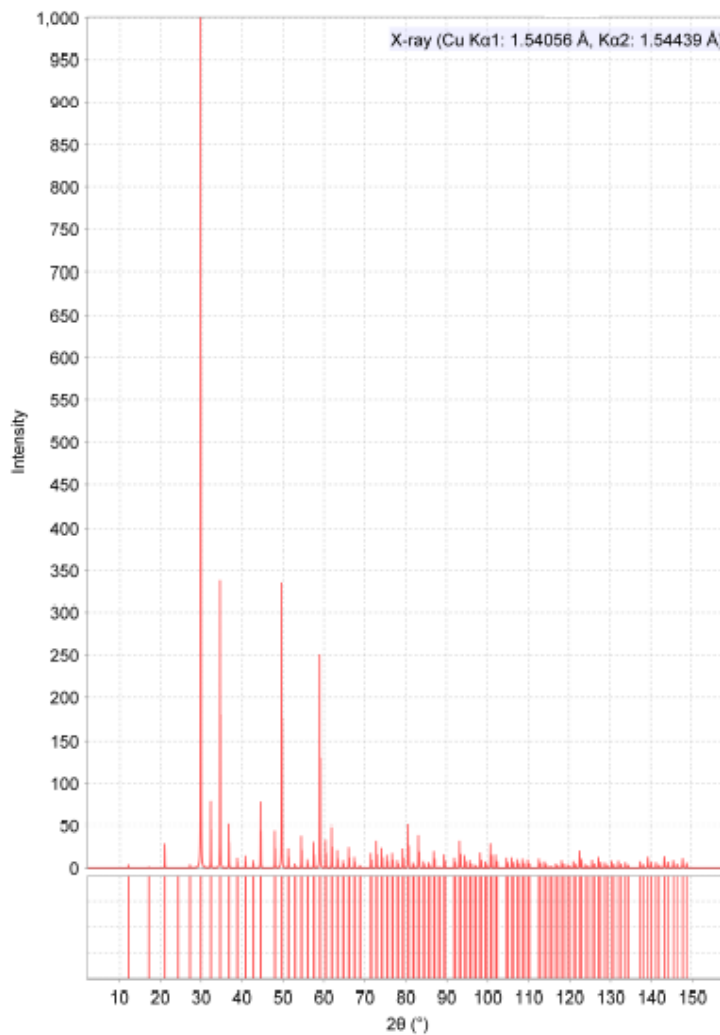


Figura D.6. Difractograma de Yb_2O_3 obtido da ficha PDF 04-015-0573.

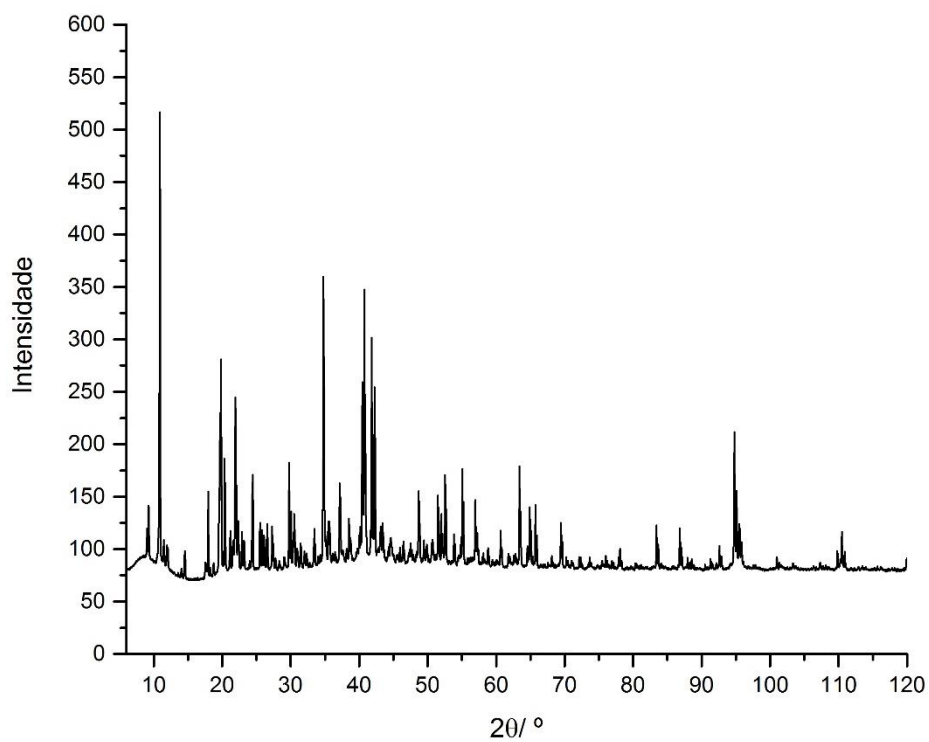


Figura D.7. Diffractograma obtido para o composto $(CF_3COO)_3Er$.

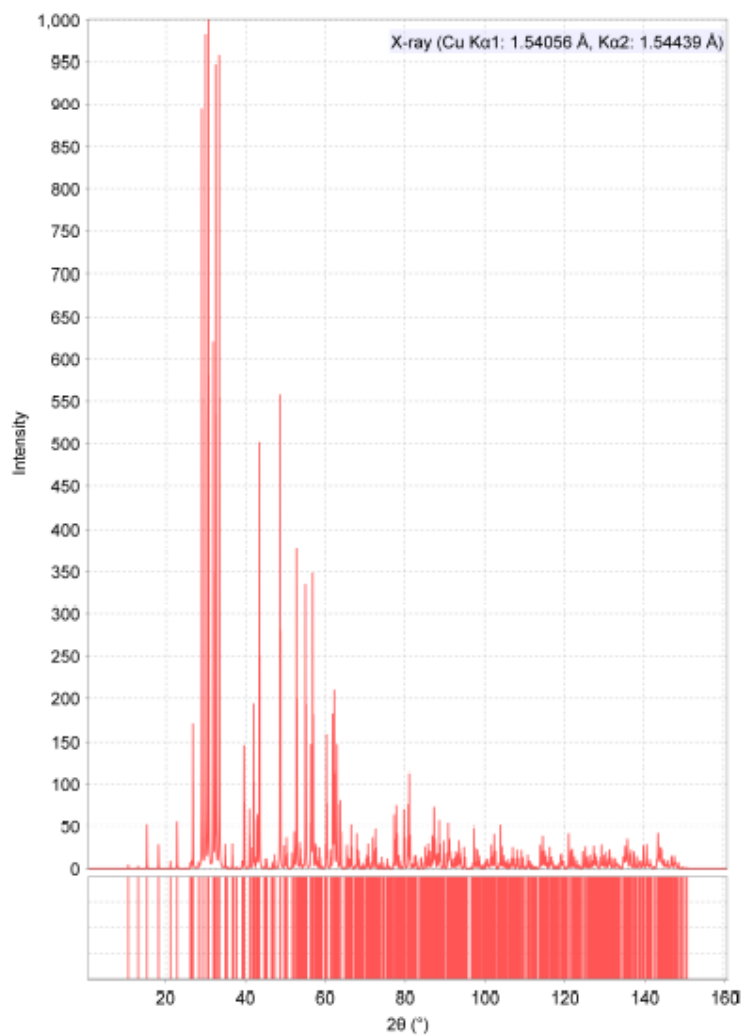


Figura D. 8. Diffractograma de Er_2O_3 obtido da ficha PDF 04-016-5846.

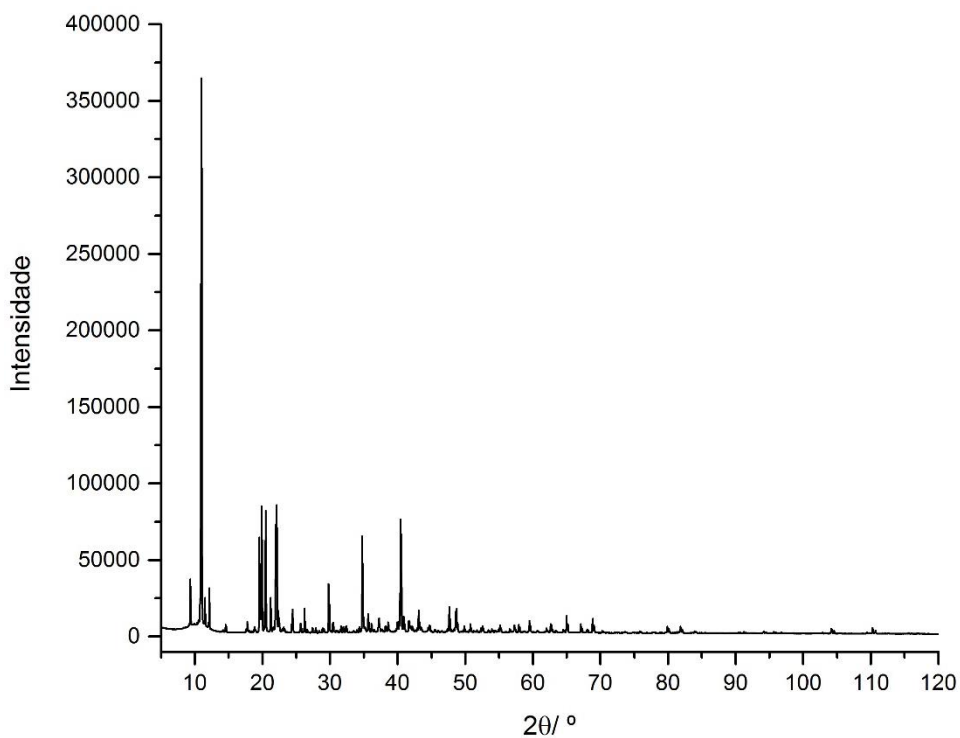


Figura D.9. Difractograma obtido para o composto $(CF_3COO)_3Ho$.

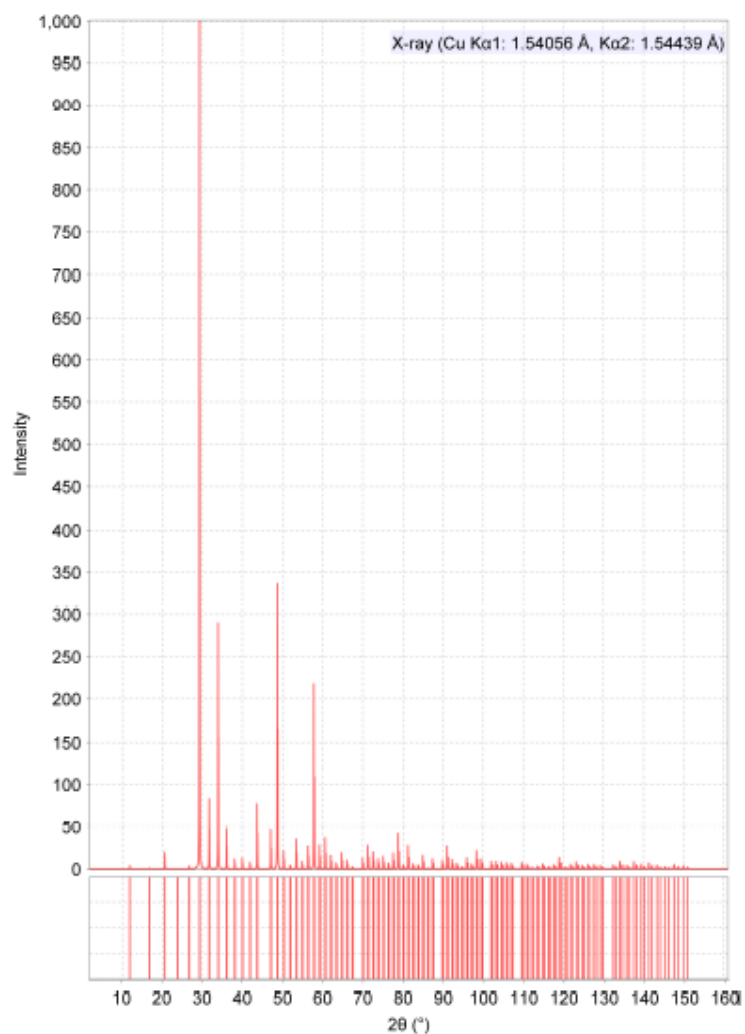


Figura D.10. Difractograma de $H_2O_2O_3$ obtido da ficha PDF 04-019-6324.