



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

FLÁVIO JOSÉ DE ABREU MOURA

**NOVOS NANOCOMPÓSITOS DE AEROGEL DE SÍLICA COM ÓXIDOS DE  
LANTANÍDEOS PARA A EMISSÃO DE LUZ BRANCA INTENSA POR  
CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA**

Recife

2023

FLÁVIO JOSÉ DE ABREU MOURA

**NOVOS NANOCOMPÓSITOS DE AEROGEL DE SÍLICA COM ÓXIDOS DE  
LANTANÍDEOS PARA A EMISSÃO DE LUZ BRANCA INTENSA POR  
CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

**Área de concentração:** Materiais não metálicos

**Orientador:** Ricardo Luiz Longo

**Coorientador:** Severino Alves Junior

**Orientador externo:** Leonis Lourenço da Luz

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

M929n Moura, Flávio José de Abreu  
Novos nanocompósitos de aerogel de sílica com óxidos de lantanídeos para a emissão de luz branca intensa por conversão ascendente de energia / Flávio José de Abreu Moura. – 2023.  
93 f.: il., fig., tab.

Orientador: Ricardo Luiz Longo.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2023.  
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Óxidos de lantanídeos. 3. Luz branca. I. Longo, Ricardo Luiz (orientador). II. Título.

620.19                      CDD (23. ed.)                      UFPE- CCEN 2023 - 58

FLÁVIO JOSÉ DE ABREU MOURA

**NOVOS NANOCOMPÓSITOS DE AEROGEL DE SÍLICA COM ÓXIDOS DE  
LANTANÍDEOS PARA A EMISSÃO DE LUZ BRANCA INTENSA POR  
CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 10/03/2023

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Leonis Lourenço da Luz (Orientador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Luís António Ferreira Martins Dias Carlos (Examinador Externo)  
Universidade de Aveiro

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Oscar Manoel Loureiro Malta (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

*Dedico o presente trabalho a Deus pelo dom da vida, aos meus pais, Sílvia e José (Ivo), ao meu irmão Fábio, a todos os meus familiares em nome da minha avó Maria Paula, que sempre estiveram ao meu lado e sempre me incentivaram na realização dos meus sonhos. Dedico também, a todos os meus amigos e aqueles que me apoiaram de forma direta e indireta.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por sempre iluminar os meus caminhos, pelas bênçãos e oportunidades que me tem dado. Em segundo, agradeço aos meus pais Sílvia Maria e José dos Santos (Ivo) pela minha educação, paciência, compreensão, pela força que eles sempre me deram e o apoio nos momentos mais difíceis. Ao meu irmão Fábio que sempre esteve ao meu lado me apoiando. A minha querida avó Maria e minha madrinha Sônia que sempre me ajudaram da melhor maneira possível. A minha namorada Sabrina que sempre me apoiou e me amparou nos momentos de angústia.

Ao meu orientador Professor Dr. Ricardo Luiz Longo pela simplicidade, simpatia, orientações, projetos, profissionalismo, oportunidades, colaboração no trabalho e conhecimento repassado tanto na pesquisa quanto na disciplina de Inorgânica Avançada.

Agradeço também ao meu coorientador Prof. Severino Júnior pela oportunidade de desenvolver pesquisa no laboratório do BSTR, pelos bons momentos e aprendizado adquirido nesse período.

Não poderia esquecer do meu orientador Externo, Professor Dr. Leonis que me guiou em todos os momentos da pesquisa, seja na bancada do laboratório, no manuseio dos equipamentos, na construção dos gráficos e escrita da dissertação.

Agradeço ao Professor Dr. Etelino de Melo pelos conselhos, orientações, projetos, profissionalismo, amizade e que vem me acompanhando desde a graduação. Aos colegas, amigos e orientandos do Grupo de Estudo Pesquisa em Inorgânica e Nanotecnologia (GEPEIN-IFPE).

Aos meus colegas e amigos de *Química* do IFPE-Vitória, que estiveram me apoiando até o presente momento: Wilson e Damião pela vivência, companheirismo e conselhos.

Aos colegas e amigos do mestrado da UFPE, Maria, Marcela Sampaio, Marcela Melo, Julie e Vinícius sem eles toda essa caminhada teria sido muito mais difícil.

À FACEPE pelo financiamento à pesquisa e pela bolsa de pós-graduação (IBPG-1079-3.03/20).

É com grande estima que agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e a todos que torcem pelo meu sucesso.

A todos o meu sincero, muito obrigado!

## RESUMO

Diversos estudos com óxidos de lantanídeos têm sido realizados visando o desenvolvimento de materiais capazes de realizar eficientemente *upconversion* ou conversão ascendente de energia pelas suas inúmeras possibilidades de aplicações no ramo da energia fotovoltaica. Esses materiais eficientes serão capazes de aproveitar a grande parte do espectro solar (infravermelho) que é perdido em placas fotovoltaicas convencionais e convertê-lo em luz visível, aumentando a eficiência dessas placas. Assim sendo, o presente trabalho, visou investigar a influência de uma matriz isolante térmica recoberta pelos óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  exposta a um laser no infravermelho próximo (NIR) em processos de *upconversion*. Os óxidos e nanocompósitos de sílica,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , foram sintetizados via método Pechini. Esses materiais exibem uma forte absorção do visível ao NIR, atingindo altas temperaturas sob excitação em 980 nm, com densidades de potência entre 0,5 e 4,5  $\text{W cm}^{-2}$ , e emitindo luz branca intensa por radiação térmica (ou de corpo negro). As temperaturas de estado-estacionário, estimadas pela distribuição de corpo-negro (Planck), chegaram a ser superiores a 2000 K para os híbridos de  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  sob baixas pressões. Observou-se ainda que para os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$ , a concentração dos óxidos não influenciou nas intensidades de emissão, em contraste com os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , para os quais a concentração afetou diretamente o aumento da intensidade de emissão para uma mesma densidade de potência de excitação. De modo geral, o aumento da potência de excitação resulta no aumento da temperatura local e conseqüentemente na intensidade de emissão de banda larga, atribuída à emissão de corpo negro. Para híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  em determinadas condições, observou-se a formação de micro esferas sob irradiação em 980 nm, que poderia levar a um novo procedimento sintético de óxido de itérbio. Esforços adicionais ainda serão necessários para desenvolver estes novos materiais em aplicações termofotovoltaicas eficientes. Porém, mostrou-se que a incorporação de materiais isolantes térmicos e com elevada estabilidade química ainda mantém viável o processo de emissão térmica intensa fotoinduzida.

**Palavras-chave:** *upconversion*; óxidos de lantanídeos; híbridos; emissão térmica; luz branca.

## ABSTRACT

Several studies with lanthanide oxides have been attempting to develop materials for efficient energy upconversion, due to its innumerable possibilities of applications in the field of photovoltaic energy. These efficient materials will be able to take advantage of a large part of the solar spectrum (infrared) that is lost in conventional photovoltaic panels and convert it into visible light, increasing the efficiency of these panels. Thus, the present work aimed at investigating the influence of a thermal insulating matrix coated with  $\text{PrO}_2$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  oxides exposed to a near-infrared (NIR) laser in upconversion processes. The oxides and nanocomposites with silica,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  and  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , were synthesized via Pechini method. These materials exhibit intense absorption from the visible to NIR, resulting in high temperatures upon excitation at 980 nm with power densities ranging from 0,5 to 4,5  $\text{W cm}^{-2}$  and emitting very bright white light by thermal irradiation. The steady-state temperatures were estimated by the blackbody (Planck) distribution, which were higher than 2000 K for the  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  hybrids under low pressures. It was also observed that for the  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  hybrids, the concentration of oxides did not affect the emission intensities, in contrast to the  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  hybrids for which the concentration increase directly affects the rise of the emission intensity for the same excitation power density. In general, the increase in excitation power results in an increase in local temperature and, consequently, the brightness of the broadband emission intensity, ascribed to blackbody emission. For the  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  hybrids, it was observed the formation of micro spheres under irradiation at 980 nm, which could lead to a new synthetic approach to ytterbium oxides. Additional efforts are needed to develop these new materials into efficient thermophotovoltaic applications. However, it was shown that the incorporation of thermal insulating materials with high chemical stability still make viable the process of photoinduced thermal bright emissions.

**Keywords:** upconversion; lanthanide oxides; hybrids; thermal emission; white light.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura cristalina dos metais de terras raras.....	24
Figura 2 -	Estrutura Fm3m do PrO <sub>2</sub> do tipo fluorita de cálcio (CaF <sub>2</sub> ) cúbica de face centrada.....	28
Figura 3 -	Espectro eletromagnético com destaque na faixa de radiação térmica.....	30
Figura 4 -	Diferentes cores de emissão térmica a depender da temperatura.....	31
Figura 5 -	Espectro de emissão solar.....	32
Figura 6 -	Espectro de emissão de corpo negro para as temperaturas de 5000, 5500 e 5800 K.....	33
Figura 7 -	Representação esquemática simples do processo de conversão ascendente de energia em que o sensibilizador absorve dois fótons e transfere energia, de forma não-radiativa, ao ativador (representada pelas setas verdes), que emite um fóton com maior energia, auxiliado pelo estado transitório.....	36
Figura 8 -	Principais mecanismos de UC e etapas GSA, ESA, ETU e EMU. GSA = absorção a partir do estado fundamental, ESA = absorção a partir do estado excitado, ETU = transferência de energia não-radiativa, EMU = migração de energia via estado populado por conversão ascendente.....	37
Figura 9 -	Esquema da síntese do nitrato de praseodímio Pr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	42
Figura 10 -	Esquema da síntese das soluções precursoras dos óxidos de lantanídeos.....	43
Figura 11 -	Esquema da síntese do xerogel.....	44
Figura 12 -	Esquema da síntese dos nanocompósitos.....	44
Figura 13 -	a) Esquema de posicionamento do laser e receptor nas medidas em pressão ambiente, b) imagem real do posicionamento do laser e receptor.....	45
Figura 14 -	a) Esquema de posicionamento do laser e receptor nas medidas em baixas pressões. b) Imagem real do tubo com amostras em baixas pressões de SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) dentro.....	46
Figura 15 -	Fotografias dos nanocompósitos sintetizados. a) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1), b) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2), c) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e d) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	50
Figura 16 -	Curva de TGA da decomposição térmica do material de SiO <sub>2</sub> após a segunda calcinação.....	51
Figura 17 -	Espectros de infravermelho para os materiais sintetizados.....	52
Figura 18 -	Resultado da análise das difrações de raios-X de pó das amostras: a) SiO <sub>2</sub> , b) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1), c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2), d) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e e) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2). ..	54

Figura 19 –	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de SiO <sub>2</sub> com ampliações correspondentes às escalas: a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 2 μm, e) 1 μm, f) 500 nm.....	56
Figura 20 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 2 μm, e) 1 μm, f) 500 nm.....	57
Figura 21 -	Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1).....	58
Figura 22 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 2 μm, e) 1 μm, f) 500 nm.....	59
Figura 23 -	Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2).....	60
Figura 24 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 2 μm, e) 1 μm, f) 500 nm.....	61
Figura 25 -	Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1).....	62
Figura 26 -	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50 μm, b) 10 μm, c) 5 μm, d) 2 μm, e) 1 μm, f) 500 nm.....	63
Figura 27 -	Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	64
Figura 28 -	Espectros de absorção para amostras de a) SiO <sub>2</sub> ; b) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1), SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2), SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	66
Figura 29 -	Gráficos de Tauc para a determinação das energias de gap, E <sub>g</sub> , para amostras a) SiO <sub>2</sub> , b) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1), c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2), d) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e e) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	68
Figura 30 -	Emissões de luz branca das amostras sob excitação em 980 nm: a) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,5 cm e b) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) 0,2 cm.....	70
Figura 31 -	Esquema da geometria para a determinação do valor do raio da área iluminada.....	71
Figura 32 -	Espectros de emissão sob excitação em 980 nm, na pressão ambiente: a) PrO <sub>2</sub> 0,5 cm, b) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,5 cm, c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,2 cm, d) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) 0,5 cm, e) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) 0,2 cm. As linhas vermelhas são os ajustes dos dados espectrais à fórmula de Planck.....	72
Figura 33 -	Espectros de emissão sob excitação em 980 nm, em pressão ambiente, com diferentes densidades de potência e distância de 0,2cm da ponta da	

	fibra óptica à superfície da amostra: a) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e c) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	75
Figura 34 -	Temperaturas ajustadas a partir dos dados espectrais em função de densidade de potência da fonte de excitação para as amostras a) PrO <sub>2</sub> , b) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 cm, c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,5 cm, d) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,2 cm.....	76
Figura 35 -	Gráficos log da intensidade integrada da emissão de luz branca versus o log da densidade de potência para as amostras: a) PrO <sub>2</sub> 0,5 cm, b) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 cm, c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,5 cm, d) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1) 0,2 cm, e) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) 0,5 cm, f) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) 0,2 cm, g) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) 0,2 cm e h) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) 0,2 cm.....	79
Figura 36 -	Evolução temporal da emissão em 790 nm sob excitação em 980 nm com distância 0,5 cm entre a ponta da fibra óptica e a superfície, na pressão ambiente, para as amostras: a) PrO <sub>2</sub> , b) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1), d) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2), e) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) e f) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	81
Figura 37 -	a) Esferas formadas durante a excitação de amostras SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) ou SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) ao ar, com laser de 980 nm a 0,2 cm da superfície da amostra e densidade de potência de saturação. b) Tamanho das esferas.....	83
Figura 38 -	Emissões intensas em baixas pressões do a) PrO <sub>2</sub> (1×10 <sup>-3</sup> mbar), b) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) (1×10 <sup>-1</sup> mbar), c) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2×10 <sup>-2</sup> mbar) d) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) (2×10 <sup>-2</sup> mbar).....	84
Figura 39 -	Monitoramento de emissão em 700 nm e 600 nm sob excitação em 980 nm com a diminuição da pressão para as amostras: a) PrO <sub>2</sub> , b) Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2) e d) SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2).....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Terras-Raras (TR) e algumas aplicações industriais. ....	25
Tabela 2 -	Configurações eletrônicas dos lantanídeos e seus íons comuns. ....	26
Tabela 3 -	Lista de reagentes utilizados e suas respectivas procedências. ....	41
Tabela 4 -	Variação do tamanho médio das amostras. ....	55
Tabela 5 -	Valores das energias de gap da matriz $\text{SiO}_2$ e dos híbridos sintetizados. ....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE	Afinidade Eletrônica
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
dQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Reflectância Difusa
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
EI	Energia de ionização
EMU	Conversão Ascendente por Migração de Energia
ESA	Absorção de Estado Excitado
ET	Transferência de Energia
ETU	Conversão Ascendente por Transferência de Energia
FTIR	Espectroscopia de Fotoluminescência e Espectroscopia Infravermelho
GSA	Absorção a Partir do Estado Fundamental
HMDS	Hexametildisilozano
HMDSO	Hexametildisiloxano
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LMCT	Estado de Transferência de Carga Ligante-Metal
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
MLCT	Estado de Transferência de Carga Metal-Ligante
NA	Número de Abertura
NIR	Infravermelho Próximo
NPs	Nanopartículas
QD	Pontos Quânticos
RT	Radiação Térmica
T	Temperatura
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica

TM	Metais de Transição
TMCs	Trimetilclorosilano
TR	Terras Raras
UC	Conversão Ascendente de Energia
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV-Vis	Ultravioleta Visível
WL	Luz Branca

## LISTA DE SIMBOLOS

$\lambda$	Comprimento de Onda
$\nu$	Frequência
$c$	Velocidade da Luz
$E_g$	Energia do Gap
$E_b$	Potência Emissiva
$U_E$	Densidade Espectral
$\Delta E_{el}$	Varição das Interações Eletrostáticas
$^{\circ}\text{C}$	Símbolo da Temperatura Celsius
$h$	Constante de Planck
$d$	Distância
$r$	Raio
$\sigma$	Constante de Stefan Boltzmann
Ln	Lantanídeos
$I_{UC}$	Intensidade Integrada de Emissão
K	Símbolo da Temperatura Termodinâmica kelvin
$k_B$	Constante de Boltzmann
$P_D$	Densidade de Potência
pH	Negativo do Logaritmo da Atividade do Cátion Hidrogênio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>1.1</b>	<b>Objetivos</b> .....	<b>18</b>
1.1.1	Objetivo Geral .....	18
1.1.2	Objetivos Específicos .....	19
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Aerogel e Xerogel de Sílica</b> .....	<b>20</b>
2.1.1	Síntese geral dos aerogéis e xerogéis .....	21
<b>2.2</b>	<b>Terras-Raras</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3</b>	<b>Dióxido de Praseodímio (PrO<sub>2</sub>)</b> .....	<b>27</b>
<b>2.4</b>	<b>Trióxido de Itérbio (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> .....	<b>29</b>
<b>2.5</b>	<b>Radiação Térmica ou de Corpo Negro</b> .....	<b>29</b>
<b>2.6</b>	<b>Radiação de Corpo Negro</b> .....	<b>32</b>
<b>2.7</b>	<b>Conversão Ascendente de Energia ou <i>Upconversion</i> (UC)</b> .....	<b>35</b>
2.7.1	Mecanismos de Conversão Ascendente de Energia ou <i>Upconversion</i> (UC) Convencional .....	36
2.7.2	Emissão de luz branca induzida por laser no infravermelho próximo .....	38
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>41</b>
<b>3.1</b>	<b>Síntese do Pr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> .....	<b>41</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese de nanopartículas de PrO<sub>2</sub> e Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>42</b>
<b>3.3</b>	<b>Síntese dos híbridos SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> .....	<b>43</b>
<b>3.4</b>	<b>Arranjo experimental utilizado para as medidas de <i>upconversion</i></b> .....	<b>45</b>
3.4.1	Medidas em pressão atmosférica .....	45
3.4.2	Medidas em baixa pressão .....	46
<b>3.5</b>	<b>Caracterizações</b> .....	<b>47</b>
3.5.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	47
3.5.2	Difração de raios-X (DRX) de pó.....	47
3.5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão em energia (EDS) .....	48
3.5.4	Espectroscopia reflectância difusa.....	48
3.5.5	Espectroscopia de fotoluminescência .....	48
3.5.6	Espectroscopia infravermelho (FTIR) .....	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>4.1</b>	<b>Análise Estrutural</b> .....	<b>50</b>

<b>4.2</b>	<b>Análise Morfológica.....</b>	<b>55</b>
<b>4.3</b>	<b>Propriedades Ópticas .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>Radiação térmica induzida pela absorção em 980 nm .....</b>	<b>69</b>
<b>4.5</b>	<b>Avaliação Cinética do Aumento de Temperatura .....</b>	<b>80</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>86</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>88</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A comunidade científica vem demonstrando cada vez mais o interesse no desenvolvimento das energias renováveis e apostam suas fichas na tecnologia fotovoltaica. Durante milhares de anos, a iluminação artificial dependia da combustão de produtos químicos até a invenção das lâmpadas incandescentes por Edison em 1879, sendo considerada a primeira geração de iluminação artificial (WU et al., 2020). O grande desafio dos cientistas tem sido desenvolver conversores de energia à base de radiação solar mais eficientes. Tal dificuldade está atrelada a dificuldade de obtenção de materiais capazes de absorver no Infravermelho que é o comprimento de onda mais abundante do espectro solar e de converter em geração de luz branca (WL) visível (FILHO et al., 2019).

Uma alternativa para o desenvolvimento dessa energia limpa tem sido a utilização de materiais nanoestruturados de Terras Raras (TR), metais de transição (TM), pontos quânticos (QD) e soluções de corantes orgânicos sob irradiação por laser no infravermelho (980) contínuo, emergindo para sistemas já conhecidos. Estudos recentes mostram que a eficiência quântica dessas emissões de luz branca estimulada por laser infravermelho é frequentemente interpretada em termos de incandescência, na qual o espectro pode ser descrito pela lei de Planck sob irradiação do copo negro (DORNSIEPEN, et al., 2019; RESEMANN, et al., 2018; WANG, et al., 2014).

De modo geral, existem duas maneiras pelas quais os materiais podem emitir luz. Uma delas é por aquecimento, chamado de incandescência ou emissão térmica, tratando-se de processo que ocorre em altas temperaturas, capaz de emitir no visível. O segundo modo é a luminescência, que não necessita de altas temperaturas podendo emitir quando submetidas a estímulos como luz e reação química (FILHO et al., 2019; AZEVEDO, 2022).

Em um processo típico de emissão Upconversion (UC) envolvendo absorção de  $n$ -fótons, a intensidade de emissão integrada de uma dada banda,  $I_{UC}$ , é proporcional à  $P_D$  elevada a um expoente  $n$ , isto é,  $I_{UC} \propto P_D^n$ , o que implica que a eficiência aumenta monotonamente com a potência de excitação. No entanto, em alta densidade de excitação, essa relação não se mantém mais à medida que os materiais UC tornam-se saturados e, às vezes, os espectros podem ser fortemente ampliados, resultando em forte emissão de luz branca (WU, 2018.; STEFANSKI, 2017). Estudos promissores mostram um mecanismo

diferente para o processo anti-Stokes. A absorção por centros metálicos, resultam em intensos de excitação em um rápido aumento da temperatura da amostra, o que, naturalmente, leva à radiação de corpo negro acionada por laser. Desse modo, atribui-se as intensidades das emissões de luz branca às temperaturas atingidas pelos materiais (WU, 2018).

A geração de luz branca em nanopartículas (NPs) com emissão induzida por laser infravermelho (980 nm) não depende exclusivamente de sua composição ou estrutura. Resulta da interação de fenômenos ópticos e térmicos quando a radiação incidente interage com a amostra. A eficiência de emissão desses materiais depende de vários parâmetros como intensidade de excitação, distribuição de tamanho de partícula, poros, cavidades, condutividade térmica, presença ou ausência de impurezas (WANG et al., 2014; WU, 2020; PÉREZ-GRANDE et al., 2012; FILHO et al., 2019). Entretanto, tem-se alguns contratempos diante da vasta gama de materiais existentes, tais como os métodos de síntese, baixa eficiência de conversão de energia e altas temperaturas de obtenção destes materiais. Diante disso, necessita-se de novos estudos, caracterização e elucidação dos mecanismos de transferência de energia geradoras destes processos nos materiais com propriedades incandescentes, bem como analisar as possíveis aplicação em diversas áreas da ciência e tecnologia.

Este trabalho destinou-se ao estudo e a análise de propriedades espectroscópicas e processos de síntese, para geração de emissões fotoinduzidas por laser infravermelho (980 nm) incididas sobre nanocompósitos de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como matriz, recoberto por óxidos de lantanídeos ( $\text{Pr}^{+4}$  e  $\text{Yb}^{+3}$ ). Investigou-se também, a influência na capacidade de emissão térmica incandescente (corpo negro) induzida por laser a partir da incorporação do óxido de silício como isolante térmico aos óxidos de TR ( $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) nos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  com o intuito de desenvolver novos materiais capazes de converter eficientemente fótons de baixa energia em fótons de alta energia com potenciais aplicações em tecnologias fotovoltaicas.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Investigar a influência da matriz isolante térmica do óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) na emissão de luz branca, induzida por laser na região do infravermelho próximo, pelos óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  nos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar xerogel de sílica ( $\text{SiO}_2$ );
- Sintetizar e caracterizar os óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ;
- Sintetizar e caracterizar híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ ;
- Investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais sintetizados sob excitação com laser contínuo em 980 nm;
- Investigar a natureza da emissão de luz branca brilhante induzida por laser contínuo em 980 nm;
- Investigar os processos de conversão ascendente de energia nos materiais sintetizados e determinar possíveis mecanismos geradores da emissão de luz branca;
- Estimar as temperaturas atingidas pelos materiais, durante a irradiação com laser em 980 nm, por meio do ajuste do espectro de emissão com a equação da radiação de corpo negro;
- Avaliar a influência da matriz isolante térmica do xerogel de sílica na emissão de luz branca dos óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Aerogel e Xerogel de Sílica

Os aerogéis e xerogéis são materiais sólidos, altamente porosos (em torno de 90% de volume vazio), em que os tamanhos de seus poros variam de 10 a 100 nm de diâmetro. Esse material tem uma alta área de superfície interna por unidade de massa que, combinado ao tamanho nanométrico dos poros, torna o material de baixa densidade e altamente isolante térmico, com condutividade térmica menor do que o ar parado (CARRAHER, 2005; SCHULTZ; JENSEN; KRISTIANSEN, 2005; ABDUL KHALLIL, 2022.).

Devido à suas estruturas porosas características, elevadas áreas superficiais, propriedades isolantes e baixas densidades, os aerogéis e xerogéis de sílica apresentam diversas aplicações como: isolantes em forma de mantas, granulado ou pós nas indústrias de construção e vestuário, catalisadores, absorventes para diferentes meios orgânicos, aeronáutica e astronáutica (GAO et al., 2014; LIU et al., 2009; ŚLOSARCZYK, 2017; ABDUL KHALLIL, 2022).

Apesar dessas vantagens e das várias propriedades atrativas desses materiais, comumente, eles tendem a adsorver a umidade atmosférica que pode diminuir sua estabilidade e tornar inviáveis suas aplicações práticas em longo prazo (BANGI, 2019). De acordo com Prakash (1995) a principal razão da característica hidrofílica dos aerogéis e xerogéis é a presença de grupos de silanol na superfície polar sílica. Esta afinidade pela água pode ser evitada na etapa inicial da síntese ao adicionar um reagente de modificação de superfície.

Em decorrência dos seus poros com diversos tamanhos, eles apresentam alguns fenômenos peculiares, por exemplo, a transferência de calor dentro do material é muito mais complexa do que em outros materiais porosos. Além disso, devido ao diâmetro médio de partícula primária ser em torno de 2 a 5 nm, a transferência de calor no sólido e a condutividade térmica da matriz sólida podem ser significativamente reduzidas. O aerogel tem uma densidade muito baixa e uma estrutura de rede porosa tridimensional complexa, fato que acaba alongando o caminho de transferência de calor e dificultando transferência de calor através da matriz sólida. Consequentemente, a transferência de calor sólido do material de aerogel é muito menor do que a dos materiais tradicionais para isolamento térmico (HE; XIE, 2015; GOOD, 2005).

Mais recentemente, vários grupos de pesquisa ao redor do mundo começaram a trabalhar na área de aerogéis e xerogéis de sílica para as mais diversas aplicações como as mencionadas acima. Para uma boa compreensão e diferenciação dos aerogéis e xerogéis de sílica, é instrutivo compreender a química do sol-gel e os aspectos físico-químicos relacionados, pois o procedimento de síntese consiste basicamente em três etapas: preparação do gel, envelhecimento do gel, secagem do gel.

### 2.1.1 Síntese geral dos aerogéis e xerogéis

- (a) Preparação do gel – O método sol-gel é o mais utilizado na síntese desses materiais de sílica. O termo sol (acrônimo de “*solids on liquids*”) é definido como uma suspensão de partículas coloidais numa fase líquida. O coloide é uma suspensão na qual a fase dispersa é constituída de partículas com tamanho entre 1 a 100 nm e as interações são dominadas pelas forças de curto alcance, como atração de van der Waals (força fraca) e as forças elétricas devido às cargas de superfície. Mudanças de pH e/ou temperatura podem gerar uma conectividade entre as partículas por alguma desestabilização da fase sol, podendo aumentar abruptamente a viscosidade, tornando o material rígido, num processo denominado gelificação (gel) (DORCHEH; ABBASI, 2008; AWANO, 2012).

A viscosidade do gel é resultado de um processo de hidrólise e condensação das moléculas precursoras de sílica, na qual são formadas pontes de siloxano (Si–O–Si). Essas reações são semelhantes a um processo de polimerização em química orgânica, em que as ligações entre os átomos de carbono de precursores orgânicos levam a cadeias lineares ou estruturas ramificadas (reticuladas) (MALEKI; DURÃES; PORTUGAL, 2014). Os géis são geralmente classificados como: hidrogel ou aquagel, alcoogel e aerogel (água, álcool e ar, respectivamente) de acordo com o meio de dispersão (DORCHEH; ABBASI, 2008).

As reações de condensação podem ser aceleradas por catálise ácida ou básica. Quando se utiliza um catalisador ácido, a condensação ocorre entre espécies que apresentam uma maior fração de silícios mais básicos Si-OR. O resultado são polímeros mais lineares, compactos, geralmente com grande número de microporos e distribuição de diâmetro de poros estreita. Na catálise básica, a condensação ocorre entre espécies com silícios mais ácidos, resultando em polímeros menos densos,

particulados e, geralmente, essas partículas são esféricas. Na grande maioria das sínteses do aerogel e xerogéis utiliza-se o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor no processo sol-gel, devido à sua facilidade em formar ligações do tipo Si–O–Si em baixas temperaturas, que acontecem durante as reações de hidrólise e policondensação (GELESKY, 2008; AWANO, 2012).

O gel preparado é envelhecido em sua solução mãe. Este processo de envelhecimento fortalece o gel, de modo que o encolhimento durante a etapa de secagem seja reduzido ao mínimo.

- (b) Envelhecimento do gel – Essa etapa pode ser compreendida como sendo o tempo intermediário entre o ponto de gelificação e a remoção do solvente (secagem). Essa etapa é muito importante, pois permite uma variedade de mudança do gel a partir do controle da temperatura e do tempo. É nessa etapa que ocorrem a polimerização, o encolhimento ou contração do gel, a coalescência, que é determinante no tamanho do poro, e a segregação, que envolve a separação de fase ou cristalização (GELESKY, 2008).

Os estudos realizados por Smitha et al. (2006), utilizando catálise ácida, apontam que o aumento da concentração da solução e do tempo de envelhecimento pode afetar as características de porosidade do material. A densidade aparente e a concentração linear diminuíram enquanto o tamanho e volume dos poros aumentaram proporcionalmente ao aumento da concentração de TEOS na solução de envelhecimento. Os autores consideram que a melhor concentração de TEOS na solução de envelhecimento é em torno de 80% e o tempo de envelhecimento de 48 h.

A escolha do solvente também pode influenciar nas propriedades do material. Normalmente há um leve encolhimento da rede antes da conclusão do processo de envelhecimento, porém, quando se utiliza solventes com baixa pressão de vapor, esse tipo de retração pode ser eliminado (DORCHEH; ABBASI, 2008).

Após a formação do gel úmido é iniciada a etapa de secagem de modo que o gel líquido deve ser liberado dos poros. Essa etapa é onde difere o aerogel do xerogel e pode ser determinante na obtenção das propriedades dos materiais.

- (c) Secagem do gel – Essa etapa pode ser a mais crítica. Esse é o momento em que pode ocorrer a contração e trinca (ou rachadura) dos géis devido ao estresse impulsionado por pressão capilar presente nos poros dos géis. O gel pode ser considerado seco

quando não ocorre perda de massas com o tempo de secagem, numa dada temperatura (MALEKI; DURÃES; PORTUGAL, 2014; DORCHEH; ABBASI, 2008).

A capilaridade, trincas e rachaduras dos materiais dependem fortemente da taxa de evaporação, que está relacionada com a pressão de vapor do solvente e é inversamente dependente do tamanho do poro. Dessa forma, quanto maior for o tamanho dos poros e mais resistente for a rede de gel, menor será a possibilidade de fratura do gel. Durante os momentos finais da secagem, a presença de fratura é o resultado de contrações não uniformes do material que podem ocorrer devido ao gradiente de temperatura e de diferentes taxas da reação local (SOUSA, 2003).

De modo geral, a secagem pode ser feita basicamente de três formas: secagem supercrítica, secagem na pressão ambiente ou liofilização. Na secagem supercrítica normalmente obtém-se uma estrutura sem praticamente nenhum encolhimento ou rachaduras, pois acima da temperatura e pressão do ponto crítico não há formação de menisco entre a fase líquida e a fase gás, nem tensões superficiais de interface. Inicialmente troca-se os solventes precursores por, geralmente, álcool ou acetona. Em seguida, esse solvente é substituído novamente por um fluido supercrítico numa autoclave. Quando a temperatura e a pressão na autoclave são aumentadas acima do ponto crítico, o líquido se transforma em um fluido “supercrítico” no qual as moléculas apresentam elevado livre caminho médio e a tensão superficial se anula. Sem tensão superficial, os meniscos não se formam. Utilizando a secagem supercrítica temos um aerogel, já que seus poros praticamente não sofrem encolhimento devido a formação do fluido supercrítico. (GURAV et al., 2010; MALEKI; DURÃES; PORTUGAL, 2014). Já para o processo de secagem ambiente obtém-se os xerogéis, que são uma alternativa as outras técnicas devido ao baixo custo e segurança (o ponto crítico demanda de altas temperaturas e pressão), portanto, representam uma consideração importante para o desenvolvimento futuro desses materiais. Neste método, a superfície da sílica é previamente tratada com agentes sililantes como trimetilclorosilano (TMCs), hexametildisilozano (HMDS) e hexametildisiloxano (HMDSO). Esses agentes reagem com grupos hidroxilas (fundamental para os mecanismos de fluxo viscoso, proporcionando capilaridade) presentes na superfície da sílica deixando-a hidrofóbica. Essa característica hidrofóbica facilita a evaporação da fase líquida do gel na pressão ambiente, sem que ocorra a contração total da rede sólida (GURAV et al., 2010; AWANO, 2012). Na secagem por liofilização, o líquido dos poros é congelado e então sublimado em vácuo. Essa técnica demanda um maior

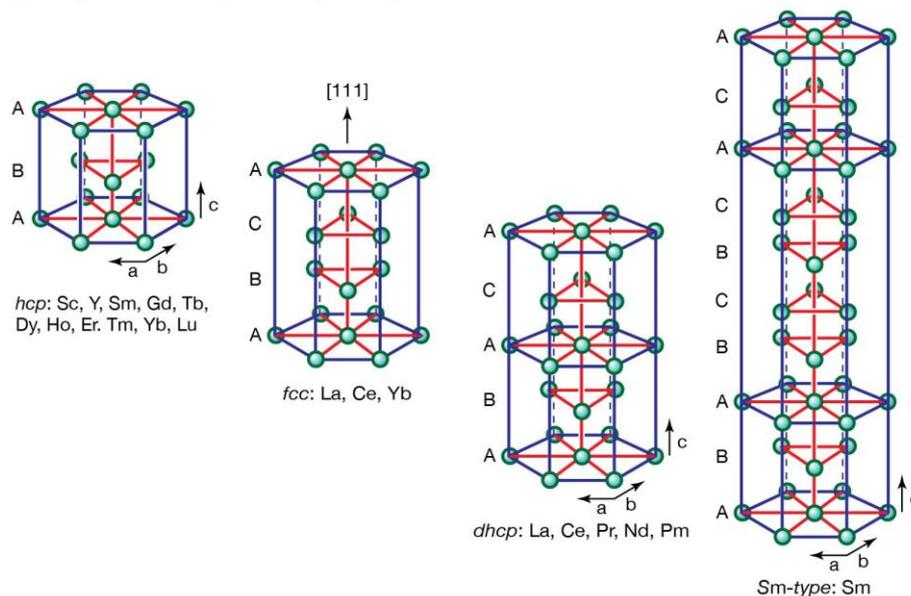
tempo de síntese, mais especificamente na etapa de envelhecimento para que possa haver uma estabilização da rede do gel. O solvente deve ser substituído por outro com baixo coeficiente de expansão e alta pressão de sublimação. Uma outra desvantagem é que a rede pode ser destruída pela cristalização do solvente nos poros (DORCHEH; ABBASI, 2008; GURAV et al., 2010).

## 2.2 Terras-Raras

Apesar da denominação *terra-rara* dada aos lantanídeos, juntamente com o escândio e ítrio, eles não são tão raros assim e são mais abundantes na crosta terrestre do que os metais nobres e vários metais do segundo e terceiro de transição. Esse termo deriva de uma designação dada aos óxidos desses metais pelos cientistas do século XVIII que, por apresentarem propriedades muito similares, são de difícil separação e encontrados apenas em minerais, na época raros (JORDENS; CHENG; WATERS, 2013).

As terras-raras (TR) não são encontradas na forma metálica pura, mas em uma variedade de minerais, incluindo silicatos, óxidos, carbonatos, fosfatos e haletos. Existem mais de duzentas espécies de minerais de terras-raras (VIEIRA, 2019). Dentre os principais têm-se a monazita, bastnaesita, xenotima e argilas portadoras de TR. A Figura 1 a seguir mostra algumas das estruturas cristalinas dos TR na forma metálica (LIMA, 2012).

**Figura 1** - Estrutura cristalina dos metais de terras raras.



**Fonte:** Encyclopaedia Britannica Inc (2012).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define os elementos terras-raras como os 15 elementos da série dos lantanídeos (Ln), juntamente com escândio (Sc) e ítrio (Y) totalizando 17 elementos. Embora as TR tenham configurações eletrônicas semelhantes na camada de valência, eles possuem propriedades físicas e químicas distintas permitindo seu uso em uma ampla gama de aplicações tecnológicas (JOWITT, et al, 2018). Apenas os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y) não derivam da configuração eletrônica do xenônio ( $[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$ ) seguida da ocupação da subcamada 4f (exceto o lantânio) e das subcamadas mais externas 5d e 6s (VIEIRA, 2019). Essas características das TR foram cruciais para uma ampla gama de aplicações nas tecnologias modernas, incluindo usos em ímãs, baterias, vidro e ligas, todos críticos para a fabricação de computadores modernos, ímãs, lasers, visores e telas, conforme descritos na Tabela 1.

**Tabela 1** - Terras-raras (TR) e algumas aplicações industriais.

Número atômico (Z)	Elemento	Símbolo	Aplicações
21	Escândio	Sc	Engenharia aeroespacial
39	Ítrio	Y	Lasers, supercondutores
57	Lantânio	La	Baterias, catálise
58	Cério	Ce	Coloração, catálise
59	Praseodímio	Pr	Ímãs, iluminação
60	Neodímio	Nd	Ímãs, lasers
61	Promécio	Pm	Tintas, baterias
62	Samário	Sm	Ímãs, lasers
63	Európio	Eu	Lasers, aplicações médicas
64	Gadolínio	Gd	Lasers, geração de raios X
65	Térbio	Tb	Lazer, iluminação
66	Disprósio	Dy	Ímãs, lasers
67	Hólmio	Ho	Lasers
68	Érbio	Er	Lasers, siderurgia
69	Túlio	Tm	Geração de raios X
70	Itérbio	Yb	Lasers, indústria química
71	Lutécio	Lu	Medicina, indústria química

**Fonte:** Autoria própria.

As propriedades químicas dos lantanídeos (Ln) são racionalizadas pela ocupação (parcial) dos orbitais 4f, tornando esses elementos muitas vezes a única escolha (ou seja, sem substituição possível) para uso em uma ampla gama de aplicações industriais avançadas

(JOWITT, et al, 2018). As configurações eletrônicas dos átomos e dos íons trivalentes, tetravalentes e divalentes estão apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2** - Configurações eletrônicas dos lantanídeos e seus íons comuns.

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

**Fonte:** (COTTON, 2006).

Nos lantanídeos, a densidade eletrônica 4f está espacialmente mais próxima ao núcleo do que aquelas associadas aos elétrons nas subcamadas 5s, 5p e 6s (COTTON, 2006; RAMOS, 2020). Logo, os elétrons 4f interagem fracamente com o ambiente químico devido à blindagem pelas densidades eletrônicas das subcamadas mais externas. Como resultado, o estado de oxidação trivalente é mais comum para os lantanídeos e os elétrons 4f praticamente não sofrem influência dos ligantes e do campo cristalino (LUCAS et al., 2015). Os elementos Ce, Pr, Nd, Tb e Dy também apresentam estados de oxidação +4 (tetravalente) acessíveis, assim como o estado de oxidação +2 (divalente) pode ser encontrado nos lantanídeos Nd, Sm, Eu, Dy, Tm e Yb, cujas configurações eletrônicas estão apresentadas na Tabela 2. As propriedades espectroscópicas dos íons Ln<sup>3+</sup> tem relação direta com os elétrons nos subníveis 4f e, por sofrerem pouca influência do ambiente externo, apresentam comportamento quase atômico para as transições eletrônicas, originando assim bandas de absorção e de emissão estreitas, comparadas às bandas d-d largas observadas em compostos de coordenação de metais de transição, assim como tempos de vida de emissão longos, geralmente, na escala de milissegundos (FILHO et al., 2019).

Com o aumento do número atômico na série de íons trivalentes Ln<sup>3+</sup>, ocorre a adição de elétrons no subnível 4f e não aos subníveis 5s<sup>2</sup> e 5p<sup>6</sup>, pois estão totalmente preenchidos. Desse modo, à medida que o número atômico aumenta, a atração efetiva entre os elétrons

externos e o núcleo aumenta contraindo o raio atômico ou iônico. Esse fenômeno é conhecido como "contração lantanídica". (BLASSE; GRABMAIER, 1994) e pode ser utilizado para diferenciar quimicamente os íons lantanídeos.

### 2.3 Dióxido de Praseodímio (PrO<sub>2</sub>)

O dióxido de praseodímio (PrO<sub>2</sub>), que pertence à classe dos óxidos de lantanídeos, tem sido amplamente utilizado em diversos setores, sendo largamente explorado em estabilizadores e catalisadores de combustão, pigmentos, vidros, sensores modernos, materiais com maior condutividade elétrica, catalisadores, fabricação de máscara de soldas, como matéria prima em ligas de imã permanente e componentes de armazenamento de oxigênio devido às suas propriedades ópticas e elétricas específicas e excelentes (ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2015; SHRESTHA et al, 2007; BORCHERT et al., 2008). O Pr, juntamente com Ce, Nd, Tb e Dy são lantanídeos que apresentam estado de oxidação tetravalente acessível, conferindo diferentes propriedades químicas e físicas (GOMPA et al., 2020).

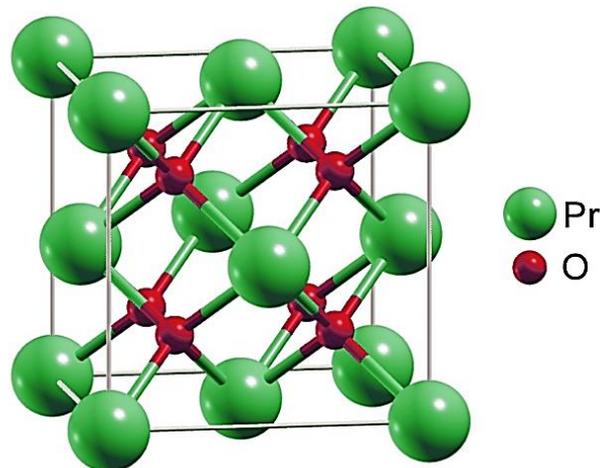
O nome praseodímio vem do grego *prasios* (“verde”) e *didymos* (“gêmeo”) sendo um elemento metálico, macio de coloração prateada e apresenta de moderada a baixa toxicidade. Já na forma de óxido apresenta coloração esverdeada e ligeiramente alcalino. É mais resistente a corrosão ao ar do que o európio, lantânio, cério ou neodímio. Pode ser encontrado em minerais como a monazita (fosfato castanho-avermelhado) e bastnasita (cor amarela ou marrom) (EMSLEY, 2011).

Como mencionado, além do estado de oxidação trivalente, Pr<sup>3+</sup>, com configuração eletrônica [Xe] 4f<sup>2</sup>, o praseodímio apresenta também estado de oxidação tetravalente, Pr<sup>4+</sup>, [Xe] 4f<sup>1</sup>. Com isso, além das transições 4f-4f, compostos e materiais com Pr<sup>4+</sup>, na presença de ligantes com baixas energias de ionização, podem apresentar bandas de transferência de carga ligante-metal (LMCT, do inglês *ligand-to-metal charge transfer*) com energias na região do visível ou até do infravermelho próximo. Esse pode ser o caso do óxido de praseodímio, PrO<sub>2</sub>, em que o óxido, O<sup>2-</sup>, pode participar da LMCT.

Dentre os óxidos de terras raras, o PrO<sub>2</sub> tem destaque por formar uma série homóloga com vários óxidos estequiometricamente definidos: Pr<sub>n</sub>O<sub>2n-2</sub>, sendo n = 4, 7, 9, 10, 11, 12, ∞. Na maioria dos casos, o PrO<sub>2</sub> apresenta estrutura cristalina do tipo de fluorita de cálcio cúbica

(CaF<sub>2</sub>) com grupo espacial Fm3m (Oh<sup>5</sup>), tendo quatro cátions Pr<sup>4+</sup> ocupando centros cúbicos alternados e oito ânions O<sup>2-</sup> tetraedricamente coordenados aos íons Pr<sup>4+</sup> ocupando os vértices de um cubo por célula unitária conforme ilustrada na figura 2. Também pode ser encontrado de forma estável na temperatura ambiente e ao ar o Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, que pode ser considerado como uma modificação do PrO<sub>2</sub> com vacância de oxigênio e contém cátions tri- e tetravalentes. Esses óxidos têm a maior mobilidade de íons de oxigênio dentro da série de óxidos de terras raras, sendo o reflexo da variedade de fases estáveis que permite rápidas mudanças nos diferentes estados de oxidação do praseodímio. (BORCHERT et al, 2008; SONSTRÖM, 2010; DOGRA et al., 2014; ZINATLOO-AJABSHIR; SALAVATI-NIASARI, 2015).

**Figura 2** - Estrutura Fm3m do PrO<sub>2</sub> do tipo fluorita de cálcio (CaF<sub>2</sub>) cúbica de face centrada.



**Fonte:** Autoria própria.

A estrutura eletrônica do PrO<sub>2</sub> é caracterizada por uma banda de valência de estados O (2p) preenchidos, uma banda de condução principal com estados Pr (5d) vazios e estados Pr (4f) parcialmente preenchidos. No entanto, um grande aumento na mistura de orbitais é observada sendo atribuída a uma interação única derivada dos orbitais 4f da simetria t<sub>1u</sub> (KANOUN et al, 2012; MINASIAN et al, 2017). Além disso, como mencionado, o PrO<sub>2</sub> possui bandas de transferência de carga ligante-metal (LMCT), cujas energias dependem da energia de ionização dos ânions O<sup>2-</sup>. É importante lembrar que o ânion O<sup>-</sup> apresenta afinidade eletrônica negativa em fase gás, isto é, não liga o segundo elétron, O<sup>-</sup>(g) + e<sup>-</sup>(g) → O<sup>2-</sup>(g). Portanto, a presença do ânion O<sup>2-</sup> depende dos efeitos do ambiente cristalino, por exemplo, o potencial (ou campo) de Madelung. Espera-se que esses ânions O<sup>2-</sup> em defeitos ou em

superfícies devam apresentar uma menor energia de ionização levando a LMCTs com menores energias. Propomos nesse trabalho que a banda larga de absorção até a região do infravermelho próximo do óxido de praseodímio,  $\text{PrO}_2$ , seja devido aos estados LMCTs com ânions em diferentes localizações nos nanocristais (internos, defeitos e superficiais). Essa absorção é relevante para a emissão de luz branca brilhante estável, podendo atingir temperaturas entre 460 e 1500 K, estimada pela distribuição de Planck, sob excitação com laser na densidade de potência entre 50 e 160  $\text{W cm}^{-2}$ . Um aumento na densidade de potência da fonte de excitação aumenta a temperatura em que é observada a emissão de luz branca intensa (FILHO et al., 2019).

## 2.4 Trióxido de Itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )

Como a maioria das terras raras, os íons de itérbio são considerados um dos principais dopantes para aplicações em sistemas lasers e como sensibilizador em sistemas de conversão ascendente de energia. De um modo geral, a eficiência quântica desse tipo de laser é superior a 90%, com baixa geração de calor. O estado de oxidação trivalente,  $\text{Yb}^{3+}$ , é o mais comum, sendo o estado de oxidação bivalente também acessível em condições específicas. É importante salientar que o íon  $\text{Yb}^{3+}$  possui uma transição  ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$  que apresenta elevada seção de choque de absorção, aproximadamente  $10^{-20} \text{ cm}^{-2}$ , na região NIR entre 950 e 985 nm (Wang et al., 2017). Devido a essas propriedades, o  $\text{Yb}^{3+}$  estimulou a pesquisa em uma variedade de aplicações, como lasers de alta potência excitados por diodos, lasers de pulso ultracurto, resfriamento óptico, lasers sintonizáveis, dentre outras (TAVARES, 2015). De fato, a forte absorção na região NIR faz dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  ótimos sensibilizadores com excitação em 980 nm, sendo relevantes em processos de conversão ascendente de energia, inclusive na emissão de luz branca intensa com espectro contínuo.

O nome itérbio ou yttrérbio tem origem Sueca em homenagem à cidade Ytterby. Esse elemento é prateado, macio e ductil, encontrado nos minerais gadolinita, monazita e xenótimo.

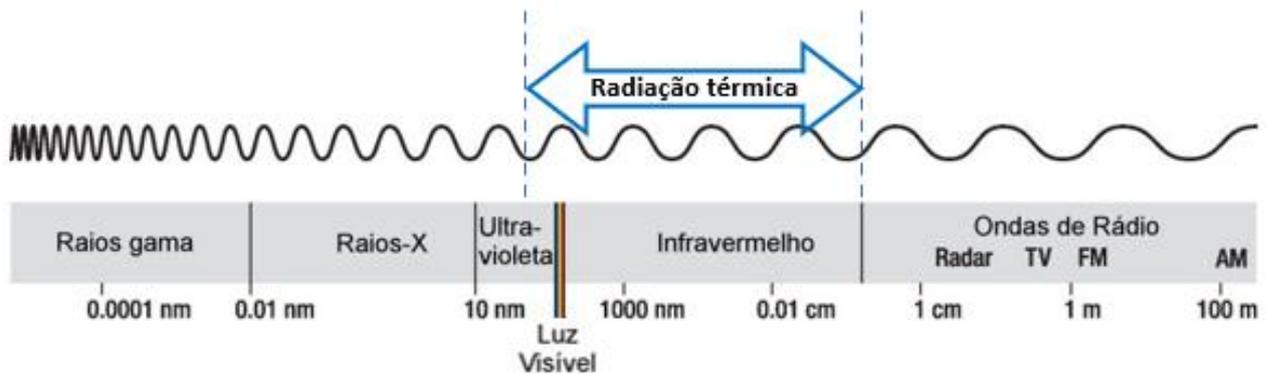
## 2.5 Radiação Térmica ou de Corpo Negro

A radiação térmica, RT, ou de corpo negro é a radiação emitida por qualquer corpo com temperatura acima de 0 K, sendo significativa em elevadas temperaturas (JAIN, 1996,

BREHM, 1989). A radiação eletromagnética, com frequência  $\nu$ , pode ser descrita por pacotes discretos de energia,  $h\nu$  ( $h$  é a constante de Planck), chamados de fótons. O fóton pode ser compreendido como a partícula elementar que compõe a luz. Eles possuem massa desprezíveis e são bósons mediadores da interação eletromagnética, ao qual há uma energia  $h\nu$  associada.

A radiação térmica está associada a um intervalo de temperaturas entre 30 e 30000 K, com comprimentos de onda que variam de uma grande parcela do ultravioleta e toda a região do infravermelho (Figura 3).

**Figura 3** - Espectro eletromagnético com destaque na faixa de radiação térmica.

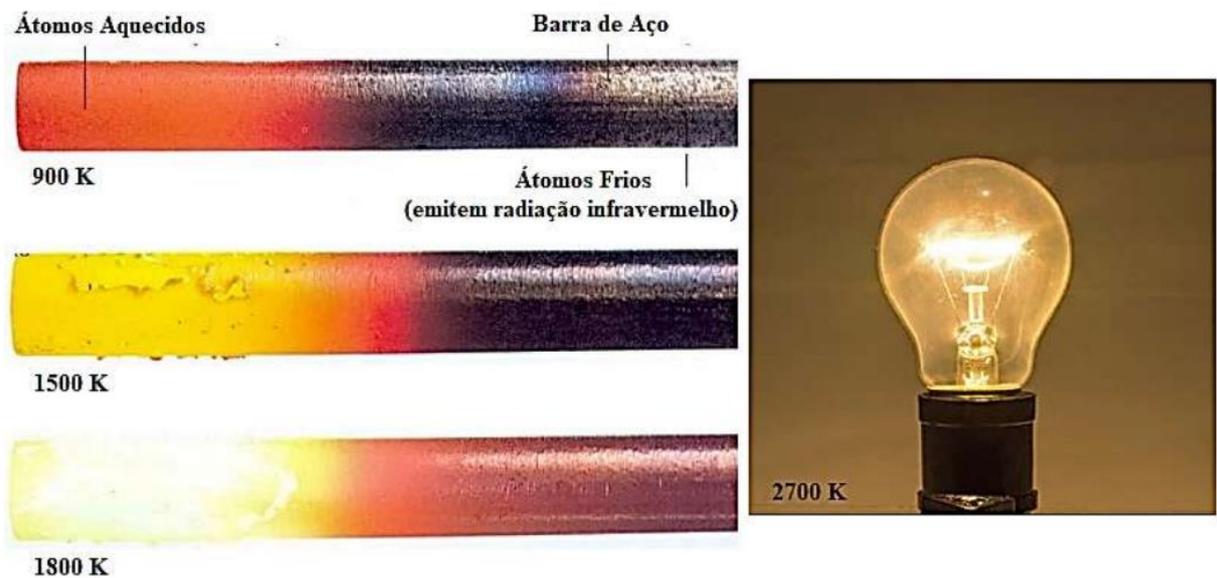


**Fonte:** Autoria própria.

O espectro é, geralmente, a forma gráfica da intensidade (ou outra grandeza que quantifica o número de fótons) versus a frequência ou o comprimento de onda. Lembrando que a relação entre a frequência,  $\nu$ , e o comprimento de onda,  $\lambda$ , da radiação eletromagnética é  $\nu = c/\lambda$ , em que  $c$  é a velocidade da luz. Uma característica da emissão térmica é que o seu espectro consiste em uma banda larga contínua sem estrutura, em contraste com outros espectros de emissão que apresentam bandas discretas com máximos, intensidades e larguras características do sistema. No caso de espectros com bandas discretas, as posições dos máximos das bandas estão associadas às energias das transições entre estados (discretos ou quantizados) do sistema e as intensidades são proporcionais ao quadrado do módulo do momento de dipolo de transição. Por outro lado, o máximo no espectro contínuo de emissão térmica (ou de corpo negro) está associado à temperatura do sistema (ZHANG; LI; ZHOU,

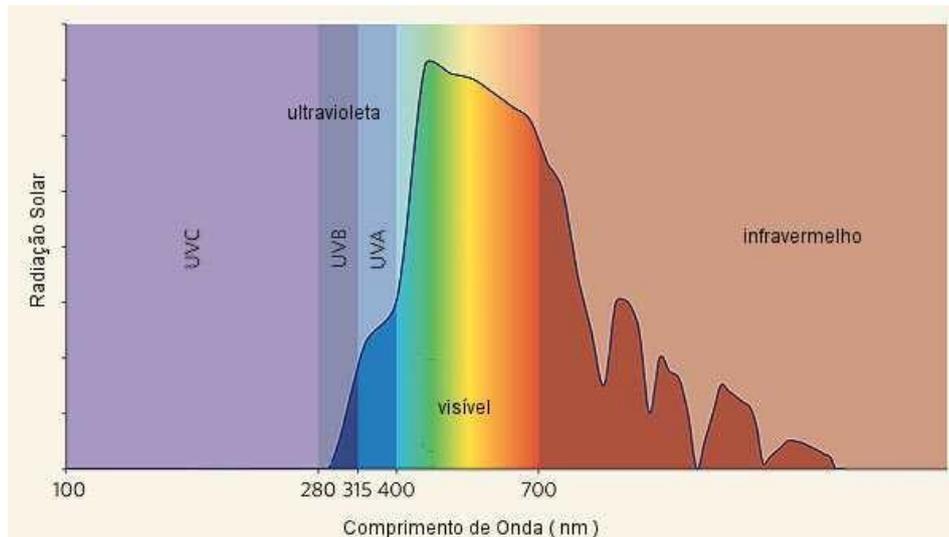
2016). Um exemplo de sistema com emissão térmica é uma barra de aço aquecida que emite em todas as cores com diferentes intensidades, que depende da temperatura à qual a barra está submetida. Na figura 4 observa-se claramente uma cor vermelha na temperatura de 900 K, amarelo em 1500 K e amarelo brilhante em 1800 K. O lado direito da barra de aço (parte mais fria) emite radiação principalmente na região do infravermelho, que não é observada pelo olho humano e nem por câmeras normais, pois não são sensíveis a esse comprimento de onda. Já uma lâmpada incandescente, que transforma energia elétrica em calor, causa o aquecimento do filamento em temperaturas acima de 2000 K, apresentando elevada intensidade de emissão no visível e consequente emissão de luz branca.

**Figura 4** - Diferentes cores de emissão térmica a depender da temperatura.



**Fonte:** (FILHO et al., 2019).

Outro exemplo de sistema que apresenta emissão significativa de radiação térmica são as estrelas, em particular, a estrela central do sistema solar, o Sol. Sua superfície está em uma temperatura em torno de 5777 K, e apresenta emissão significativa a partir de comprimentos de ondas superiores a 280 nm abrangendo parte da região do ultravioleta, toda região visível e boa parte do infravermelho, conforme mostrado na figura 5.

**Figura 5** - Espectro de emissão solar.

**Fonte:** (GIANELLI, 2008).

O espectro solar se aproxima muito do espectro de radiação de corpo negro, que apresenta um espectro contínuo. Cabe ressaltar que as estruturas que aparecem no espectro solar são devidas às absorções das substâncias que compõem a coroa solar e a atmosfera da Terra.

Um material pode interagir de diferentes formas com a radiação eletromagnética, a saber, absorção, reflexão e/ou transmissão da radiação incidente. A absorção de fótons causa a excitação do sistema (material), seguida de relaxamento do estado excitado, resultando na emissão da radiação absorvida por meio de decaimentos radiativos ou não-radiativos (MARTYNENKO; OGNEV, 2005). Os decaimentos radiativos entre estados discretos levam aos espectros de emissão discretos, enquanto os decaimentos não-radiativos levam ao aquecimento do sistema. Logo, parte da radiação absorvida é emitida como radiação, enquanto outra parte transforma-se em energia térmica e será emitida na forma de radiação térmica, bem como contribuirá para o aumento da energia interna do sistema, causando um aumento da temperatura, e ainda, essa energia térmica será dissipada na forma de calor por condução e/ou convecção (ZHANG; LI; ZHOU, 2016).

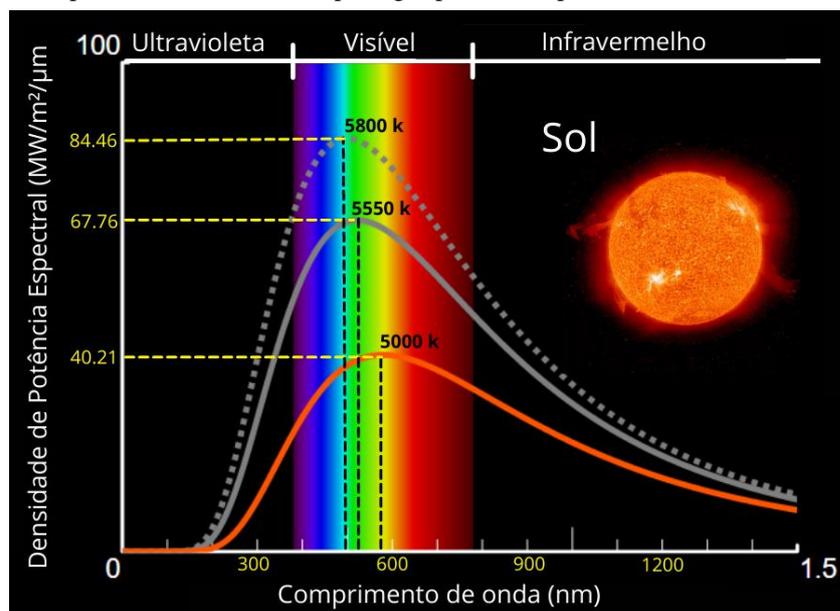
## 2.6 Radiação de Corpo Negro

O corpo negro é um sistema (idealizado) que absorve toda radiação incidente, independente do comprimento de onda (ou da frequência), e está em equilíbrio térmico com a radiação. Tal sistema pode ser construído por um recipiente com uma cavidade, numa

temperatura uniforme e constante, com um orifício pequeno em uma das paredes. Quando a radiação entra pelo orifício, praticamente não há probabilidade de que seja refletida de volta (toda radiação é absorvida, independente do seu comprimento de onda e de sua direção), sendo então refletida inúmeras vezes pelas paredes internas da cavidade e, portanto, entrando em equilíbrio térmico. A radiação emitida através do orifício é então a radiação de corpo negro e, por satisfazer a condição de equilíbrio térmico, sua intensidade depende apenas da frequência (ou do comprimento de onda) em que a radiação é observada e da temperatura do corpo. Ou seja, não depende da natureza do corpo (ou das paredes da cavidade), caracterizando-se assim como um sistema universal. Já que o corpo negro é um absorvedor e emissor perfeito ele serve como um padrão de comparação em relação as propriedades radiantes de superfícies reais (BREHM, 1989; ZHANG; LI; ZHOU, 2016, SANKARAN; EHSANI, 2014; INCROPERA et al, 2014; WU et al., 2020). Logo, para uma dada temperatura e comprimento de onda, nenhuma superfície pode emitir mais energia do que um corpo negro. O espectro da radiação emitido pelo orifício da cavidade é contínuo e independente da orientação (ou direção), sendo um emissor difuso (INCROPERA et al., 2014).

Como mencionado, o espectro da radiação emitida por um corpo negro é contínuo e sem estruturas. Caso haja um aumento na temperatura, a magnitude da radiação também aumenta e causa um deslocamento do máximo de emissão para menores comprimentos de onda. A figura 6 mostra os espectros de emissão de corpo negro ou de radiação térmica em diferentes temperaturas.

**Figura 6** - Espectro de emissão de corpo negro para as temperaturas de 5000, 5500 e 5800 K.



Fonte: Autoria própria.

Conforme a lei de Wien, o comprimento de onda no máximo de emissão térmica (ou de corpo negro) é inversamente proporcional à temperatura (ZHANG, LI, et al., 2016b, MESEGUER, PÉREZ-GRANDE, et al., 2012; WU et al., 2020).

Como mencionado, quando uma superfície é irradiada por fótons, pode ocorrer três fenômenos: absorção, reflexão e transmissão (parcial) da radiação incidente. Em um corpo negro não há reflexão (toda radiação passa pelo orifício) nem transmissão (toda radiação fica retida na cavidade). Logo, a energia absorvida é completamente transformada em energia térmica e emitida em todos os comprimentos de onda (espectro contínuo) e igualmente em todas as direções (emissão difusa) (KAVIANY, 2011).

A densidade espectral para a radiação de um corpo negro é descrita pela lei (ou distribuição) de Planck:

$$U_E(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \quad \text{Eq. 01}$$

em que  $h$  ( $= 6,6261 \times 10^{-34}$  J s) é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência ( $\text{Hz} = \text{s}^{-1}$ ),  $c$  ( $= 2,9979 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>) é a velocidade da luz,  $k_B$  ( $= 1,3806 \times 10^{-23}$  J K<sup>-1</sup>) é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura (em Kelvin). Desse modo, tem-se  $U_E(\nu, T)$  (densidade espectral) tem unidades no SI:  $\text{J}/(\text{m}^3 \text{s}^{-1}) = \text{J}/(\text{m}^3 \text{Hz})$ .

O espectro de emissão do corpo negro depende apenas da temperatura da amostra e o máximo de comprimento de onda,  $\lambda_{\text{max}}$ , dado pela lei de deslocamento de Wien (WU et al, 2020):

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{b}{T} \quad \text{Eq. 02.}$$

em que  $b = 2,8977729 \times 10^{-3}$  m K é a constante de deslocamento de Wien, que pode ser obtida da distribuição de Planck.

A energia total emitida por um corpo negro pode ser calculada pela lei de Stefan-Boltzmann (LIENHARD IV; LIENHARD V, 2011):

$$E_{\text{bb}} = \sigma T^4 \quad \text{Eq. 03.}$$

em que  $E_{\text{bb}}$  é a potência emissiva da superfície (em  $\text{W m}^{-2}$ ) e  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann ( $\sigma \cong 5,670367 \times 10^{-8}$   $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$ ), que pode ser obtida da distribuição de Planck.

As equações apresentadas anteriormente são válidas para um corpo negro, isto é, um sistema que apresenta absorvidade e emissividade unitárias. Para uma análise mais adequada

da emissão térmica de materiais ou sistemas reais, por exemplo, corpo cinza, deve-se levar em conta a dependência da emissividade com o comprimento de onda e a possibilidade do corpo não estar em equilíbrio térmico com a radiação (WU et al., 2020).

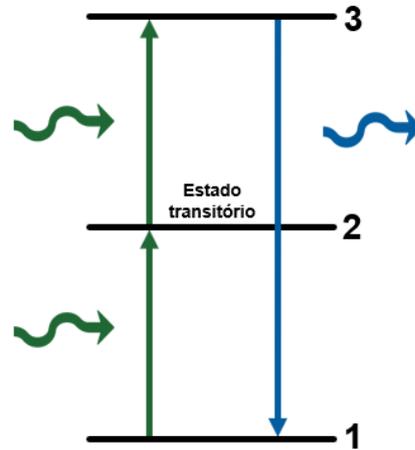
## **2.7 Conversão Ascendente de Energia ou *Upconversion* (UC)**

Os processos de conversão ascendente de energia (UC) vem ganhando destaque devido ao seu vasto potencial de aplicação, importância acadêmica e tecnológica que vão desde fotovoltaica e iluminação à nanomedicina. O processo UC foi descoberto em materiais sólidos na década de 1960 e por algum tempo era apenas uma curiosidade científica, como um efeito ou fenômeno muito fraco e com aplicações limitadas. Ao decorrer dos anos, o interesse neste ramo foi intensificando-se, principalmente, quando a conversão ascendente foi relatada em nanomateriais, pois eles podem ser produzidos com um menor custo em relação aos filmes finos ou cristais e levam a processos UC eficientes que podem ser observados com lasers de diodo (NADORT; ZHAO; GOLDYS, 2016).

Entende-se por conversão ascendente de energia processos em que fótons de menor energia são convertidos em fótons de maior energia (geração de fótons de menores comprimentos de onda em relação ao comprimento de onda de excitação). O mecanismo geral é conhecido como emissão anti-stokes com um desvio espectral de várias centenas de nanômetros (LIU; YAN; CAPOBIANCO, 2015; GALLEN, 2013; LIU et al, 2015).

Levando em consideração os materiais lantanídicos, a conversão ascendente se dá pela excitação do sensibilizador com fótons na região do infravermelho próximo (NIR), que transfere energia ao ativador via não-radiativa, o qual emite fótons com energias definidas (bandas discretas) nas regiões ultravioleta (UV) e visível (LIU, 2015; AUZEL, 2004). O processo deve satisfazer o princípio de conservação de energia e, para garantir isso, dois ou mais fótons são absorvidos pelo(s) sensibilizador(es) que transfere(m) energia de forma não-radiativa ao ativador que emite fóton com energia mais alta, com a intermediação de fônons da rede cristalina. Também é necessário um estado intermediário (ou transitório) com um tempo de vida relativamente longo (Figura 7). (NADORT; ZHAO; GOLDYS, 2016).

**Figura 7** - Representação esquemática simples do processo de conversão ascendente de energia em que o sensibilizador absorve dois fótons e transfere energia, de forma não-radiativa, ao ativador (representada pelas setas verdes), que emite um fóton com maior energia, auxiliado pelo estado transitório.



Fonte: Autoria própria.

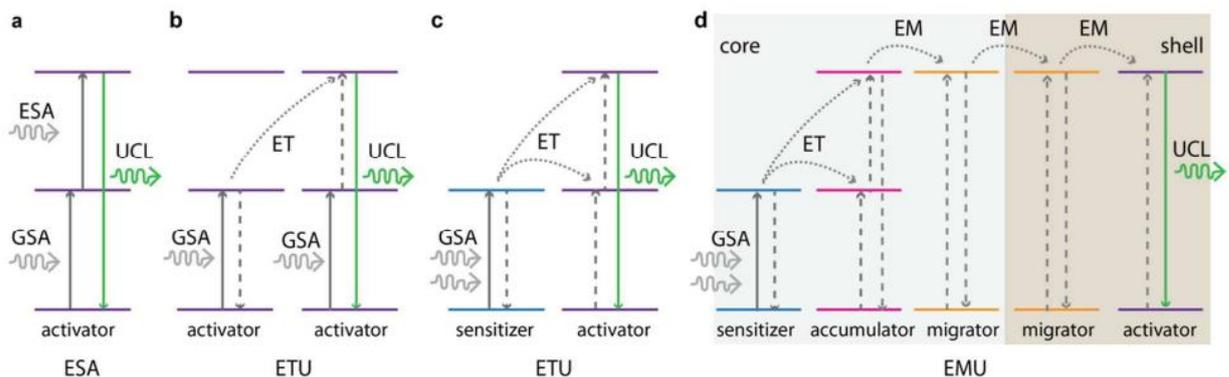
Os mecanismos ou caminhos envolvidos em um processo UC dependem de vários parâmetros do sistema, bem como da fonte de excitação. A principal distinção entre os mecanismos UC é o envolvimento de estados eletrônicos intermediários no sistema de conversão ascendente. Os processos UC eficientes, em geral, são mediados por estados eletrônicos reais, enquanto na fluorescência multifótons e geração de harmônicos, tais estados eletrônicos intermediários reais não participam (NADORT; ZHAO; GOLDYS, 2016; LIU et al, 2015).

### 2.7.1 Mecanismos de Conversão Ascendente de Energia ou *Upconversion* (UC) Convencional

O mecanismo de conversão ascendente de energia pode ocorrer por meio de vários caminhos, inclusive com a transferência de energia não-radiativa entre íons sensibilizadores e ativadores (emissores) (Figura 8). Sem dúvidas, o mecanismo que revolucionou o campo de pesquisa e que é mais frequentemente explorado foi o de conversão ascendente por transferência de energia (ETU, do inglês *Energy Transfer Upconversion*). Diversos outros mecanismos podem ocorrer envolvendo processos fotofísicos nos centros ópticos: absorção por estado excitado (ESA, do inglês *Excited State Absorption*) e migração de energia via transferência de energia (EMU, do inglês *Energy Migration Upconversion*) (NADORT;

ZHAO; GOLDYS, 2016; AUZEL, 1966). Esses principais mecanismos estão ilustrados na Figura 8.

**Figura 8** - Principais mecanismos de UC e etapas GSA, ESA, ETU e EMU. GSA = absorção a partir do estado fundamental, ESA = absorção a partir do estado excitado, ETU = transferência de energia não-radiativa, EMU = migração de energia via estado populado por conversão ascendente.



**Fonte:** Nadort; Zhao; Goldys (2016).

O ESA (Figura 8a) é o mecanismo mais simples, pois envolve um único centro óptico, no qual os fótons são absorvidos sequencialmente após absorção do estado fundamental (GSA, do inglês *Ground State Absorption Upconversion*) em um íon responsável pelo UC denominado de ativador contendo um estado transitório apropriado. Vale destacar que para o ESA ser eficiente, o estado transitório precisa ter um tempo de vida relativamente longo e energia apropriada. No mecanismo ETU há a presença de um sensibilizador, que irá absorver a energia da fonte de excitação e transferir essa energia, de forma não-radiativa, para uma outra espécie denominada de ativador. Logo, pode-se ter dois mecanismos ETU. Um dos mecanismos envolve um par idêntico de centros óptico, ou seja, o ativador e sensibilizador são os mesmos, em que os estados intermediários dos dois centros idênticos são excitados por GSA, seguidos por uma transferência de energia não-radiativa para um dos níveis excitados (com maior energia) dos centros ópticos conforme ilustrado na (Figura 8b). O outro mecanismo ETU envolve dois centros ópticos diferentes (sensibilizador e ativador) ilustrado na (Figura 8c). Neste caso, o íon sensibilizador absorve um fóton pela etapa GSA e transfere energia não-radiativamente ao íon ativador, populando o(s) nível(is) intermediário(s), com o retorno ao estado fundamental do sensibilizador. Este absorve novamente um fóton e transfere

energia (não-radiativa) ao ativador com nível intermediário populado, causando sua excitação para um nível com maior energia, que emitirá fóton com maior energia. Por fim, o mecanismo EMU (Figura 8d) que combina várias etapas nos centros envolvidos. Um centro sensibilizador excitado por GSA primeiro transfere energia não-radiativa para um centro acumulador, populando os níveis intermediários e os mais altos. O acumulador deve ter um longo tempo de vida para aceitar e acumular energia de forma consecutiva do sensibilizador. Em seguida ocorre a migração de energia (EM, do inglês *Energy Migration*) do acumulador para um centro migrador, seguido pela migração de energia para outro centro migrador através da interface caroço-casca. Um migrador ideal tem um longo tempo de vida que diminui a taxa de decaimento radiativo. Posteriormente a energia migra para um íon ativador que decai emitindo radiação caracterizada por UC (NADORT; ZHAO; GOLDYS, 2016; AUZEL, 1966, WANG et al., 2011; SU et al., 2012).

A escolha do par ativador-sensibilizador varia de acordo com as coincidências entre a disposição dos níveis de energia desses íons, sendo que o sensibilizador deve apresentar elevada seção de choque de absorção na energia de excitação. É importante enfatizar que as emissões UC por esses mecanismos são discretas, pois envolvem emissões entre estados de energia quantizados do sensibilizador. Ou seja, os espectros de emissão UC apresentam bandas com máximos e larguras bem definidos.

### 2.7.2 Emissão de luz branca induzida por laser no infravermelho próximo

O primeiro relato da emissão de luz branca sob excitação com laser em 960 nm ocorreu em 2004 para o nano pó de  $Y_2O_3$  dopado com  $Yb^{3+}$  e  $Er^{3+}$  nas condições ambiente (REDMOND, et al., 2004). Um espectro de emissão contínua foi obtido e ajustado à uma distribuição de Planck com temperatura 1910 K. Embora este relato tenha sido a primeira observação da emissão de luz branca contínua, os autores realizaram uma discussão sobre emissão térmica não-linear, e não diretamente sobre a conversão ascendente de energia. O termo conversão ascendente de energia para descrever esse fenômeno de emissão de luz branca foi empregado somente em 2010 quando foi observada uma emissão de luz branca brilhante com espectro contínuo ao excitar  $Tm_2O_3$  ou  $Yb_2O_3$  com uma fonte de laser de alta densidade de energia em 808 ou 975 nm, respectivamente (WANG & TANNER, 2010). Desde então, esse tipo de conversão ascendente tem sido observado em vários materiais, nas formas de nanopartículas ou de pós, quase sempre de terras-raras. Uma das aplicações dessa

emissão de luz branca induzida por laser consiste no aumento da eficiência de tecnologias baseadas na conversão de energia solar. Com o intuito de explorar eficientemente uma ampla faixa do espectro solar, emissores que absorvem e convertem calor foram usados para converter a região infravermelha do espectro solar em emissão térmica com energias acima da banda fotovoltaica, podendo obter células solares com uma capacidade de absorção muito maior (SAKR; ZHOU; BERMEL, 2014; YE et al., 2017).

Uma grande classe de materiais demonstra uma emissão de luz visível sob a excitação com lasers na região do infravermelho próximo. Entre estes estão os óxidos de metais de transição e de terras-raras, nanotubos de carbono, grafeno, vanadatos de terras raras, fosfatos, silicatos, complexos de lantanídeos e nanocerâmicas à base de lantanídeos (STREK et al., 2017; YE et al., 2017; RUNOWSKI et al., 2018). A utilização de laser com comprimentos de onda na região do infravermelho próximo apresenta vantagens como alta pureza, coerência temporal e espacial, visto que o sinal fototérmico é proporcional à potência do laser (CHITGUPI, QIN, LOVELL, 2017).

De acordo com Wu et al. (2020) a energia do laser deve ser absorvida pelo material para produzir um efeito térmico e, portanto, esse processo é geralmente considerado como tendo origem térmica, enquanto os mecanismos detalhados parecem ser dependentes do material e um efeito não térmico demonstra ser dominante em certos materiais, pois a dependência de densidade de potência na intensidade de luz branca é claramente não linear.

A origem do fenômeno de emissão induzida por laser ainda não está esclarecida e foram propostos diversos mecanismos para caracterizá-lo, como incandescência, absorção de vários fótons, conversão por transferência de energia, avalanche de fótons e luminescência por transferência de carga (WANG et al., 2014; ZHENG et al., 2014).

Os óxidos de praseodímio e de itérbio exibiram emissão de luz branca quando expostos a um feixe de onda contínua de 980 nm (FILHO et al., 2019). De acordo com a literatura a natureza deste tipo de emissão em óxidos de metais é atribuída à emissão térmica (ou emissão de corpo negro) como resultado do relaxamento não-radiativo de múltiplos fônons (MARCHENKO; ISKHAKOVA; STUDENIKIN, 2013; WANG et al., 2014). Um modelo desenvolvido no grupo de Química Teórica e Computacional do dQF-UFPE descreve quantitativamente a emissão de luz branca intensa com espectro contínuo sob excitação no NIR como um balanço entre a absorção de energia na região do spot do laser e sua conversão em calor que então é dissipado por condução, por irradiação térmica e por aumento da

temperatura local. Nesse modelo, a condutividade térmica ao redor do spot do laser é uma grandeza fundamental e determinante para a observação da emissão de luz branca. Quanto menor a condutividade térmica, maior será a intensidade da emissão de luz branca para uma dada intensidade de excitação. Ou ainda, a diminuição da condutividade térmica causa uma diminuição da intensidade da fonte de excitação necessária para a observação da emissão de luz branca intensa. Foi então proposto desenvolver um novo material híbrido em que as partículas de óxidos de praseodímio e de itérbio estivessem inseridas em um meio com baixa condutividade térmica, como os aerogéis.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão, serão apresentados os equipamentos e materiais de partida utilizados na síntese das amostras, assim como os procedimentos de síntese de nanopartículas de  $\text{PrO}_2$ , pelo método Pechini, do xerogel de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e dos nanocompósitos  $\text{SiO}_2@PrO_2$  (1) e (2) e  $\text{SiO}_2@Yb_2O_3$  (1) e (2). Em seguida será discutido brevemente sobre as técnicas empregadas nas caracterizações e investigações dos materiais sintetizados.

Nas sínteses, foram utilizados reagentes e solventes com grau analítico de pureza e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio. Na Tabela 3 encontra-se a relação dos reagentes utilizados e sua procedência.

**Tabela 3** - Lista de reagentes utilizados e suas respectivas procedências.

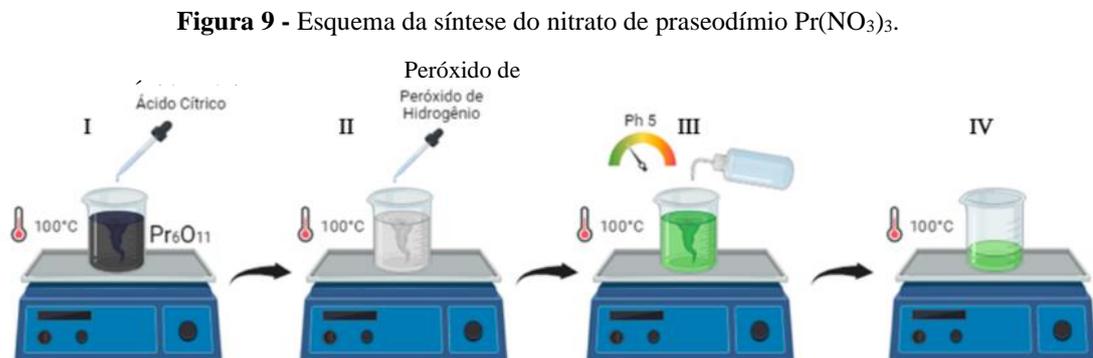
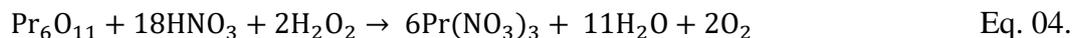
Reagente	Fórmula Molecular	Procedência
Óxido de praseodímio	$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	Sigma Aldrich
Nitrato de itérbio (III)	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
Ácido nítrico	$\text{HNO}_3$	Alphatec
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec
Peróxido de hidrogênio	$\text{H}_2\text{O}_2$	Neon
Monoetilenoglicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Cinética
Resorcinol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Dinâmica
Etanol (absoluto)	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Dinâmica
TEOS	$\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$	Sigma Aldrich
Formaldeído	$\text{CH}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Hidróxido de sódio	$\text{NaOH}$	Dinâmica

Fonte: Autoria própria.

#### 3.1 Síntese do $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

O procedimento de síntese do nitrato de praseodímio,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ , está representado na figura 9. Inicialmente misturou-se óxido de praseodímio (III, IV),  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , com água ultrapura até formar uma pasta escura. Em seguida, numa capela, adicionou-se gotas de ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , sobre a pasta escura em agitação branda a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , até que a mistura tornasse límpida

(Etapa I). A mistura formada continha íons  $\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ , com isso, precisou adicionar peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para que os íons  $\text{Pr}^{4+}$  fossem reduzidos em  $\text{Pr}^{3+}$  dando origem a uma solução com coloração esverdeada de pH muito ácido (Etapa II). Ainda sob agitação, esperou-se que os líquidos evaporassem até restar uma resina viscosa. Após a formação da resina, adicionou-se água ultrapura até a resina perder sua viscosidade e esperou evaporar novamente. Esse processo foi repetido até que o pH atingisse um valor em torno de 5 (Etapa III). A solução foi então aquecida até a completa evaporação do solvente e um sólido verde foi obtido (Etapa IV), conforme a equação química a seguir e a figura 9.



**Fonte:** Autoria própria.

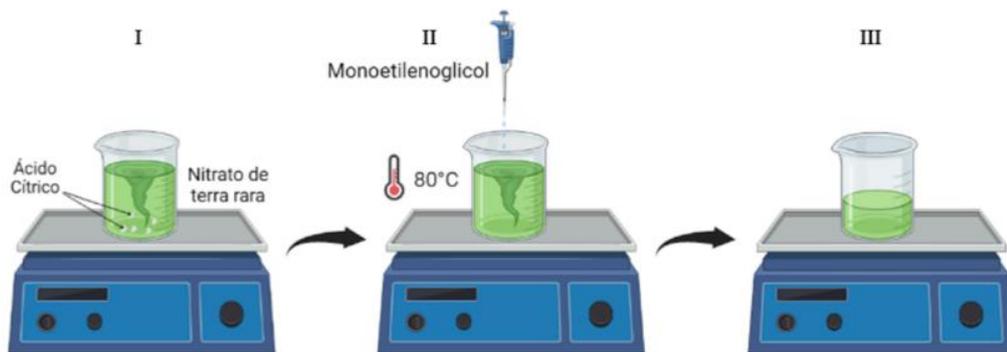
Foi sintetizado apenas o nitrato de praseodímio,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ , pois para o híbrido de  $\text{Yb}^{3+}$  utilizou-se o nitrato,  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ , comercial.

### 3.2 Síntese de nanopartículas de $\text{PrO}_2$ e $\text{Yb}_2\text{O}_3$

A síntese das nanopartículas (NPs) de  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  baseou-se no método Pechini (CUSHING; KOLESNICHENKO; CONNOR, 2004) e suas etapas podem ser observadas na figura 10. Inicialmente, dissolveu-se o nitrato do respectivo metal (0,5 mmol) e ácido cítrico,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , (1,5 mmol) na proporção em mol de 3:1, com relação ácido cítrico/cátion metálico, em 10 mL de água ultrapura, sob agitação magnética (Etapa I). Em seguida, foram adicionados 0,9 mmol de monoetilenoglicol em uma razão de aproximadamente 40/60 (% m/m) em relação ao ácido cítrico e, após homogeneização (Etapa II), a solução foi aquecida

(80 °C), mantendo-se sob agitação até que o volume fosse diminuído pela metade (Etapa III). Esse mesmo procedimento foi refeito utilizando o dobro de massa dos respectivos nitratos na proporção de 3:2 em relação ao ácido cítrico/cátion metálico na etapa I. Na etapa II manteve-se 0,9 mmol de monoetilenoglicol e na etapa III o procedimento foi o mesmo, tendo assim, duas concentrações diferentes de soluções precursoras para cada metal.

**Figura 10** - Esquema da síntese das soluções precursoras dos óxidos de lantanídeos.



**Fonte:** Autoria própria.

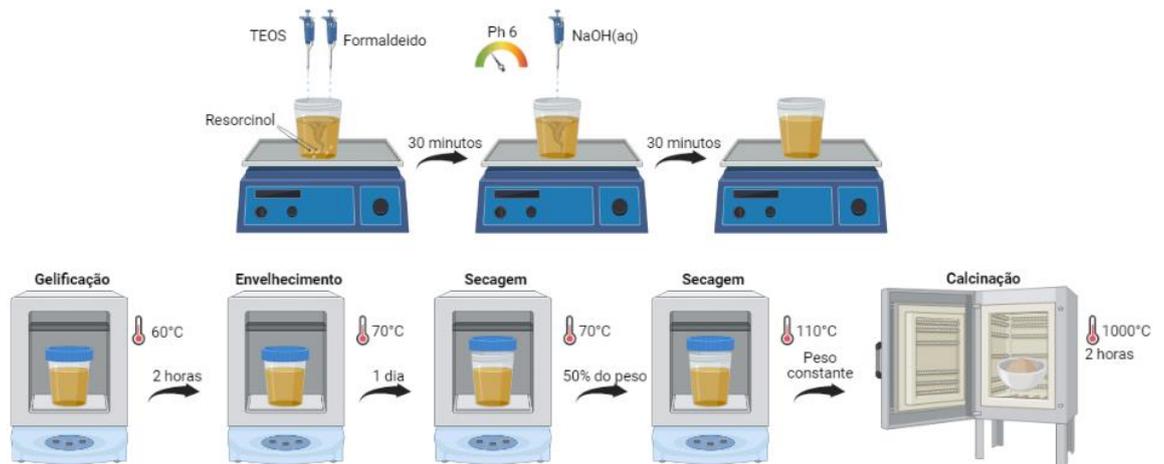
### 3.3 Síntese dos híbridos $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$ e $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$

Os nanocompósitos foram preparados em um reator de teflon com tampa, em duas etapas: I) síntese de xerogel de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e II) síntese de inserção de  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  nos poros do xerogel de sílica.

**Etapa I:** Dissolveu-se 6,055 g de resorcinol em 15 mL de etanol. Em seguida, 2 mL de TEOS e 8,20 mL de formaldeído foram adicionados e a mistura foi mantida sob agitação magnética por 1 hora na temperatura ambiente. Após 30 minutos de agitação, o pH da mistura homogênea foi ajustado para 6 pela adição de NaOH. A agitação manteve-se durante os próximos 30 minutos. A continuação da síntese foi dividida em três etapas: gelificação, envelhecimento e secagem. Na etapa de gelificação, colocou-se o reator fechado sem agitação em uma estufa a 60 °C durante 2 horas. O envelhecimento foi realizado após a gelificação, em que a temperatura da estufa foi aumentada para 70 °C durante 24 horas. Na etapa de secagem, a tampa do reator foi folgada, ficando levemente fechada e mantida na estufa em 70 °C pelo tempo necessário para que houvesse redução de 50% da massa. Em seguida a temperatura foi

aumentada para 110 °C até o peso constante. Finalmente, as amostras foram carbonizadas por aquecimento em 1000 °C por 2 h em forno mufla (taxa de aquecimento de 2 °C por minuto). O esquema dessa etapa está demonstrado na figura 11 a seguir.

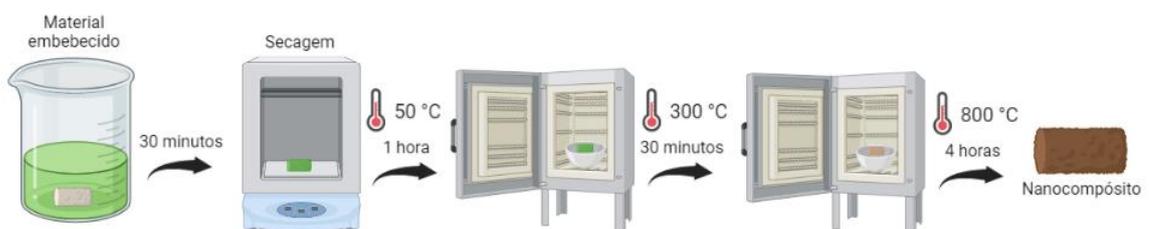
**Figura 11** - Esquema da síntese do xerogel.



**Fonte:** Autoria própria.

**Etapa II:** Com o xerogel pronto, ele foi quebrado em alguns pedaços não tão pequenos e embebido nas soluções precursoras dos óxidos de lantanídeo durante 30 minutos. Retirou-se o material embebido e secou-os em estufa a 50 °C durante 1 hora. Em seguida, o híbrido seco foi calcinado em forno mufla a uma temperatura de 300 °C por 30 minutos, obtendo uma resina expandida entre os poros. O material passou por mais uma calcinação em 800 °C durante 4 horas dando origem aos nanocompósitos híbridos SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1) concentração inicial, SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2) dobro da concentração, SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) concentração inicial e SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) dobro da concentração. Na Figura 12 é apresentado o esquema para preparação dos nanocompósitos.

**Figura 12** - Esquema da síntese dos nanocompósitos.



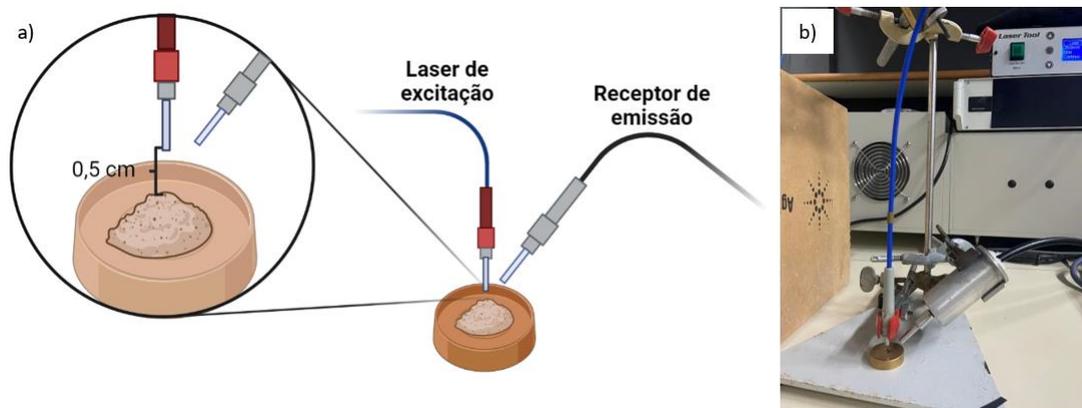
**Fonte:** Autoria própria.

### 3.4 Arranjo experimental utilizado para as medidas de *upconversion*

#### 3.4.1 Medidas em pressão atmosférica

As medidas de emissão de luz branca na pressão atmosférica foram realizadas em uma sala com o mínimo de iluminação possível. As amostras foram levemente maceradas com uma espátula e colocadas dentro de um pequeno orifício sem prensá-las. Para excitar a amostra utilizou-se um laser de 980 nm guiado por uma fibra óptica (ângulo nominal  $14,94^\circ$ ) em distâncias de 0,5 cm e de 0,2 cm entre a ponta da fibra óptica e a superfície da amostra. As emissões foram coletadas por outra fibra óptica (receptor de emissão) colocada sempre na mesma distância (1 cm) da superfície da amostra visando maximizar a detecção. A radiação coletada era guiada para um espectrofluorímetro para análise. O esquema está demonstrado na figura 13. A potência inicial do laser foi a mínimo para excitar a amostra ou a menor potência do laser, chegando até a saturação de leitura do equipamento, aproximadamente  $1 \times 10^7$  contagens por segundo.

**Figura 13** - a) Esquema de posicionamento do laser e receptor nas medidas em pressão ambiente, b) imagem real do posicionamento do laser e receptor.



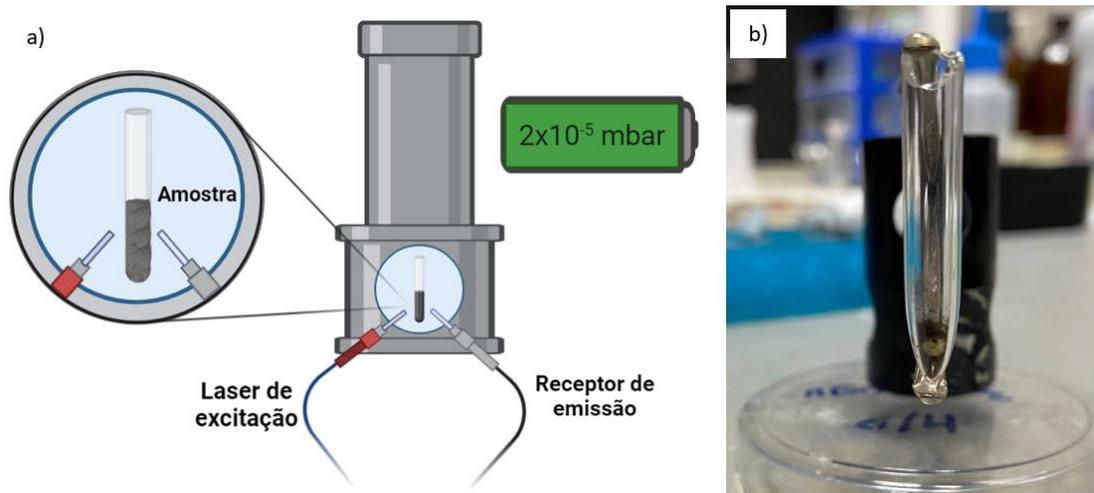
**Fonte:** Autoria própria.

As medidas cinéticas foram realizadas utilizando o mesmo esquema experimental com potências do laser capazes de atingir intensidades em torno de  $3 \times 10^6$  contagens por segundo, que é bem próximo do ponto de saturação do equipamento ( $1 \times 10^7$  contagens por segundo).

### 3.4.2 Medidas em baixa pressão

As medidas de emissão de luz branca em baixa pressão também foram realizadas em uma sala com o mínimo de iluminação possível. As amostras foram levemente maceradas com uma espátula e colocadas dentro de um pequeno tubo de vidro. Esse tubo foi colocado dentro de uma de câmara de vácuo capaz de produzir baixas pressões. Essa câmara tem uma pequena janela de vidro em que é possível observar e excitar o material. Com a câmara fechada, as amostras foram excitadas ao mesmo tempo que a bomba de pressão foi ligada, inicialmente em pressão ambiente até atingir pressões de emissões máximas. A potências do laser utilizadas foram pré-determinadas em ensaios anteriores. Essa determinação foi realizada em pressões em torno de  $2 \times 10^{-5}$  mbar de modo a atingir a saturação do equipamento ( $1 \times 10^7$  contagens por segundo). A potência de saturação foi a usada para excitar as amostras utilizando o mesmo laser de 980 nm. Devido a presença da barreira de vidro, a distância laser/amostra foi maior do que 0,5 cm. Para a aquisição das emissões também se utilizou um fluorímetro ajustando seu receptor bem próximo ao ponto de emissão. O esquema está demonstrado na figura 14.

**Figura 14** - a) Esquema de posicionamento do laser e receptor nas medidas em baixas pressões. b) Imagem real do tubo com amostras em baixas pressões de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) dentro.



Fonte: Autoria própria.

### 3.5 Caracterizações

As caracterizações dos materiais foram realizadas com o intuito de identificação da fase, morfologia, composição e estabilidade dos materiais sintetizados. Para isso, foram feitas análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) de pó, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia e espectroscopia de dispersão em energia (EDS), espectroscopia de reflectância difusa, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia infravermelho (FTIR).

#### 3.5.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TG) foi obtida no laboratório de terras raras (BSTR - Giba) do departamento de Química Fundamental sendo empregado no estudo das propriedades térmicas. As medidas TG refere-se à determinação da variação da massa da amostra em função da temperatura e/ou do tempo.

A avaliação de estabilidade térmica via análise termogravimétrica foi realizada em um analisador termogravimétrico Shimadzu, com uma termobalança modelo DTG-60H em atmosfera de ar sintético, fluxo de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/minuto até 1000 °C.

#### 3.5.2 Difração de raios-X (DRX) de pó

As análises estruturais por difração de raios-X (DRX) foram obtidas pela Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) *campus* das engenharias para todos os materiais sintetizados. A RDX foi usada como método primário de identificação das fases cristalinas existentes nos sistemas obtidos. Os difratogramas de DRX de pó foram adquiridos em um difratômetro de raios-X da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de cobre ( $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ), com passo de  $0,01^\circ$ , tempo de aquisição de 1 segundo e janela angular de  $(2\theta)$  de  $10-70^\circ$ . As fases cristalinas foram identificadas com a ajuda da base de dados da *Crystallography Open Database* (COD) e dos Softwares Match 3 e Mercury 2018.

### 3.5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão em energia (EDS)

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com o intuito de verificar a morfologia dos materiais obtidos. Foi realizado num microscópio eletrônico de varredura, TESCAN – MIRA 3, com aceleração de 10 kV. Todas as amostras foram depositadas sobre fita de carbono dupla face, fixadas em stubs. As amostras foram recobertas com uma camada de aproximadamente de 10 nm (30 segundos de exposição) de ouro. O mapeamento qualitativo da distribuição composicional dos elementos químicos dos compósitos foi realizado através da espectroscopia de dispersão em energia (EDS).

### 3.5.4 Espectroscopia reflectância difusa

Os espectros de absorção foram obtidos pela Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) *campus* das engenharias com base nos dados de reflexão difusa usando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR pelo método Kubelka-Munk. De acordo com Tauc (1966); Makula, Pacia e Macyk (2018), a energia do gap,  $E_g$ , relaciona a absorbância e a energia dos fótons a partir dos espectros obtidos usando a extrapolação linear da reta no eixo x. Os bandgaps das bandas ópticas são determinadas pela aplicação da relação Tauc:

$$[F(R_{\infty})hv]^{1/n} = A(hv - E_g) \quad \text{Eq. 05,}$$

em que  $F(R_{\infty})$  é a função Kubelka–Munk,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência, e  $A$  é uma constante. Cabe destacar que o valor de  $n$  indica a natureza das transições, na qual  $n = 2$  refere-se a transições diretas (KHAN et al, 2019; TAUC, GRIGOROVICH E VANCU, 1966). Os valores de energia de *gap* (direto e indireto) são obtidos pela extrapolação da linha reta no ponto de inflexão dos gráficos de  $[F(R_{\infty})hv]^{1/n}$  versus  $hv$  (DEBANATH; KARMAKAR, 2013).

### 3.5.5 Espectroscopia de fotoluminescência

As propriedades fotoluminescentes foram obtidas no laboratório de terras raras (BSTR – Lumi) do departamento de Química fundamental, com o espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon Fluorolog-3 equipado com fotomultiplicadores R928P Hamamatsu. Todos os espectros

de emissão foram corrigidos por espectros de correção típicos fornecidos pelo fabricante. Como fonte de excitação, foi utilizado um diodo laser contínuo 980 nm (DMC LTDA) com potência de excitação variando de 0,5 a 4,5 W.

### 3.5.6 Espectroscopia infravermelho (FTIR)

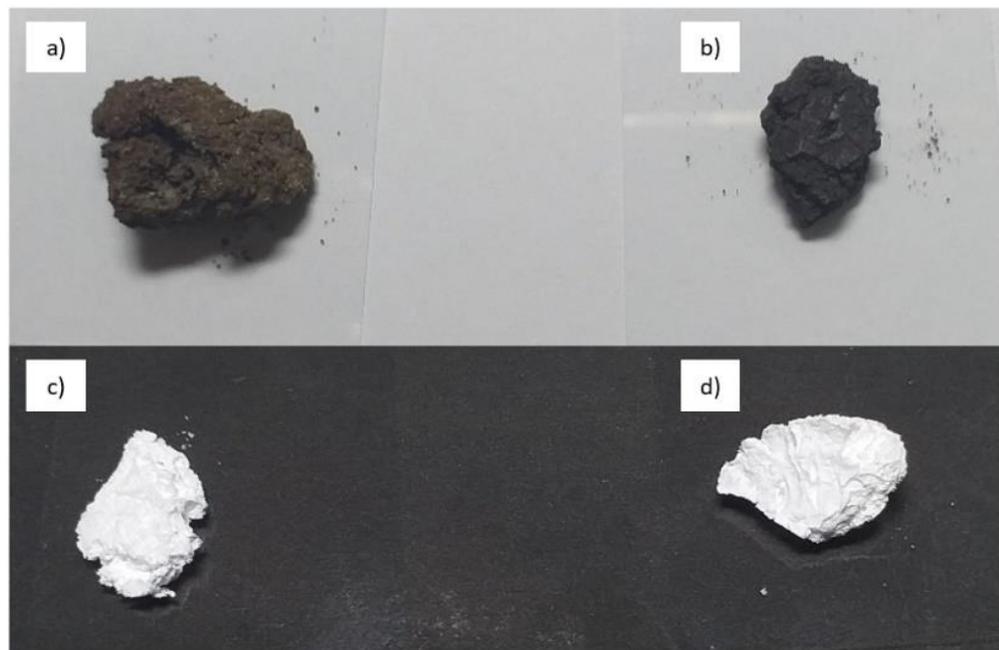
Os espectros de infravermelho foram obtidos na central analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Perkin Elmer, Espectrum 400). A faixa de varredura foi de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando pastilha de KBr.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Estrutural

Inicialmente, tentou-se preparar as NPs separadamente e incorporá-las na síntese do xerogel. Porém, como a síntese do xerogel era em meio ácido, os óxidos das NPs reagiram e não formaram o nanocompósito. Em uma outra tentativa de síntese do xerogel, utilizando agora um meio menos ácido, semelhante a metodologia explanada nesse trabalho, tentou-se incorporar as NPs sintetizadas imediatamente após a adição do NaOH na obtenção do pH 6. Quando se observou o produto da gelificação, a grande maioria das NPs tinha sedimentado. Testou-se diferentes parâmetros e não foi possível estabilizar as NPs. Por conseguinte, resolveu-se tentar sintetizar as NPs dentro dos poros do xerogel. Para isso, sintetizou-se o xerogel como apresentado na metodologia, sendo então o xerogel embebido nas soluções precursoras das NPs e elas foram expandidas já dentro dos poros, formando assim os nanocompósitos ilustrados na figura 15.

**Figura 15** - Fotografias dos nanocompósitos sintetizados. a)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1), b)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2), c)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e d)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2).

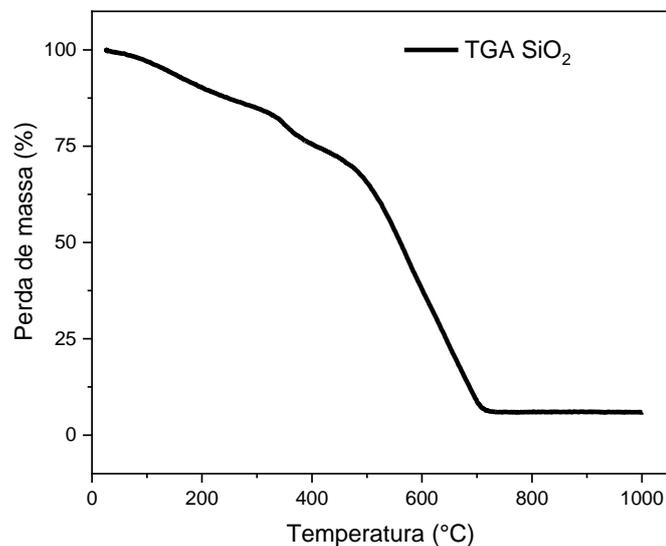


Fonte: Autoria própria.

As imagens dos híbridos sintetizados (Figura 15) mostram as diferenças de cores entre  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) e  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) em virtude das concentrações de  $\text{Pr}^{4+}$  utilizadas. A (figura 15b) tem uma coloração mais escura em relação a (figura 15a) por conter o dobro da concentração de praseodímio. Já as outras duas imagens (figuras 15c e 15d) visualmente são semelhantes pela cor característica do itérbio e da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que também é branca.

Foi avaliada a estabilidade térmica do  $\text{SiO}_2$ , via análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético do material, após a etapa da segunda secagem com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$  até  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . A temperatura de secagem influencia diretamente no tamanho dos poros e nas ligações Si-O do material. A Figura 16 mostra as curvas de TGA (análise termogravimétrica) que foi obtida para a determinação da temperatura de tratamento térmico e obtenção dos óxidos. Observou-se que a curva de TGA tem uma queda acentuada de sua massa em torno de  $490\text{ }^\circ\text{C}$ , finalizando essa perda de massa em  $720\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Figura 16** - Curva de TGA da decomposição térmica do material de  $\text{SiO}_2$  após a segunda calcinação.

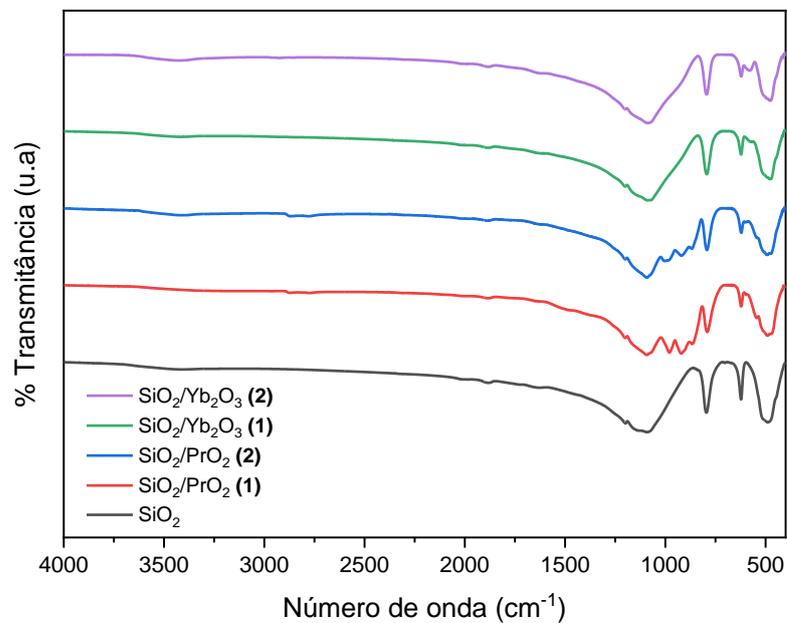


**Fonte:** Autoria própria.

O sucesso da síntese dos nanocompósitos híbridos de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  pode ser confirmado pelos espectros de infravermelho (figura 17) e por difração de raios-X (DRX) através das análises e características estruturais, como fase estrutural e cristalinidade. Todas as amostras foram analisadas na fase sólida utilizando equipamento de DRX de pó. Os

padrões de difração de raios-X de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) e (2) e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e (2), sintetizados nas mesmas condições, são mostrados na figura 18.

**Figura 17** - Espectros de infravermelho para os materiais sintetizados.



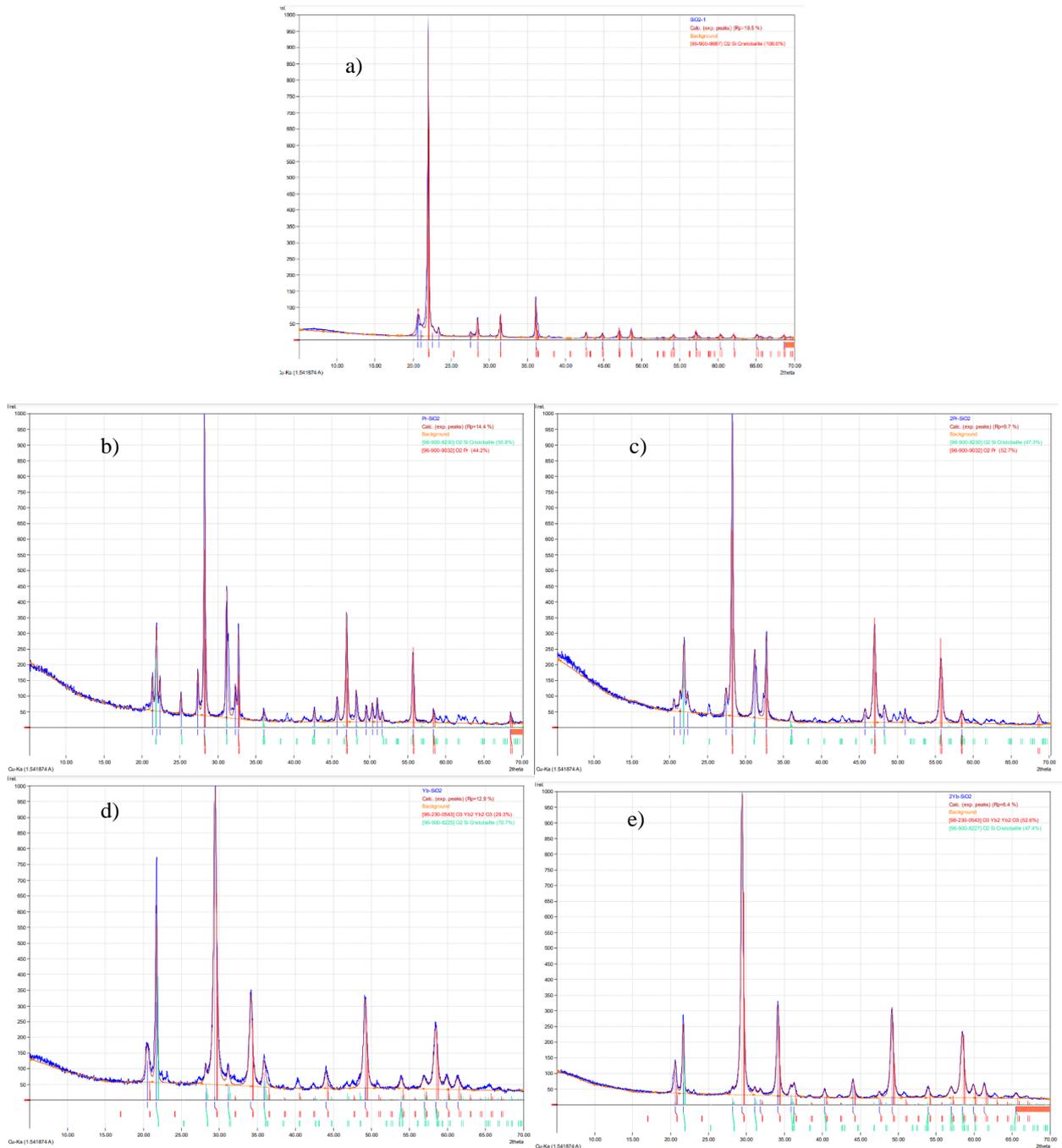
**Fonte:** Autoria própria.

Pode-se observar nos espectros de infravermelho da figura 17 que há uma mudança na estrutura da banda em aproximadamente  $600\text{ cm}^{-1}$  quando se compara os espectros dos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  com o xerogel puro ( $\text{SiO}_2$ ). No caso do  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$ , há também uma estruturação das bandas entre  $850\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .

A difração de raios-X de pó foi realizada para identificar e acompanhar a formação das fases cristalinas. Para o  $\text{SiO}_2$ , figura 18a), pode-se observar dois picos de difração em aproximadamente  $21,55^\circ$  (1,1,1) e  $35,47^\circ$  (2,2,0) indicando que o material apresenta 100% de sua estrutura do tipo cristobalita e grupo espacial  $P213$ . Para o nanocompósito de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) (figura 18b), observa-se uma porcentagem de 44,2% de  $\text{PrO}_2$  recobrindo o  $\text{SiO}_2$ , já para o  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) (figura 18c), tem-se 52,7%. Isso mostra que as diferentes concentrações da solução precursora do  $\text{PrO}_2$ , afeta diretamente a quantidade de óxido recobrindo a matriz de sílica. Em ambos os híbridos,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) e (2), nota-se os mesmos picos correspondentes a cristobalita,  $21,55^\circ$  (1,1,1) e  $35,47^\circ$  (2,2,0), mostrando que a matriz realmente se faz presente,

acrescentando os picos  $28,71^\circ$  (1,1,1),  $33,25^\circ$  (2,0,0),  $47,55^\circ$  (2,2,0) e  $56,45^\circ$  (3,1,1) referentes ao óxido de praseodímio ( $\text{PrO}_2$ ) com grupo espacial Fm-3m. Por fim, tem-se os padrões de DRX dos nanocompósito de  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) (figura 18d), com porcentagem de 29,3% de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  recobrindo a matriz e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) (figura 18e), com 52,6%. Essas porcentagens mostram que a taxa de recobrimento dos híbridos de itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) também depende da concentração de sua solução precursora do  $\text{Yb}_2\text{O}_2$ . Assim como nos nanocompósitos de  $\text{PrO}_2$ , os padrões dos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e (2) apresentam os mesmos picos correspondentes a cristobalita,  $21,55^\circ$  (1,1,1) e  $35,47^\circ$  (2,2,0) sendo recoberta pelo óxido de itérbio pela presença dos picos  $29,82^\circ$  (2,2,2),  $34,56^\circ$  (4,0,0),  $49,59^\circ$  (4,4,0) e  $58,92^\circ$  (6,2,1), com grupo espacial *I*213.

**Figura 18** - Resultado da análise das difrações de raios-X de pó das amostras: a) SiO<sub>2</sub>, b) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1), c) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2), d) SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) e e) SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).



Fonte: Autoria própria.

Na tabela 4 são mostrados os tamanhos médios de cristallitos estimados pela média das medidas das meias alturas dos picos de difração (FWHM) utilizando a lei de Scherrer (Eq. 6).

$$T_c = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad \text{Eq. 06,}$$

em que,  $T_c$  é o tamanho médio dos domínios ordenados (cristalinos), que podem ser menores ou iguais ao tamanho dos grãos, que podem ser menores ou iguais ao tamanho das partículas,  $K$  é a constante de Scherrer, que varia de acordo com a simetria do cristal e, geralmente, utiliza-se o valor de 0,91,  $\lambda$  é comprimento de onda dos raios-X (fonte de cobre (Cu-K $\alpha$ ) = 1,5414 Å = 0,15414 nm),  $\beta$  é a largura do pico a meia altura (FWHM) em radianos e  $\theta$  é ângulo de Bragg, em radianos.

**Tabela 4** - Variação do tamanho médio das amostras.

<b>Material</b>	<b>Tamanho médio de cristalito (nm)</b>
SiO <sub>2</sub>	31,6
SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1)	26,2
SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2)	27,1
SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	16,6
SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	20,7

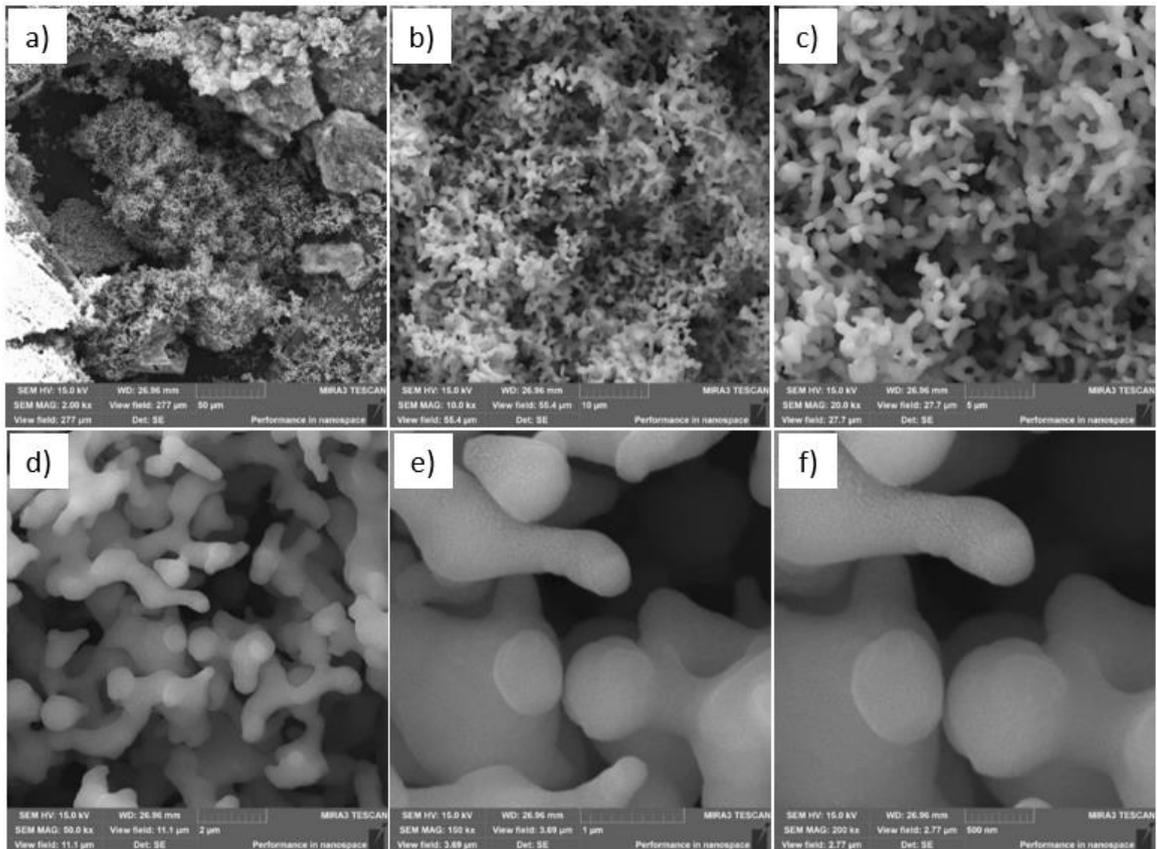
**Fonte:** Autoria própria.

Verificou-se que a incorporação dos óxidos de PrO<sub>2</sub> e de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na matriz da sílica influencia diretamente no tamanho médio de cristalito, acarretando a diminuição dos cristalitos comparados a matriz de SiO<sub>2</sub>. Quando comparamos apenas os nanocompósitos de mesmo metal, observa-se que o aumento da concentração eleva o tamanho do cristalito.

## 4.2 Análise Morfológica

A morfologia do SiO<sub>2</sub> e dos diferentes nanocompósitos híbridos foram investigados através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de dispersão em energia (EDS). As imagens de MEV do SiO<sub>2</sub> (figura 19) mostram uma forma semelhante a alteres que juntos dão origem a vários espaços vazios formando poros.

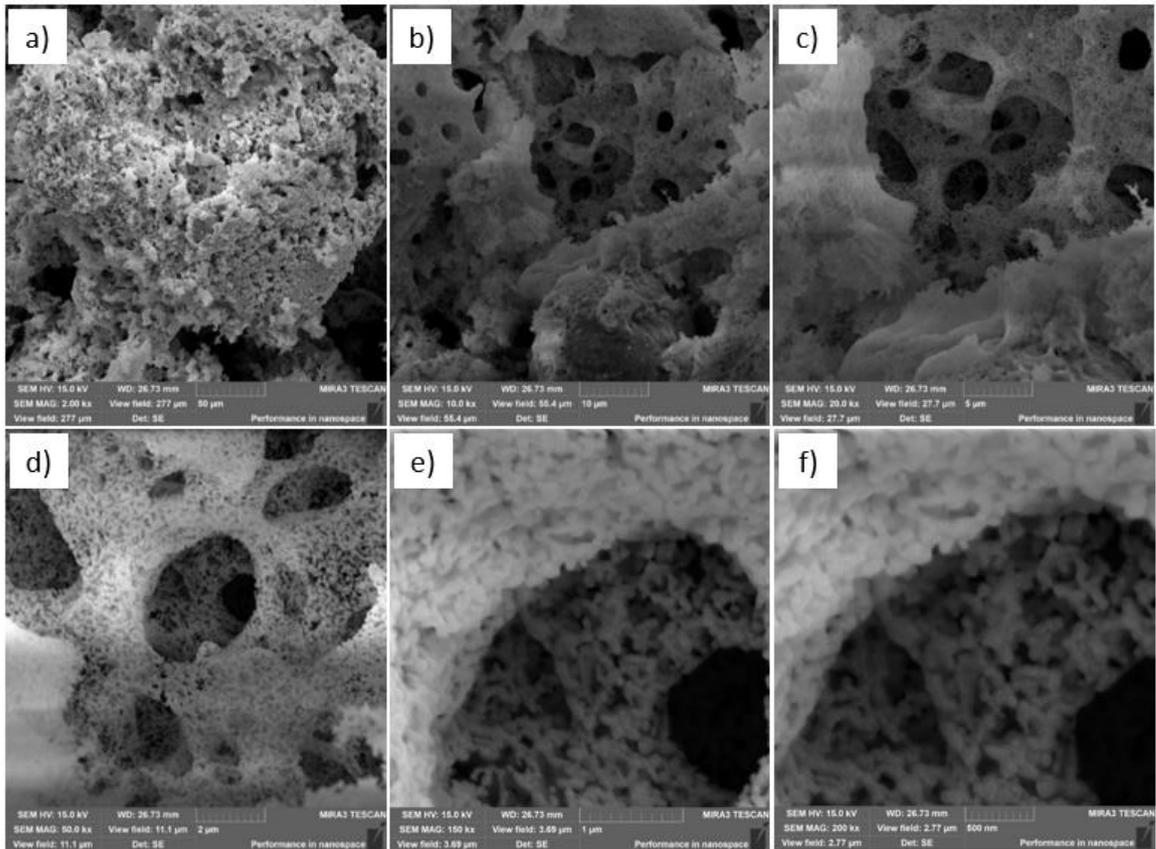
**Figura 19** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de  $\text{SiO}_2$  com ampliações correspondentes às escalas: a) 50  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ , d) 2  $\mu\text{m}$ , e) 1  $\mu\text{m}$ , f) 500 nm.



**Fonte:** Autoria própria.

Na amostra do nanocompósito  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) (figura 20), observa-se poros bem definidos e recobertos pelas NPs do óxido de praseodímio, por isso não se observa nitidamente a forma de alteres. Como a expansão das NPs foram feitas dentro dos poros e recobrendo a matriz de sílica não foi possível estimar com exatidão o tamanho de partícula utilizando as imagens do MEV. Desse modo, conclui-se que seu tamanho está de acordo com o espaço ocupado pelo agregado.

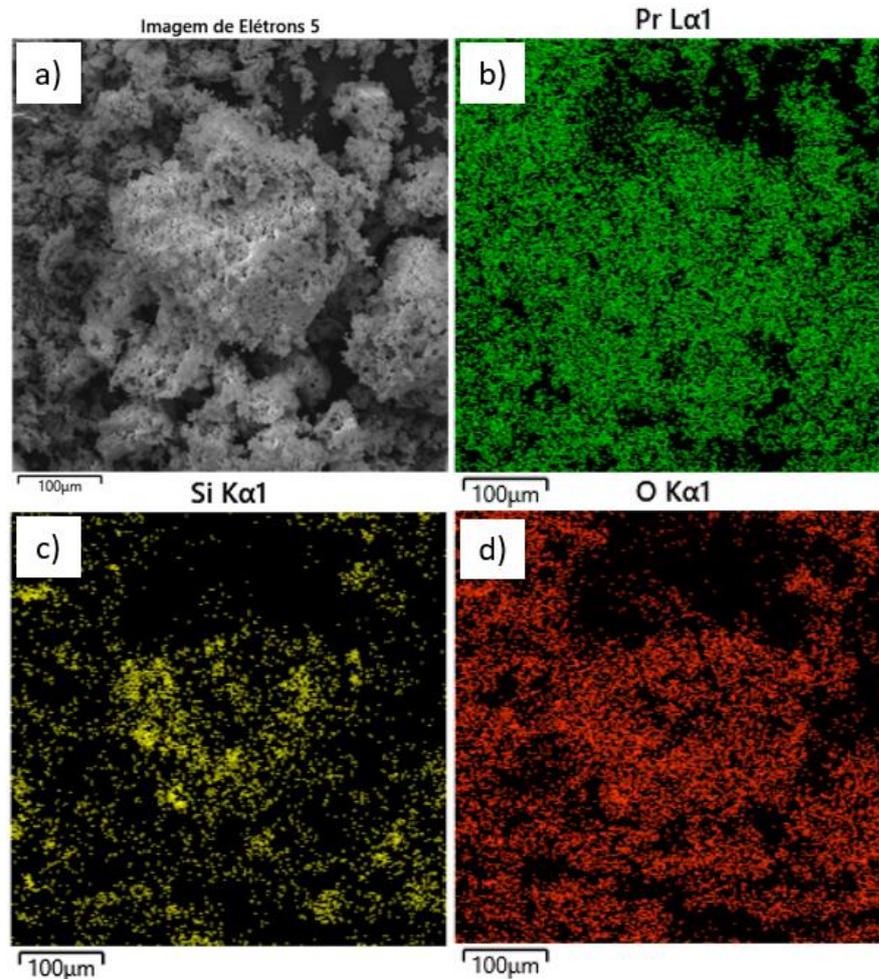
**Figura 20** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ , d) 2  $\mu\text{m}$ , e) 1  $\mu\text{m}$ , f) 500 nm.



**Fonte:** Autoria própria.

Para observar a distribuição das NPs na matriz da sílica usando apenas o MEV fica um pouco difícil, para isso, utilizou-se imagens de EDS (figura 21) evidenciando a localização e boa distribuição sobre toda a matriz da sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de cada elemento participante do material. O praseodímio ( $\text{Pr}^{4+}$ ) está representado pela cor verde, o oxigênio (O) pela cor vermelha e o silício (Si) por amarelo.

**Figura 21** - Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1).

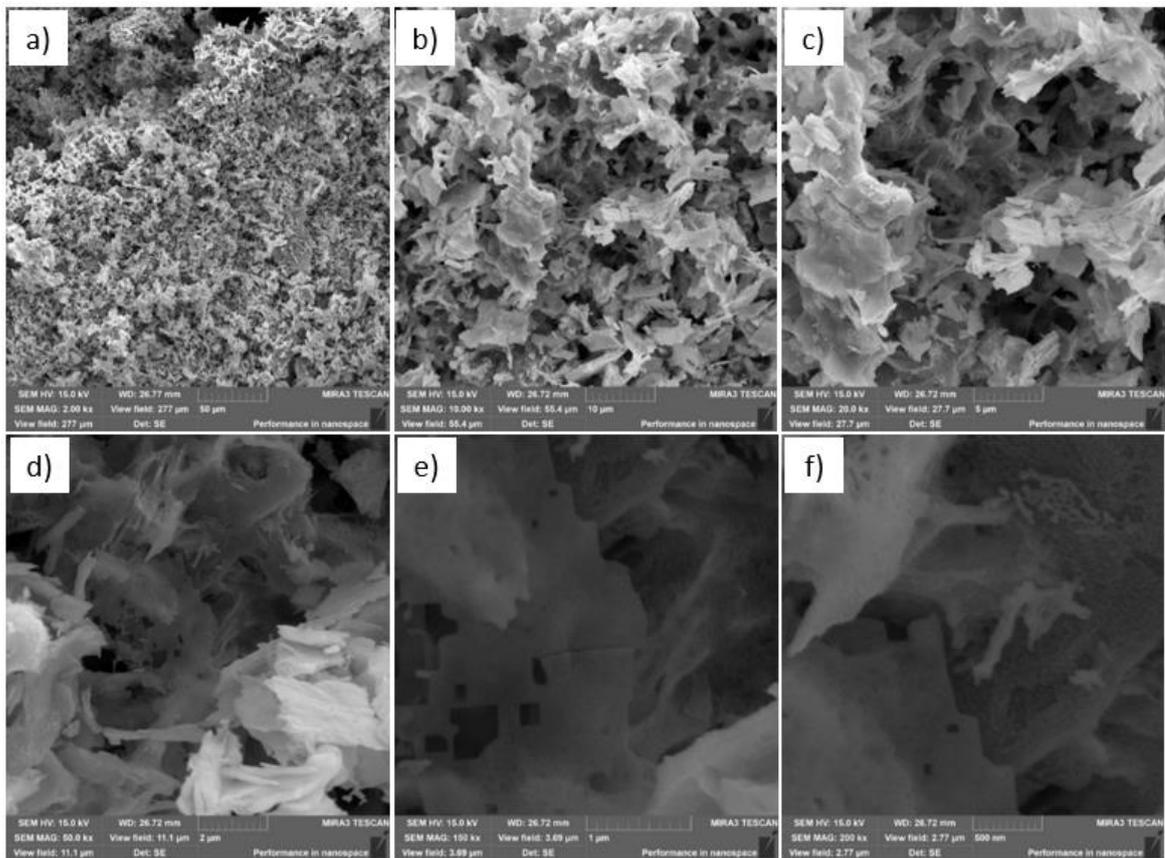


**Fonte:** Autoria própria.

Na imagem a) tem-se a imagem de referência que mostra o recorte do MEV em que foi analisado a distribuição superficial da amostra, enquanto as imagens b), c) e d) mostram a distribuição do praseodímio, silício e oxigênio, respectivamente, com base na referência. Observa-se uma distribuição homogênea desses elementos por todo o material.

Na amostra com o dobro da massa de praseodímio  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) (figura 22), observa-se uma morfologia diferente, não apenas no recobrimento da matriz, mas com aglomerados finos e aspecto laminado. Esse fenômeno pode estar diretamente atrelado a concentração do óxido de praseodímio.

**Figura 22** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ , d) 2  $\mu\text{m}$ , e) 1  $\mu\text{m}$ , f) 500 nm.

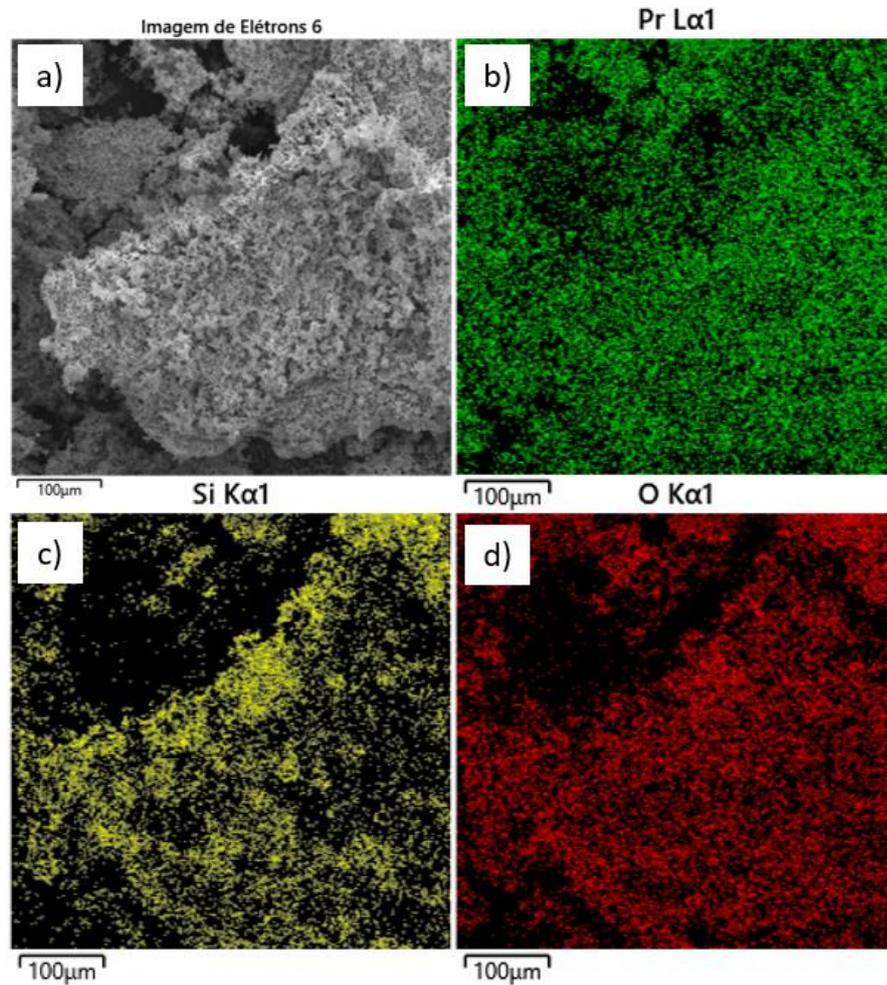


**Fonte:** Autoria própria.

Mesmo com morfologia diferente, os poros são mantidos como pode ser observado nas imagens b) e c). As formas laminadas estão visíveis na imagem d), e) e f). Porém, observa-se uma diminuição ou um melhor preenchimento dos poros.

As imagens com EDS do híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) (figura 23) mostram um aumento expressivo na densidade de praseodímio sobre a matriz de sílica, visualmente é próximo ao dobro da concentração de  $\text{Pr}^{4+}$  em relação ao nanocompósito  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) indicando que a concentração afeta significativamente a distribuição de Pr sobre a matriz de sílica. O praseodímio ( $\text{Pr}^{4+}$ ) está representado pela cor verde, o oxigênio (O) pela cor vermelha e o silício (Si) por amarelo.

**Figura 23** - Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2).

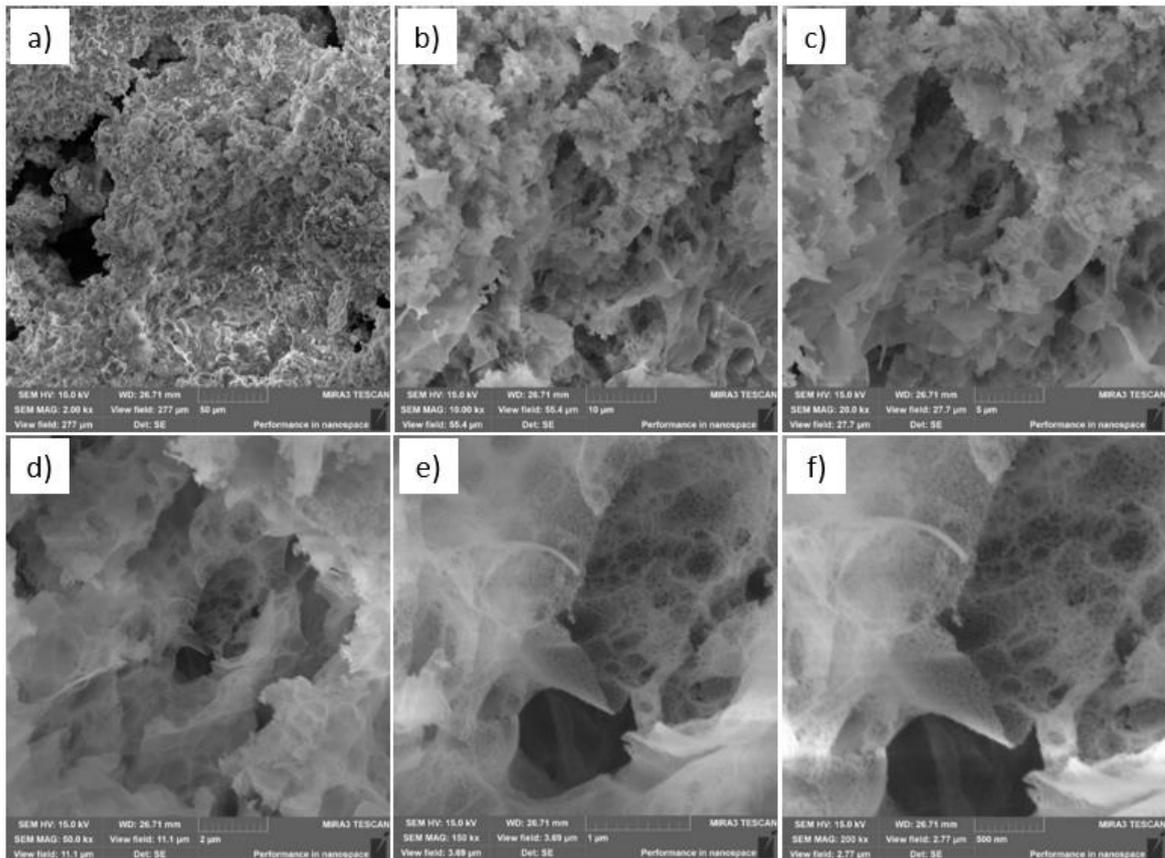


**Fonte:** Autoria própria.

Na imagem a) tem-se a imagem com o recorte de referência do MEV, enquanto as imagens b), c) e d) mostram a distribuição do praseodímio, silício e oxigênio, respectivamente. Observa-se uma distribuição homogênea desses elementos por todo o material.

No híbrido com itérbio  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1), observou-se um recobrimento bem mais expressivo (figura 24), de modo que, aparente, acarretou a diminuição dos tamanhos dos poros. Diminuindo os poros, pode haver uma influência direta na condutividade térmica do material.

**Figura 24** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ , d) 2  $\mu\text{m}$ , e) 1  $\mu\text{m}$ , f) 500 nm.

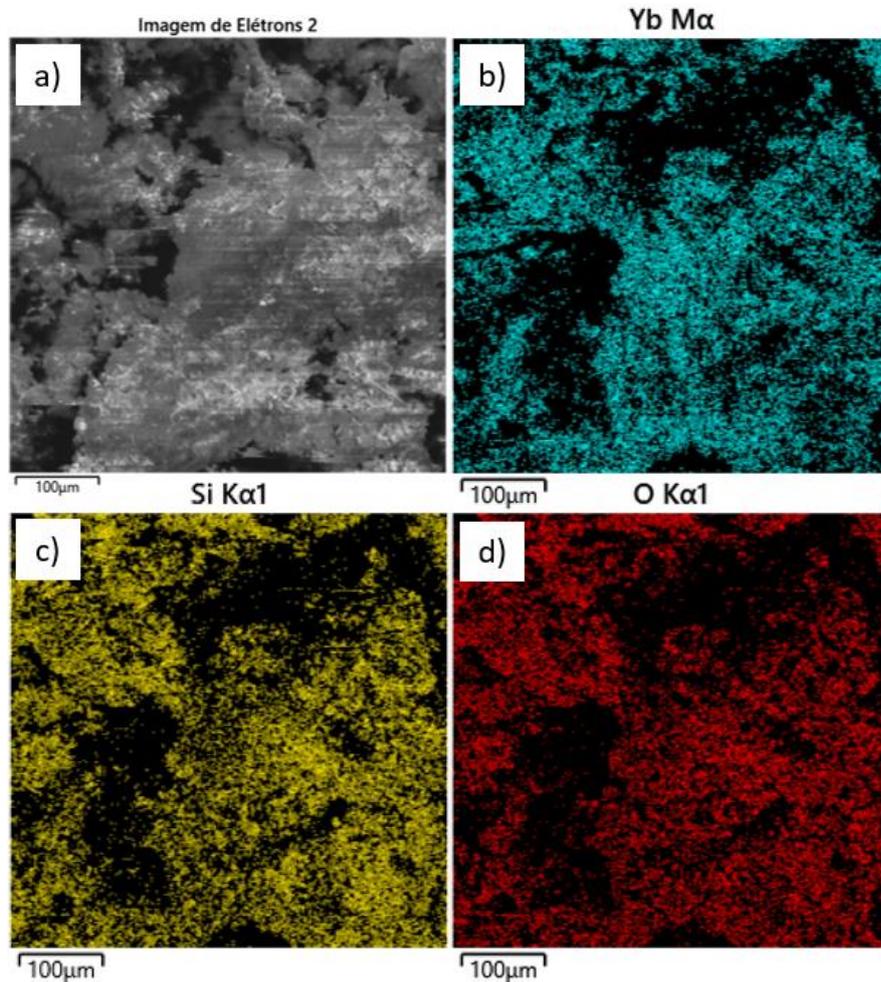


**Fonte:** Autoria própria.

Novamente observa-se um recobrimento mais brando da matriz de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), quando se fala do  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) mantendo a morfologia dos poros assim como foi no nanocompósito de  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) que tinha a metade da concentração em relação ao  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) como pode ser observado nas imagens c) e d).

As imagens com EDS do híbrido  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) (figura 25) também mostram uma distribuição homogênea das NPs de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  sobre toda matriz ( $\text{SiO}_2$ ). O itérbio ( $\text{Yb}^{3+}$ ) está representado pela cor azul, o oxigênio (O) pela cor vermelha e o silício (Si) por amarela.

**Figura 25** - Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1).

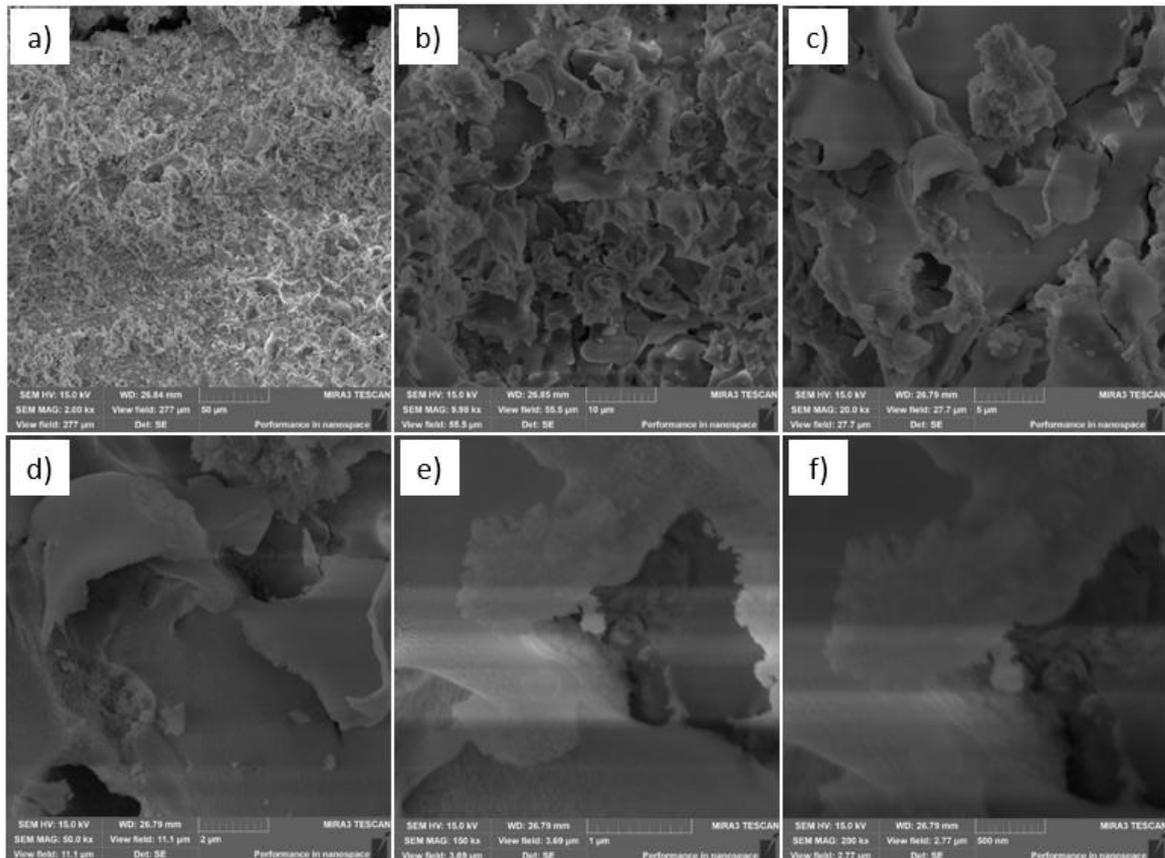


**Fonte:** Autoria própria.

Na imagem a) tem-se a imagem com o recorte de referência do MEV, enquanto as imagens b), c) e d) mostram a distribuição do itérbio, silício e oxigênio, respectivamente. Observa-se uma boa distribuição desses elementos por todo o material.

Para o híbrido  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2), com o dobro da concentração de lantanídeo, observa-se novamente um aspecto laminado com camadas mais espessas e curvadas diminuindo e/ou recobrando os poros (figura 26). Diante desse MEV pode-se inferir que a concentração dos óxidos muda a morfologia do material, tornando-o laminado e com um maior potencial de preenchimento dos poros da matriz de sílica.

**Figura 26** - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) com ampliações correspondentes às escalas: a) 50  $\mu\text{m}$ , b) 10  $\mu\text{m}$ , c) 5  $\mu\text{m}$ , d) 2  $\mu\text{m}$ , e) 1  $\mu\text{m}$ , f) 500 nm.

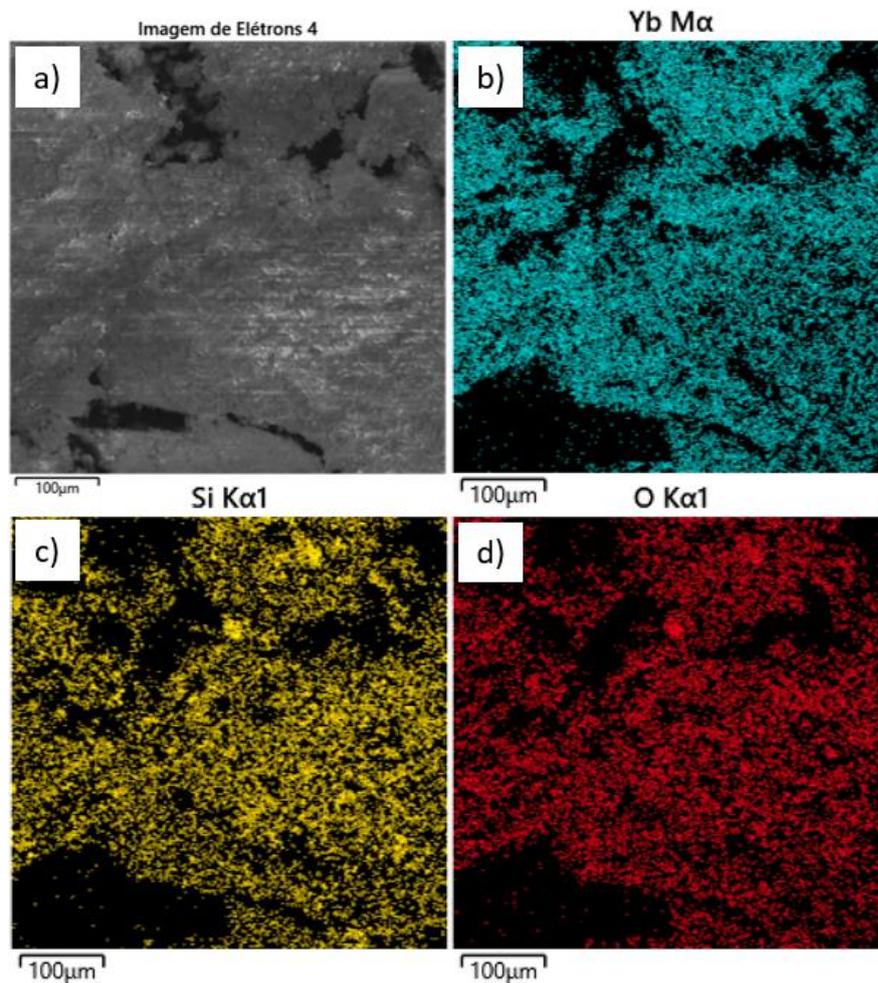


**Fonte:** Autoria própria.

Novamente observa-se um recobrimento mais expressivo da matriz de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), quando se fala do  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) em relação ao  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2). Mesmo diferenciando a morfologia, os nanocompósitos com o dobro da concentração mantém os poros como pode ser observado nas imagens b), c) e d). As formas laminadas estão visíveis na imagem e) e f). Observa-se que o aspecto laminado e a curvatura nas bordas das lâminas são ainda mais expressivos para o  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) em relação ao  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2).

Em sua imagem de EDS, figura 27, observou-se uma concentração bem maior de itérbio no  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2), sobre toda a matriz da sílica em relação ao híbrido  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1).

**Figura 27** - Espectroscopia de dispersão em energia (EDS) de  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2).



**Fonte:** Autoria própria.

As imagens de MEV e EDS indicam que as nanopartículas de óxido de lantanídeo se distribuíram homogeneamente nos poros do xerogel, diminuindo o tamanho médio dos poros comparado ao xerogel puro. Também se verificou um aumento na quantidade de lantanídeo recobrando a matriz quando a concentração foi duplicada.

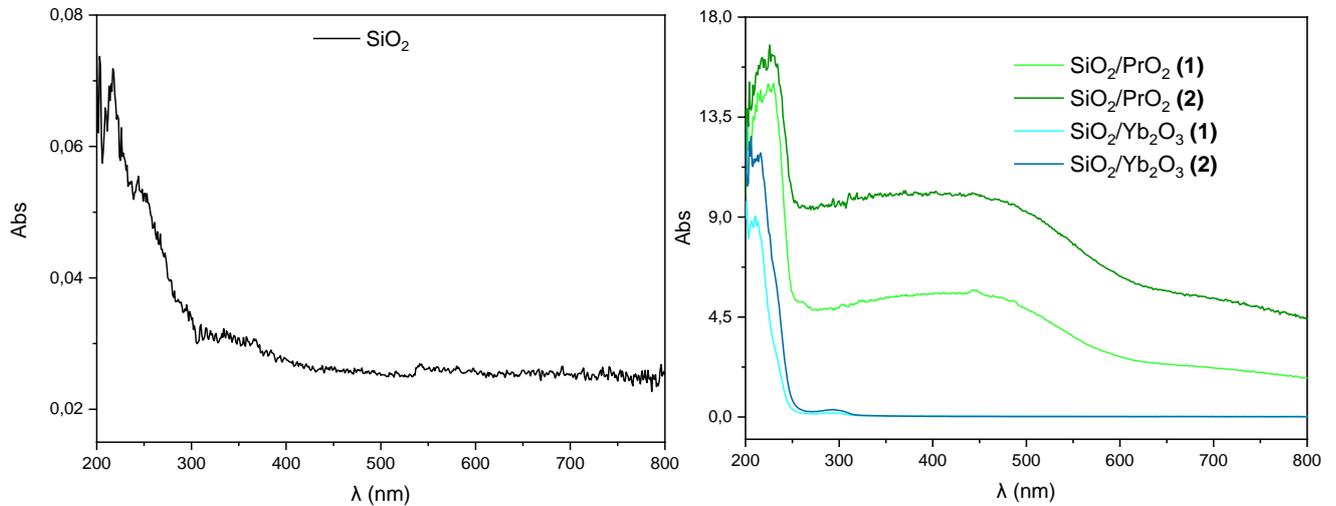
### 4.3 Propriedades Ópticas

Para as avaliações das propriedades ópticas, foram utilizados espectros de absorção compreendendo as regiões do ultravioleta ao início do infravermelho próximo, a saber, de 200 a 800 nm (figura 28). Todos os espectros apresentam uma banda intensa em 200-260 nm

atribuída, portanto, às transições envolvendo a matriz,  $\text{SiO}_2$ . Nota-se que a absorbância da matriz é muito menor que dos híbridos, mostrando que na região de interesse, a saber, comprimentos de onda maiores que 800 nm (infravermelho próximo), a matriz não deve afetar a absorção das espécies de óxido de lantanídeo. Nos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  apresentados nas figuras 28b e 28c tem-se uma banda larga entre 300 e 600 nm característica do  $\text{PrO}_2$ . Nota-se que a absorbância em 400 nm do híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) é o dobro daquela no híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1), indicando uma maior concentração de centros ópticos no híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2), o que é consistente com o dobro da concentração e as imagens de EDS destas amostras. Ainda, os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  apresentam absorbâncias elevadas em 800 nm, podendo-se inferir que a absorção será muito elevada na região da excitação com o laser em 980 nm. Nos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  observa-se nas figuras 28d e 28e uma banda pouco intensa em 300 nm e nenhuma absorção entre 350 e 800 nm. Entretanto, é conhecido da literatura que o íon  $\text{Yb}^{3+}$  apresenta uma absorção significativa em torno de 980 nm.

As diferenças nos espectros de absorção dos híbridos com  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  podem ser racionalizadas com base nas possíveis bandas de transferência de carga presentes nesses óxidos. No caso do  $\text{PrO}_2$ , que contém íons  $\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , pode-se inferir a presença de banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT), uma vez que o estado de oxidação +3,  $\text{Pr}^{3+}$ , do praseodímio é muito comum, enquanto a energia de ionização do ânion óxido,  $\text{O}^{2-}$ , deve ser pequena, propiciando uma banda LMCT com energia baixa. Comparativamente, o óxido  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  contém íons  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , podendo então originar banda de transferência de metal-ligante (MLCT), uma vez que o estado de oxidação +4,  $\text{Yb}^{4+}$ , do itérbio é acessível (Tabela 2). Entretanto, essa banda MLCT implicaria na aceitação de densidade eletrônica pelo ânion óxido,  $\text{O}^{2-}$ , o que é improvável, tornando a energia dessa banda MLCT muito alta.

**Figura 28** - Espectros de absorção para amostras de a) SiO<sub>2</sub>; b) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1), SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2), SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) e SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).



Fonte: Autoria própria.

Observa-se para os híbridos de praseodímio bandas largas em torno de 250-600 nm, e em 600 nm estendendo-se até o infravermelho próximo em cerca de 1000 nm (FILHO et al., 2019). A banda em menor comprimento de onda (210-250 nm) deve-se à transição interconfiguracional  $4f \rightarrow 5d$  no íon  $\text{Pr}^{4+}$  de acordo com cálculos de estrutura de bandas. Sendo assim, propomos que a banda larga em  $\sim 500$  nm seja atribuída à banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT)  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Pr}^{4+}$ , pois o estado trivalente do íon lantanídeo é o mais comum (mais estável). Para explicar a grande largura dessa banda LMCT ( $\sim 500$  a  $1000$  nm) propomos que a energia da transição LMCT dependa da posição do centro óptico  $\text{O}^{2-}-\text{Pr}^{4+}$  ao centro da partícula até a superfície. A explicação para este comportamento pode ser dada considerando que a energia da banda LMCT depende da energia de ionização do ligante,  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^- + e^-$ ,  $\text{EI(L)}$ , da afinidade eletrônica do íon lantanídeo,  $\text{Pr}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{AE(M)}$ , ambas no ambiente cristalino das NPs, e diferença entre as interações eletrostáticas dos cátions ( $\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ ) e dos ânions ( $\text{O}^{2-}$  e  $\text{O}^-$ ) na rede iônica das NPs. A saber,

$$E_{\text{LMCT}} \cong \text{EI(L)} - \text{AE(M)} + \Delta E_{\text{el}} \quad \text{Eq. 07,}$$

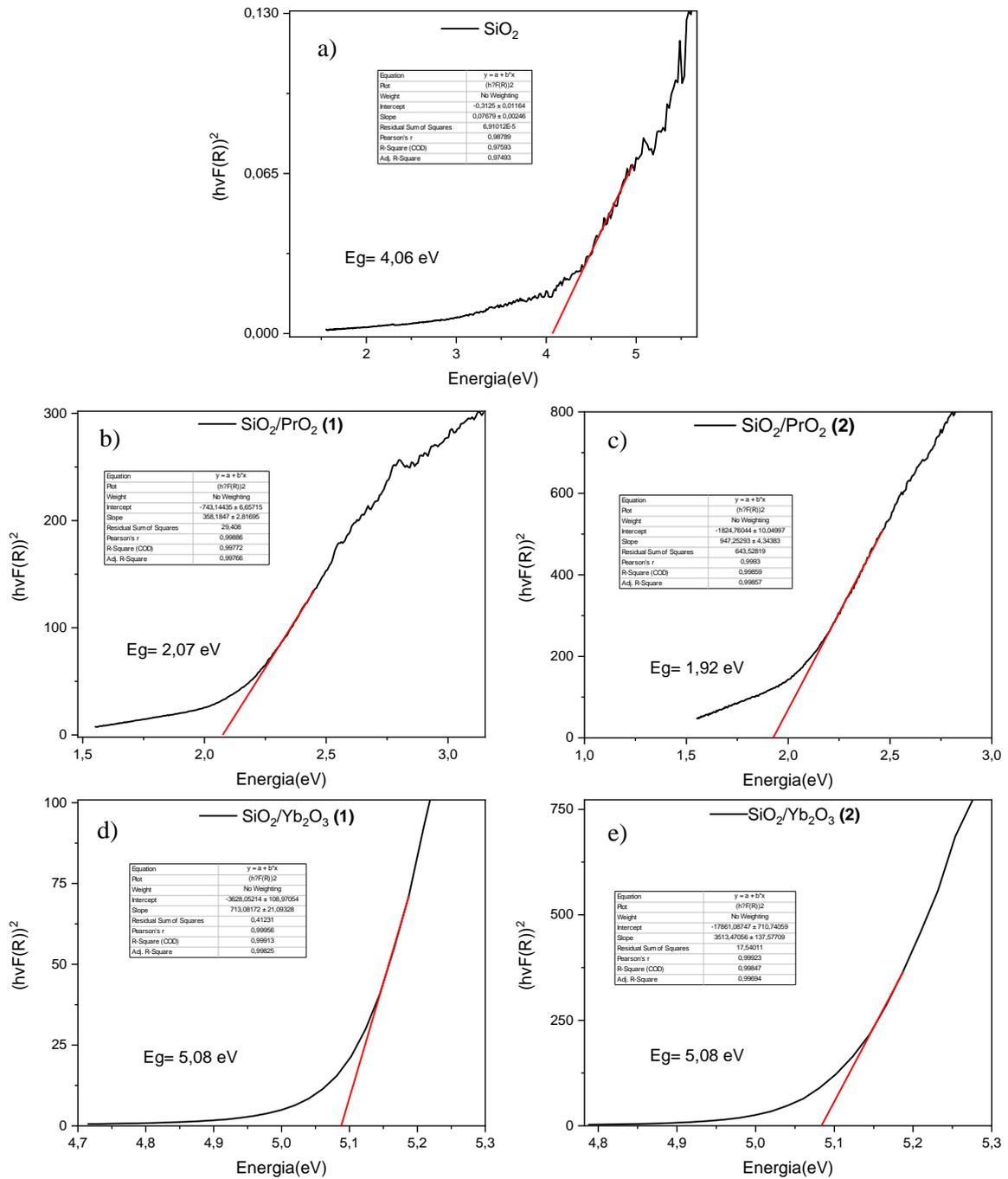
em que  $\Delta E_{\text{el}}$  é a variação das interações eletrostáticas dos cátions ( $\text{Pr}^{4+}$  e  $\text{Pr}^{3+}$ ) e dos ânions ( $\text{O}^{2-}$  e  $\text{O}^-$ ) na rede iônica das NPs. Pode-se inferir que a afinidade eletrônica do íon  $\text{Pr}^{4+}$  e que  $\Delta E_{\text{el}}$  sejam praticamente independentes das posições dos íons na rede cristalina das NPs. Entretanto, espera-se que a energia de ionização do ânion  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{EI(L)}$ , seja fortemente dependente da sua posição na NP. Por exemplo, se os ânions  $\text{O}^{2-}$  estiverem na região central da NP, o potencial eletrostático exercido pelos demais íons devem ser homogêneos e

comparável àquele no cristal, estabilizando o óxido e, portanto, esses ânions  $O^{2-}$  devem apresentar elevadas energias de ionização. Entretanto, os ânions  $O^{2-}$  que estiverem próximo à superfície da NP não serão mais tão estabilizados pelo potencial eletrostático iônico, pois não há íons na região acima da superfície, fazendo com que esses ânions  $O^{2-}$  tenham menores energias de ionização. Logo, as energias das LMCTs referentes aos ânions  $O^{2-}$  na região central da NP devem ser elevadas e diminuíam à medida que os ânions que originam essas bandas se aproximam da superfície. Com isso, pode-se atribuir as absorções em comprimentos de onda longos na região do infravermelho próximo às LMCTs de ânions  $O^{2-}$  nas superfícies das NPs.

Com base na extrapolação de gráficos de Tauc, a saber, o produto da função de Kubelka-Munk,  $F(R_{\infty})$ , que pode ser obtida da absorvidade molar, e da energia  $h\nu$ , elevado ao expoente  $1/n$ ,  $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/n}$  versus a energia,  $E = h\nu$  (DEBANATH; KARMAKAR, 2013), foi possível obter as energias de gap,  $E_g$ , para todas as amostras (figura 29).

Na Tabela 5 estão apresentados os valores das energias de gap,  $E_g$ , encontrados para a matriz  $SiO_2$  e todos os nanocompósitos sintetizados. Observou-se uma diminuição significativa das energias de gap para os híbridos  $SiO_2/PrO_2$  em relação a matriz de sílica. Nota-se que o aumento da concentração do óxido de praseodímio no híbrido  $SiO_2/PrO_2$  (2) diminuiu ainda mais o valor da energia de gap. Pode-se inferir que esta diminuição da energia de gap esteja relacionada à presença de bandas de transferência de carga ligante-metal com energias correspondentes às regiões de visível e infravermelho próximo, cujas intensidades aumentam com o aumento do número de NPs recobrindo as superfícies dos poros da matriz de sílica. Os valores das energias de gaps encontrados para os híbridos de praseodímio estão bem próximos aos encontrados por Kanoun et al. (2012) e Seifarth et al. (2009) nos óxidos puros. No caso dos híbridos com óxido de itérbio,  $Yb_3O_2$ , as energias de gap foram maiores que a da matriz  $SiO_2$ , e não variaram com o aumento da concentração do óxido de itérbio na solução precursora. Estes resultados podem ser racionalizados pela ausência de bandas LMCT ou MLCT com energias baixas o suficiente para afetar o gap de energia dos híbridos  $SiO_2/Yb_3O_2$ . Novamente, observou-se energias de gap dos híbridos semelhantes aos reportados por Munawar et al., (2020) e Rammah et al., (2020) para o  $Yb_3O_2$  puro. Dessa maneira, compreende-se que a matriz de sílica influenciou significativamente as energias de gap dos híbridos.

**Figura 29** - Gráficos de Tauc para a determinação das energias de gap,  $E_g$ , para amostras a)  $\text{SiO}_2$ , b)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1), c)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2), d)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e e)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2).



Fonte: Autoria própria.

**Tabela 5** - Valores das energias de gap da matriz SiO<sub>2</sub> e dos híbridos sintetizados.

<b>Material</b>	<b>Energia de gap, <math>E_g</math> (eV)</b>
SiO <sub>2</sub>	4,06
SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (1)	2,07
SiO <sub>2</sub> /PrO <sub>2</sub> (2)	1,92
SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	5,08
SiO <sub>2</sub> /Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	5,08

**Fonte:** Autoria própria.

Esses resultados relacionados às absorções e energias de gap dos híbridos são relevantes para as respostas ópticas para os diferentes nanocompósitos, em particular, a absorção de radiação na região do infravermelho próximo e sua conversão em luz branca. De fato, os híbridos SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> apresentam elevada absorção num amplo intervalo espectral, particularmente, na região do infravermelho próximo, tornando-os candidatos como conversores de energia em células solares para aproveitamento dessa região do espectro solar (LENERT et al., 2014, STEFANSKI et al., 2017).

#### **4.4 Radiação térmica induzida pela absorção em 980 nm**

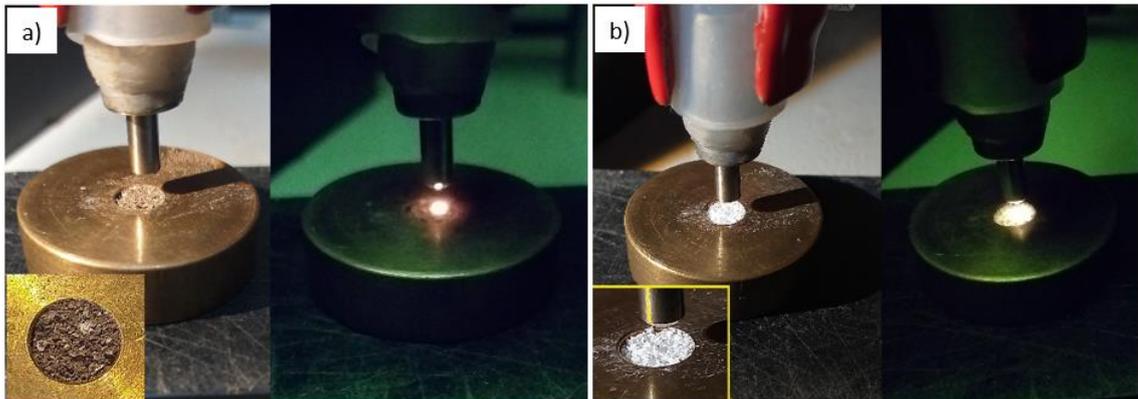
O modelo proposto para explicar a emissão de luz branca com espectro contínuo consiste na conversão da energia absorvida do feixe de radiação na região do infravermelho próximo em calor que causa o aquecimento local significativo levando à emissão de luz visível por radiação térmica fotoinduzida. Essa emissão pode ser descrita como o emissor de corpo negro, o qual depende da temperatura que a região da excitação do laser atinge em regime de estado-estacionário (CARVALHO, 2021).

A emissão de luz branca foi observada em todas as amostras, na pressão ambiente, e as fotografias dessa emissão para dois exemplos dos híbridos SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão mostradas na figura 30.

Realizou-se medidas dos espectros de emissão (entre 350 e 800 nm) sob excitação em 980 nm com a ponta da fibra óptica do laser numa distância de 0,5 e 0,2 cm da superfície da amostra, em pressão ambiente. As diferentes distâncias foram escolhidas com base na facilidade ou dificuldade dos híbridos de emitir fótons. O praseodímio tem uma maior facilidade de emitir necessitando de densidades de potência menores, consequentemente em

distâncias maiores. Já o Itérbio necessita de uma densidade de potência maior podendo ser atingida diminuindo a distância da ponta do laser para a amostra. Foram feitas análises nas distâncias de 0,5 cm e 0,2cm para os híbridos de  $\text{Pr}^{4+}$  e 0,2 cm nos híbridos de  $\text{Yb}^{3+}$  nos ensaios em pressão ambiente.

**Figura 30** - Emissões de luz branca das amostras sob excitação em 980 nm: a)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) 0,5 cm e b)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) 0,2 cm.



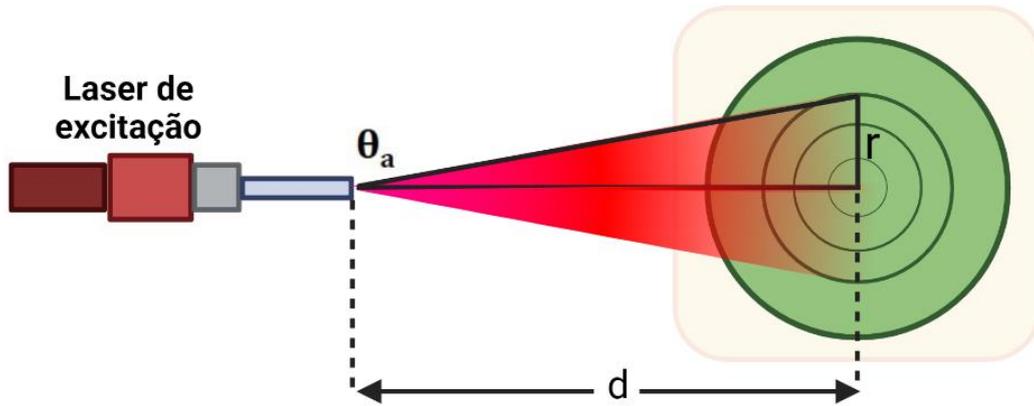
**Fonte:** Autoria própria.

De fato, a distância da ponta da fibra óptica à superfície da amostra define a área iluminada, pois quando se aproxima a ponta da fibra, diminui a área iluminada. Logo, para uma mesma potência do laser, e considerando que o número de fótons se mantém constante com a distância, a densidade de potência aumenta com a diminuição da distância, pois diminui a área iluminada. Entretanto, com o aumento da área iluminada, mais centros ópticos vão ser excitados e maior será a absorção. Para que o mesmo número de centros ópticos sejam excitados na distância menor (menor área iluminada), tem-se uma densidade de potência maior. Isso pode ser quantificado pelo cone de luz da fibra óptica, que é caracterizado pelo número de abertura NA (ou abertura numérica). Nas especificações da fibra encontrou-se o valor de  $14,94^\circ$ . Com isso, pode-se calcular os valores das densidades de potências utilizando inicialmente a expressão da tangente (Eq. 08), em seguida calculando a área (Eq. 09) e por fim, a densidade de potência (Eq. 10) como mostrado a seguir. A tangente do ângulo do cone de luz da fibra óptica ou ângulo de abertura,  $\tan(\theta)_a$ , é dada por

$$\tan(\theta)_a = r/d \quad \text{Eq. 08,}$$

em que  $r$  é o raio do círculo iluminado pela fibra óptica e  $d$  é a distância entre a ponta fibra óptica e a superfície (0,2 cm ou 0,5 cm), conforme esquema na figura 31.

**Figura 31** - Esquema da geometria para a determinação do valor do raio da área iluminada.



Fonte: Autoria própria.

Considerando o ângulo de abertura igual a  $14,94^\circ$ , obtêm-se os seguintes valores dos raios do círculo iluminado,  $r$ :  $0,0262$  cm para a distância de  $0,2$  cm e  $0,0655$  cm para distância de  $0,5$  cm, com os quais pode calcular o valor da respectiva área iluminada  $A$ :

$$A = \pi r^2 \quad \text{Eq. 09,}$$

que vale  $0,0123$  cm<sup>2</sup> para distância de  $0,2$  cm e  $0,002$  cm<sup>2</sup> para  $0,5$  cm. Com o valor da área de excitação,  $A$ , obtém-se a densidade de potência,  $P_D$  como

$$P_D = P/A \quad \text{Eq. 10,}$$

em que  $P$  é a potência do laser.

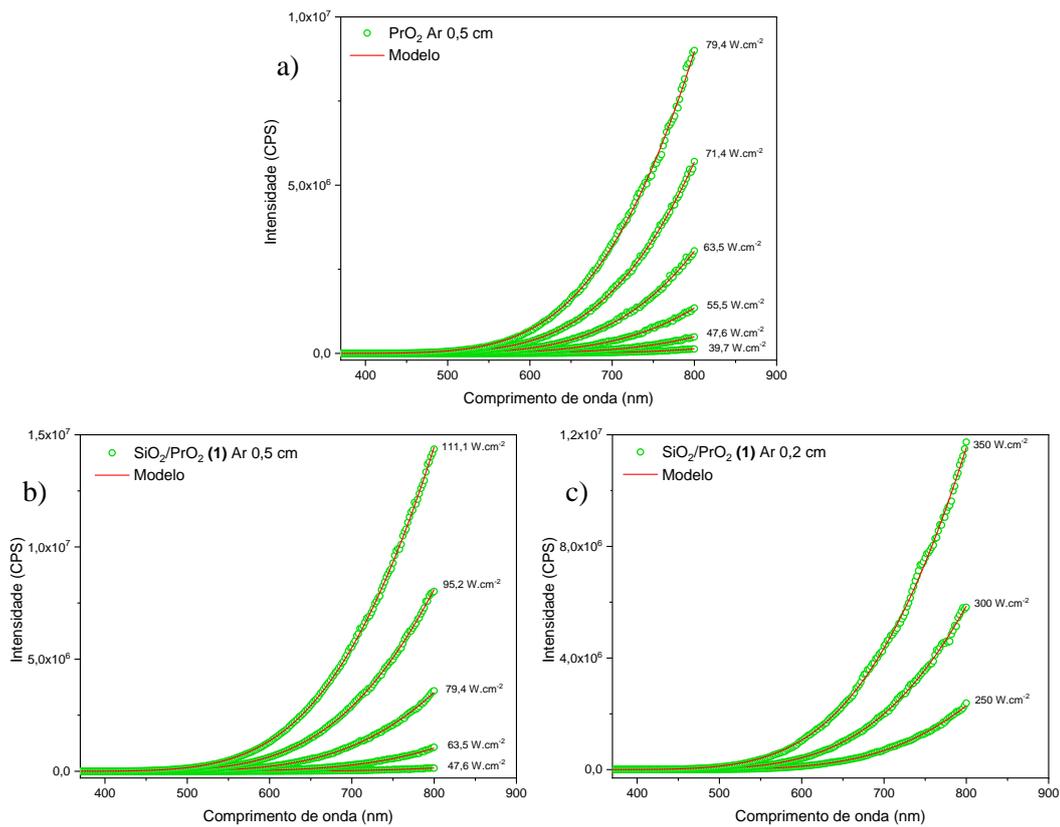
De fato, a maneira mais adequada de determinar a densidade de potência consiste na medição da quantidade de fótons por dispositivos apropriados, como câmeras especializadas (“powermeters”). Além de fornecer a área iluminada à uma dada distância da ponta da fibra óptica, o dispositivo fornece também o perfil da fonte de excitação, que aqui estamos considerando como gaussiano. Tais medições estão em andamento e quando estiverem disponíveis serão utilizadas para recalculas as densidades de potência apresentadas a seguir.

Os espectros de emissão, sob excitação com diferentes densidades de potência do laser, obtidos para o óxido de praseodímio na forma de pó, e dos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) e (2) nas distâncias de  $0,5$  e  $0,2$  cm estão ilustrados na figura 32. As linhas (vermelhas) nesses espectros e nos demais correspondem ao ajuste dos dados espectrais à fórmula de Planck (Eq. 11) para a radiação de corpo negro:

$$L_{\text{bb}}(\lambda, T) = a\lambda^{-5}(e^{b/\lambda} - 1)^{-1}, \quad a = 2\pi hc^2, \quad b = hc/k_{\text{B}}T \quad \text{Eq. 11,}$$

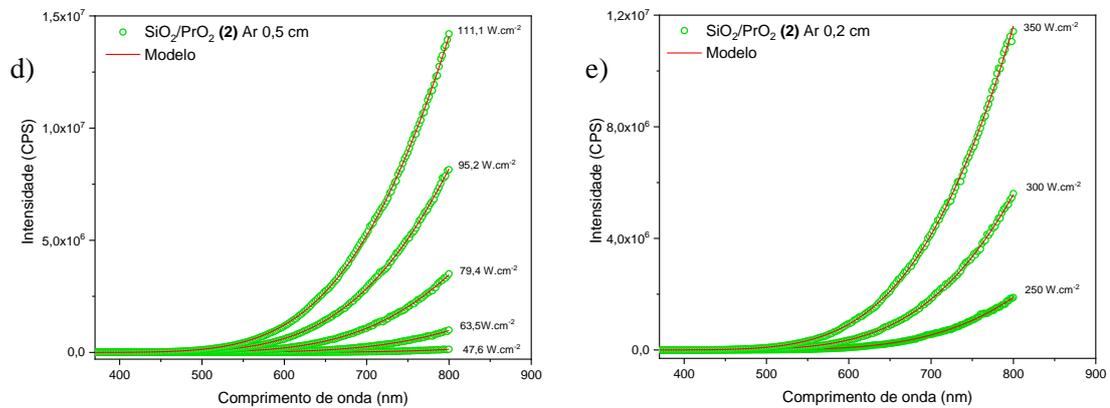
em que  $L_{\text{bb}}(\lambda, T)$  é a radiância espectral, proporcional à intensidade de emissão,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $h$  é a constante de Planck,  $c$  é a velocidade da luz,  $k_{\text{B}}$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura (Kelvin). A intensidade de emissão,  $I_{\text{obs}}$ , foi medida como contagem de fótons por segundo sobre uma área não especificada da fibra óptica e do detector, tal que,  $L_{\text{bb}} \propto I_{\text{obs}}$ . Devido ao fato de a constante de proporcionalidade nesta relação não ser conhecida, tratou-se as constantes  $a$  e  $b$  na expressão para emissão térmica, Eq. (11), como parâmetros ajustáveis. Os ajustes não-lineares foram realizados com o programa Origin® 2018 e do parâmetro ajustado  $b$  foi obtida a temperatura da região responsável pelo espectro de emissão.

**Figura 32** - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm, na pressão ambiente: a) PrO<sub>2</sub> 0,5 cm, b) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1) 0,5 cm, c) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1) 0,2 cm, d) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2) 0,5 cm, e) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2) 0,2 cm. As linhas vermelhas são os ajustes dos dados espectrais à fórmula de Planck.



(continua na próxima página)

(continuação da figura na página anterior)



Fonte: Autoria própria.

Quando se diminui a distância entre a ponta da fibra óptica do laser e a amostra, claramente, atinge-se a saturação muito mais rápido. Esse fator está relacionado a densidade de potência. Com a curta distância, a densidade de potência é maior, visto que há uma diminuição no diâmetro do ponto do feixe focalizado, mas diminui a área de excitação e, portanto, a área de irradiação térmica (STREK *et al.*, 2017). Nos espectros acima, claramente se observa que para obter emissões semelhantes nas distâncias de 0,5 e 0,2 cm, a densidade de potência do laser tem que ser muito maior para a distância de 0,2 cm (e.g., 350 W cm<sup>-2</sup>) do que para a distância de 0,5 cm (e.g., 111,1 W cm<sup>-2</sup>). Isto deve-se ao fato de a distância de 0,5 cm corresponder a uma maior área iluminada e, portanto, mais centros ópticos irão absorver a radiação incidente e transformá-la em calor, enquanto na distância de 0,2 cm a área iluminada é menor, menos centros ópticos serão excitados, daí a necessidade de uma densidade de potência maior.

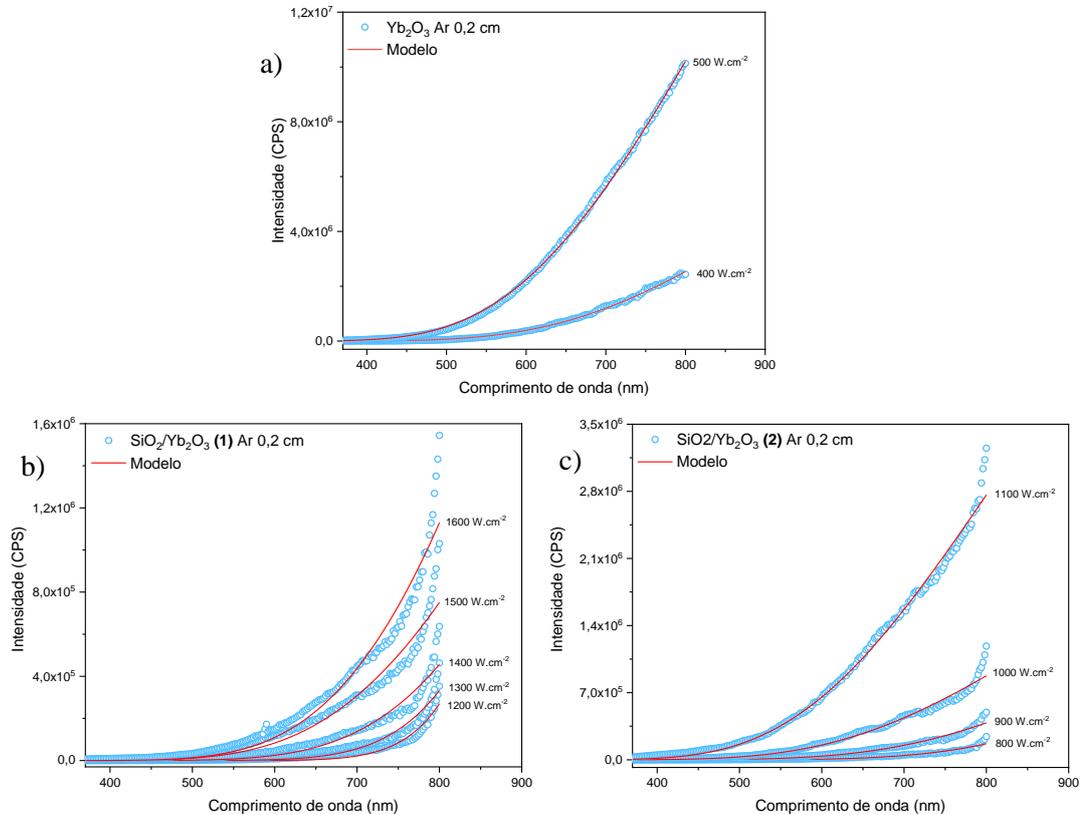
Para a mesma distância de 0,5 cm da ponta da fibra óptica à superfície da amostra observa-se que para obter espectros de emissão dos híbridos SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (figuras 32b e 32d) comparáveis aos do óxido puro (figura 32a), é necessária uma maior densidade de potência. Isto pode ser observado comparando-se, por exemplo, as curvas de emissão para a mesma densidade de potência 95,2 W cm<sup>-2</sup>. Isto pode ser devido ao efeito de filtro (absorção) da matriz de sílica e à possível diferença na região de aquecimento do híbrido SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> comparada ao nanopó de PrO<sub>2</sub>. No caso do híbrido SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub>, pelo fato de a matriz de xerogel ter condutividade térmica muito baixa (comparável à do ar) e apresentar certa transparência à radiação infravermelha próxima, o aquecimento pode ocorrer mais no interior

da amostra onde a absorção da radiação incidente seja maior, por exemplo, maior concentração de NPs com mais pares  $\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}$  próximos, responsáveis pela absorção. Com isso, a luz branca é gerada no interior do material e pode ser parcialmente absorvida ou espalhada até chegar no detector, fornecendo uma intensidade aparente menor. No caso do nanopó de  $\text{PrO}_2$ , a condutividade térmica do sólido é mais elevada que do ar e, portanto, o aumento da temperatura deve ocorrer na superfície, pois a interface sólido-ar é a limitante na troca de calor. Com isso, a emissão de luz branca é gerada na superfície, não havendo diminuição de sua intensidade até chegar ao detector. Uma possível evidência de que o aquecimento no híbrido  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  esteja ocorrendo mais no interior da amostra consiste na observação da formação de uma esfera após a irradiação do híbrido  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , que será apresentada e discutida mais adiante. Outro fator relevante é a concentração ser muito maior no óxido puro em relação aos híbridos.

Observa-se ainda que para os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$ , os espectros de emissão são praticamente idênticos para as concentrações (1) e (2), indicando que a concentração é elevada o suficiente para recobrir os poros da matriz de xerogel. Esta observação é consistente com a proposta de que os centros ópticos responsáveis pela absorção da radiação são pares  $\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}$  próximos à superfície que originam LMCTs com energias ressonantes à energia do laser. Ou seja, a concentração desses pares de íons superficiais depende principalmente do tamanho das NPs e da sua distribuição sobre a área interna do xerogel.

Os espectros de emissão dos híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e (2), na pressão ambiente, excitados em 980 nm com diferentes densidades de potência na distância de 0,2 cm entre a ponta da fibra óptica e a superfície da amostra estão ilustrados na figura 33. As linhas (vermelhas) nesses espectros correspondem ao ajuste dos dados espectrais à fórmula de Planck para a radiação de corpo negro (Eq. 11). A investigação da emissão de luz branca limitou-se à distância de 0,2 cm, pois na distância de 0,5 cm eram necessárias densidades de potências muito elevadas. Observou-se resultados semelhantes aos ensaios com  $\text{PrO}_2$ , em que os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e (2) necessitaram de maiores densidades de potência em relação ao óxido puro  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Cabe destacar novamente que a concentração do óxido puro é muito maior em relação aos híbridos. Quando comparamos apenas os híbridos, tem-se que o aumento da concentração do óxido de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  recobrimo a matriz de sílica acarreta a diminuição da densidade de potência necessária para atingir intensidades de emissões semelhantes no híbrido de menor concentração.

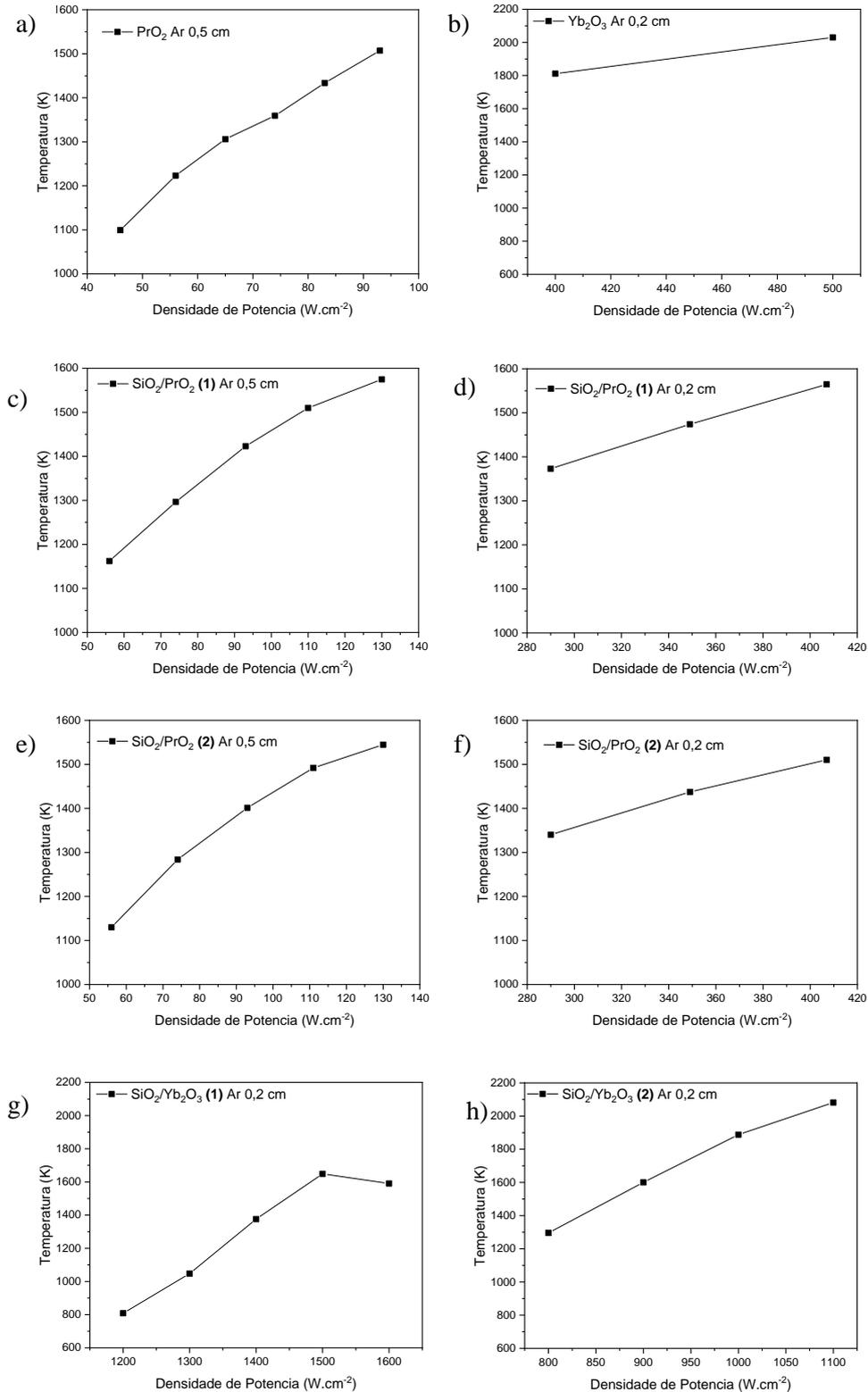
**Figura 33** - Espectros de emissão sob excitação em 980 nm, em pressão ambiente, com diferentes densidades de potência e distância de 0,2cm da ponta da fibra óptica à superfície da amostra: a)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e c)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2).



Fonte: Autoria própria.

Os dados de emissões obtidos foram utilizados para calcular as temperaturas das regiões das amostras irradiadas com o laser 980 nm. Os dados espectrais foram ajustados à fórmula de Planck para a radiação de corpo negro, Eq. 11, e a dependência da temperatura com a densidade de potência da fonte de excitação está ilustrada na figura 34.

**Figura 34** - Temperaturas ajustadas a partir dos dados espectrais em função de densidade de potência da fonte de excitação para as amostras a)  $\text{PrO}_2$ , b)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  0,2 cm, c)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) 0,5 cm, d)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) 0,2 cm, e)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) 0,5 cm, f)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) 0,2 cm, g)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) 0,2 cm e h)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) 0,2 cm.



Fonte: Autoria própria.

Os resultados quantitativos das temperaturas para os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  corroboram a observação anterior de que os espectros de emissão são praticamente idênticos para as concentrações (1) e (2), indicando que o aumento da concentração solução precursora do óxido de praseodímio não afeta a emissão térmica e, portanto, a temperatura de estado-estacionário alcançada pelo material sob excitação em 980 nm. Em contraste, essas temperaturas para os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  são bastante dependentes da concentração solução precursora do óxido de itérbio. Esta diferença no comportamento deve-se aos centros ópticos distintos para os dois sistemas. A saber, no  $\text{PrO}_2$  as LMCTs  $\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}$  são, provavelmente, os centros ópticos, enquanto no  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  os íons  $\text{Yb}^{3+}$  são os centros ópticos devido à absorção correspondente à transição. Logo, a absorção da radiação do feixe incidente pelo  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  é muito dependente da concentração dos íons  $\text{Yb}^{3+}$ . Note que para a amostra  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) alcançar a temperatura de 1600 K é necessária uma densidade de potência ( $1500 \text{ W cm}^{-2}$ ) que é quase o dobro da amostra  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) ( $900 \text{ W cm}^{-2}$ ), que tem o dobro da concentração. Comparando-se os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , tem-se que o óxido de praseodímio necessita de densidades de potência de excitação para emissão de luz branca muito menores que o óxido de itérbio. Isto deve-se à maior absorção do  $\text{PrO}_2$  (banda larga e intensa) comparada à do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (banda estreita e pouco intensa). Nota-se, entretanto, que o aumento da concentração da solução precursora do óxido de itérbio permite que a absorção aumente e que a área irradiada alcance temperaturas maiores que 2000 K, produzindo de luz branca muito brilhante.

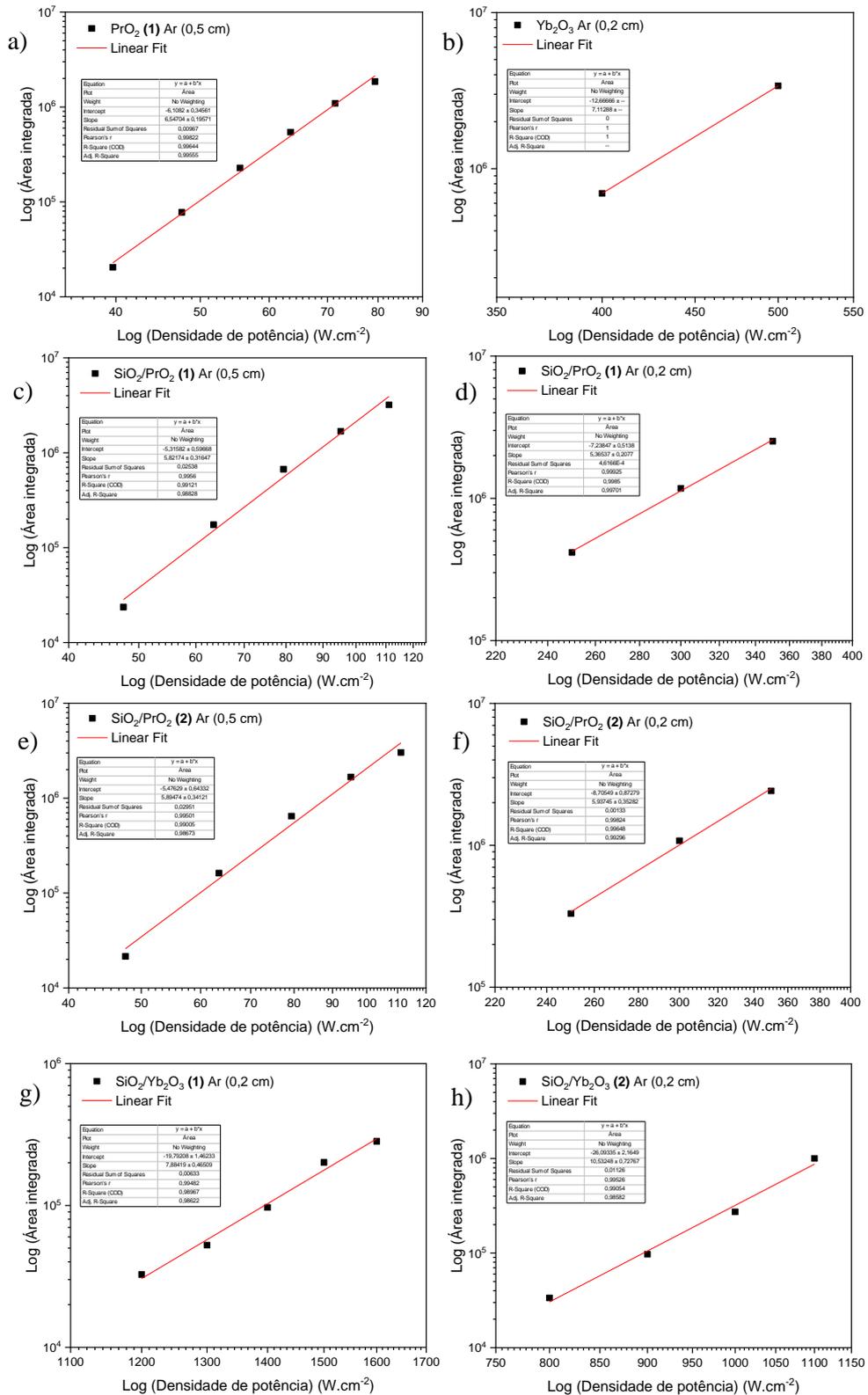
O aumento da temperatura à medida que a densidade de potência da fonte de excitação aumenta, pode então ser compreendida em termos de aumento da energia absorvida pela região irradiada da amostra, que por sua vez é convertida em calor e na emissão de luz branca. A intensidade dessa emissão deve aumentar com o aumento da temperatura e, portanto, com a densidade de potência (FILHO et al., 2019). Nota-se que para todos os sistemas, o aumento da temperatura é praticamente linear com a densidade de potência, o que é relevante para testar e validar modelos quantitativos que venham a ser desenvolvidos para descrever esse tipo de emissão de conversão ascendente de energia.

Para a conversão ascendente de energia (UC) com emissão discreta, por exemplo, como no caso de pares de íons lantanídeos sensibilizador-ativador, pode-se demonstrar que para um certo intervalo de densidades de potência,  $P_D$ , a intensidade de emissão integrada de uma dada banda,  $I_{UC}$ , é proporcional à  $P_D$  elevada a um expoente  $n$ , isto é,  $I_{UC} \propto P_D^n$ . Nesse caso, o valor de  $n$  está relacionado ao número de fótons envolvidos no processo UC. Com

isso, o gráfico  $\log(I_{UC})$  versus  $\log(P_D)$  deve ser linear com declividade (ou inclinação ou coeficiente angular) igual a  $n$ . De fato, é comum encontrar na literatura UC com valores de  $n$  iguais a 2 e 3, uma vez que processos UC envolvendo 2 ou 3 fótons podem ser eficientes e dominantes. No caso da emissão de luz branca por conversão ascendente, a dependência do logaritmo da intensidade integrada,  $\log(I_{WL})$ , com o logaritmo da densidade de potência,  $\log(P_D)$ , também passou a ser investigada e o comportamento linear é geralmente observado para certos intervalos de densidades de potência com inclinações que variam de 4 a 6, mas podendo ter valores ainda maiores. Interpretar estas inclinações como absorção de 4, 5 ou 6 fótons é improvável, e novos modelos precisam ser desenvolvidos para fornecer descrições quantitativas adequadas destas inclinações. Para os sistemas investigados, as dependências do logaritmo da intensidade integrada da emissão de luz branca com o logaritmo da densidade de potência estão apresentadas na figura 35.

Os ajustes lineares de  $\log(I_{WL})$  versus  $\log(P_D)$  forneceram inclinações iguais a 6,5, 7,1, 5,8, 5,4, 5,9, 6,9, 7,9 e 10,5 para as amostras  $\text{PrO}_2$  0,5 cm,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  0,2 cm,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) 0,5 cm,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) 0,2 cm,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) 0,5 cm,  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) 0,2 cm,  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) 0,2 cm e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) 0,2 cm, respectivamente. Nota-se que para os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , os valores das inclinações são maiores do que usualmente observado na literatura, assim como para os outros materiais investigados. Provavelmente, tal resultado deve-se aos intervalos de densidades de potência bem mais elevados utilizados para obter emissão de luz branca. Entretanto, os valores das inclinações apontam para um mecanismo de conversão ascendente de energia diferente daqueles propostos para emissão UC discreta.

**Figura 35** - Gráficos log da intensidade integrada da emissão de luz branca versus o log da densidade de potência para as amostras: a) PrO<sub>2</sub> 0,5 cm, b) Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2 cm, c) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1) 0,5 cm, d) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1) 0,2 cm, e) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2) 0,5 cm, f) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2) 0,2 cm, g) SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) 0,2 cm e h) SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) 0,2 cm.



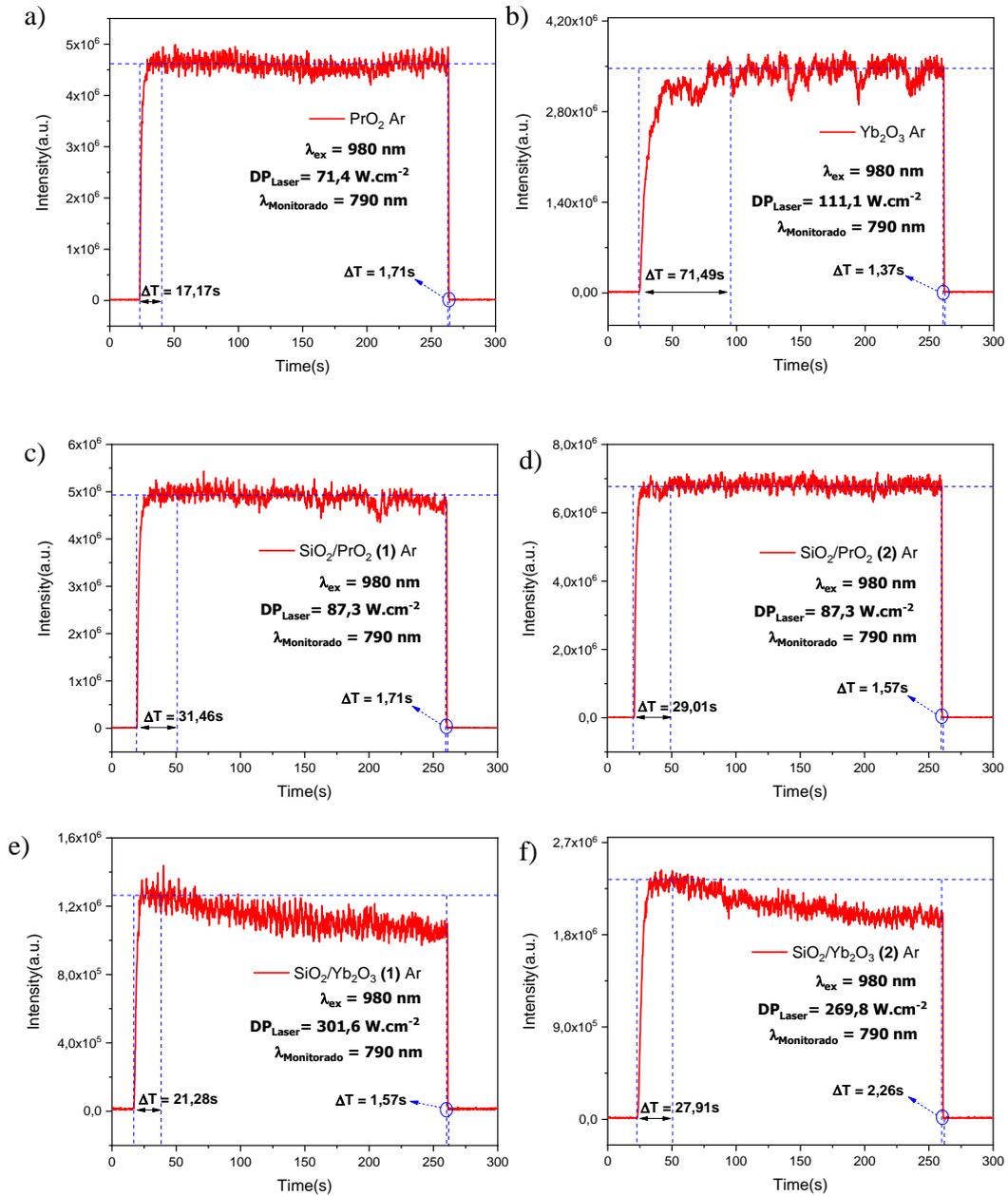
Fonte: Autoria própria.

#### 4.5 Avaliação Cinética do Aumento de Temperatura

Com o objetivo de melhor avaliar a eficiência isolante da matriz de sílica bem como do comportamento mais detalhado dos emissores de luz branca, analisou-se o perfil da evolução temporal da emissão em 790 nm das amostras, que estão ilustrados na figura 36. Nos gráficos estão mostrados também o tempo de subida (intervalo de tempo em que o laser é ligado até atingir a intensidade máxima) e o tempo de descida ou de decaimento (intervalo em que o laser é desligado e a intensidade de emissão é nula) de cada amostra. As medidas foram realizadas na pressão ambiente.

Os tempos de subida dos híbridos foram similares aos dos nanopós dos óxidos, indicando que a matriz de sílica apresenta baixa condutividade térmica e parece ser adequada para suporte de óxidos emissores de luz branca. Os tempos de decaimento também são muito similares e sugerem que os materiais se resfriam em taxas similares. Entretanto, ambos os tempos de subida quanto os tempos de decaimento são muito mais longos que os correspondentes em processos de conversão ascendente de energia com emissão discreta envolvendo pares de íons de lantanídeos, que são tipicamente da ordem de milissegundos. Portanto, as cinéticas indicam que os processos UC com emissão de luz branca e discreta são fenômenos distintos. A evolução temporal da emissão em 790 nm sob excitação em 980 nm, para as amostras: a)  $\text{PrO}_2$ , b)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1), d)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2), e)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e f)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) todos com distância de 0,5 cm entre a ponta da fibra óptica e a superfície, na pressão ambiente estão representados pela figura 36 a seguir. Observa-se que, de fato, os tempos de subida (aquecimento) e descida (resfriamento) estão na ordem de segundos, mostrando mais uma vez a dependência térmica, o que não é observado em emissões discretas, que tem tempos de vida (descida) na ordem de milissegundos.

**Figura 36** - Evolução temporal da emissão em 790 nm sob excitação em 980 nm com distância 0,5 cm entre a ponta da fibra óptica e a superfície, na pressão ambiente, para as amostras: a) PrO<sub>2</sub>, b) Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (1), d) SiO<sub>2</sub>/PrO<sub>2</sub> (2), e) SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1) e f) SiO<sub>2</sub>/Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).



Fonte: Autoria própria.

O procedimento utilizado para a determinação do tempo de subida e do tempo de decaimento é impreciso e arbitrário, devido à indeterminação do instante em que a intensidade de emissão atinge o máximo e torna-se estacionária ou quando torna-se nula. Pode-se definir o tempo de subida como o tempo necessário para a intensidade de emissão atingir metade da intensidade máxima, após o início da excitação da amostra. De maneira análoga, define-se o tempo de decaimento (ou de meia vida) como o tempo em que a intensidade de emissão

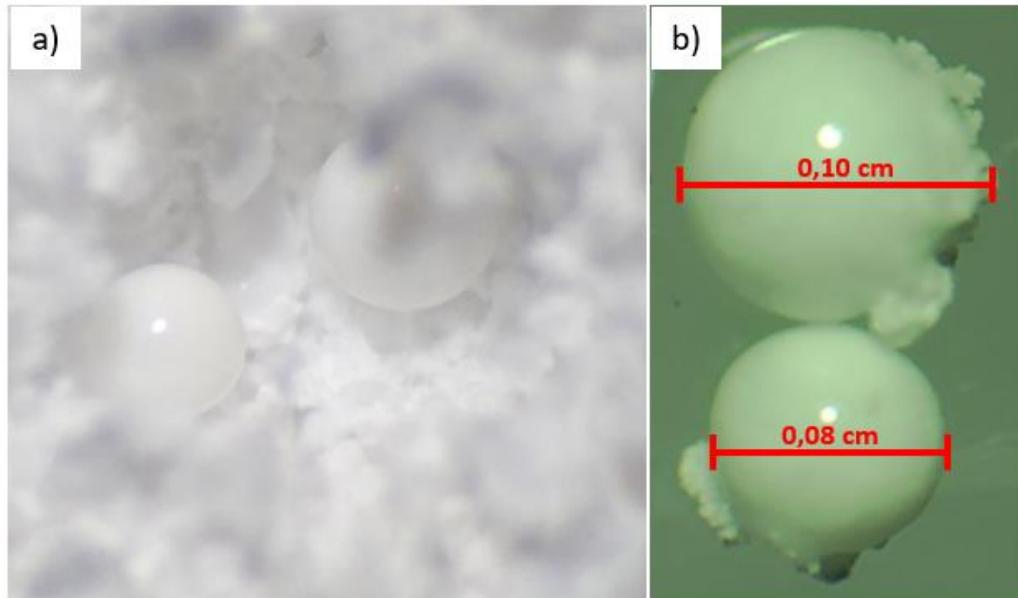
diminua pela metade de seu valor estacionário após o término da excitação da amostra. Outro problema é definir o tempo inicial da excitação como o momento em que o laser é ligado. Isso pode ocasionar erros, pois o laser pode não estar aquecido e na sua intensidade máxima e constante. Seria apropriado colocar um anteparo entre o laser e a amostra, mantendo o laser ligado por um certo tempo e depois remover o anteparo. O momento de remoção do anteparo deve ser o tempo inicial para determinar o tempo de subida. Entretanto, a remoção do anteparo deve estar conectada eletronicamente ao cronômetro para acioná-lo, o que requer modificações no aparato experimental.

Observou-se ainda que a intensidade de emissão das amostras com óxido de praseodímio, a), c) e d), é estável e mantém-se constante até o laser ser desligado. Entretanto, para as amostras com óxido de itérbio observou-se flutuações, b), ou até a diminuição da intensidade de emissão, e) e f), provavelmente devido às alterações no material causadas pelas temperaturas locais elevadas. De fato, para o caso das amostras com óxido de itérbio, as temperaturas de cerca de 2000 K podem causar a fusão e/ou sinterização do material funde, alterando assim os tamanhos das partículas e dos poros da matriz, provocando um aumento da condutividade e, conseqüentemente, a diminuição de temperatura.

Esta explicação é consistente com um resultado inédito observado para os híbridos  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) 0,5 cm e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) 0,5 cm, em que a irradiação em 980 nm levou à formação de esferas como mostradas na figura 37. Provavelmente, a radiação do laser penetra mais no híbrido e promove o aquecimento abaixo da superfície da amostra, pois a condutividade da matriz é comparável à do ar. Com isso, quando a radiação do feixe de excitação encontra uma região com maior concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ , ocorre uma maior absorção e elevação rápida da temperatura, com o calor se dissipando de forma radial e causando a sinterização e/ou fusão das partículas, gerando assim a esfera. Ao mudar a posição do feixe na amostra, com a mesma densidade de potência, outra esfera é formada, provavelmente em uma região com maior concentração de  $\text{Yb}^{3+}$ . As esferas têm diâmetros ligeiramente diferentes, a saber, 0,10 cm e 0,08 cm, devido, provavelmente, à heterogeneidade da concentração de  $\text{Yb}^{3+}$  e condutividade térmica.

Quando a esfera é formada, a intensidade de emissão diminui. Ao aumentar a potência do laser, observou-se uma emissão tão elevada que saturava o detector do equipamento. A natureza do material que compõe estas esferas formadas ainda será analisada e determinada, mas este resultado pode ser relevante para a preparação de novos materiais, especialmente se o diâmetro da esfera puder ser controlado.

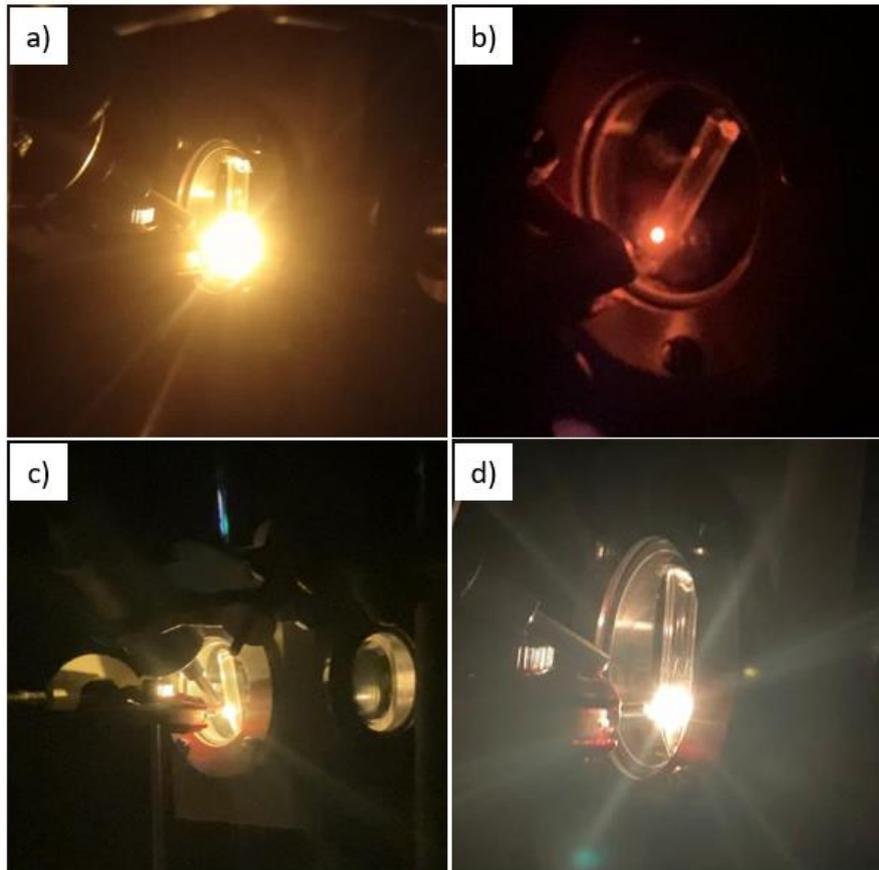
**Figura 37** - a) Esferas formadas durante a excitação de amostras  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) ou  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) ao ar, com laser de 980 nm a 0,2 cm da superfície da amostra e densidade de potência de saturação. b) Tamanho das esferas.



**Fonte:** Autoria própria.

Realizou-se também o monitoramento de emissão de conversão ascendente de energia em baixas pressões. A amostra foi colocada em uma câmara de vácuo e a pressão foi diminuída gradualmente até em torno de  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Utilizou-se altas densidades de potência devido a presença da barreira de vidro e uma distância maior do que 0,5 cm. Dessa maneira, os materiais demoraram mais para atingir o máximo de intensidade de emissão, que só foram atingidos em pressões muito baixas (ca.  $10^{-1}$ – $10^{-3}$  mbar). Ao atingir as intensidades máximas os híbridos emitem tão fortemente a luz branca que o material parece uma lâmpada incandescente dentro da sala escura conforme ilustrado pela figura 38.

**Figura 38** - Emissões intensas em baixas pressões do a)  $\text{PrO}_2$  ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) b)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) ( $1 \times 10^{-1}$  mbar), c)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ( $2 \times 10^{-2}$  mbar) d)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2) ( $2 \times 10^{-2}$  mbar).

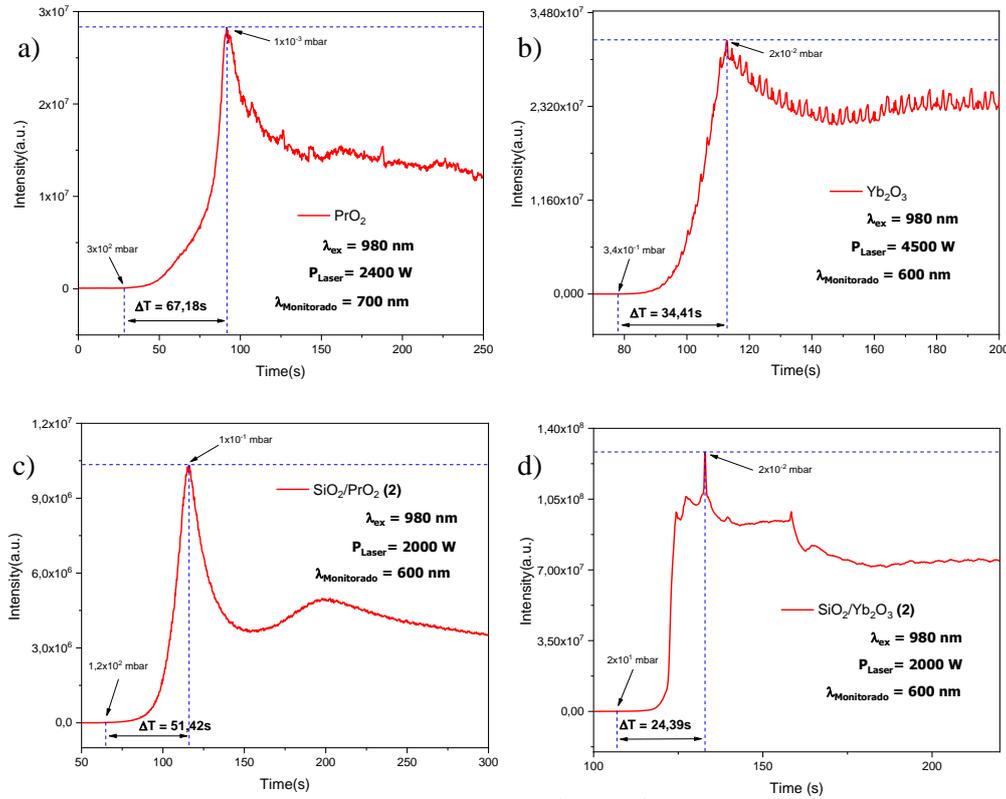


**Fonte:** Autoria própria.

As figuras 38 a) e b) possuem menos qualidade de pixel, pois as fotos foram tiradas em câmeras de celulares diferentes.

Como mostrado na figura 38, as intensidades das emissões foram tão altas que não foi possível monitorá-las no mesmo comprimento de onda de excitação, o equipamento saturava instantaneamente ao atingir o pico de emissão. Para um melhor monitoramento das emissões foi preciso observar em comprimentos de onda menores (700 e 600 nm). As dependências das intensidades da emissão em 700 nm e 600 nm sob excitação em 980 nm e elevadas densidades de potência com o tempo e a pressão estão ilustradas na figura 39.

**Figura 39** - Monitoramento de emissão em 700 nm e 600 nm sob excitação em 980 nm com a diminuição da pressão para as amostras: a)  $\text{PrO}_2$ , b)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2) e d)  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2).



Fonte: Autoria própria.

A primeira seta nas figuras acima indica a pressão quando as intensidades começaram a variar e a segunda seta indica a pressão em que se atingiu as intensidades máximas.

O aumento significativo das emissões observadas com a diminuição da pressão está relacionado a diminuição da condutividade térmica. Em baixas pressões, o ar sobre as amostras de nanopós dos óxidos de lantanídeos apresenta baixa condutividade térmica e a superfície pode ser aquecida a maiores temperaturas, ocasionando emissões mais intensas. O mesmo efeito acontece nas superfícies dos híbridos, mas nesse caso, a pressão também diminui dentro dos poros da matriz de sílica, diminuindo também a condutividade térmica no interior dos híbridos. De fato, diminuição da condutividade térmica de materiais porosos com a pressão é mais acentuada do que diminuição da condutividade térmica de gases, devidos aos efeitos de confinamento dos poros. Com isso, os híbridos atingem a intensidade máxima de emissão em pressões maiores que os nanopós dos óxidos correspondentes. Apesar da diminuição da condutividade térmica com a diminuição da pressão, observou-se que a intensidade de emissão diminui após atingir o máximo de emissão. Isto deve-se, provavelmente, às alterações estruturais e morfológicas do material devido às elevadas temperaturas.

## 5 CONCLUSÃO

As nanopartículas de óxido de praseodímio  $\text{PrO}_2$ , xerogel de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e os nanocompósitos com duas concentrações dos óxidos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) e (2),  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e (2) foram sintetizados com sucesso usando método Pechini. Através dos dados de análise térmica foi determinada a temperatura em que houve a liberação total dos componentes voláteis, o que reduz a massa da amostra. Os padrões de difração de raios-X de pó (DRX) mostram a fase cristobalita presente na matriz de  $\text{SiO}_2$  e nos seus híbridos recobertos pelos óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Nos nanocompósitos observou-se os picos característicos dos óxidos  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , mostrando que de fato os óxidos de lantanídeos estavam presente no material e mantinham suas estruturas nos óxidos puros. Através do DRX foi possível calcular o tamanho médio de cristalito dos materiais: 31,64 nm para  $\text{SiO}_2$ ; 26,15 nm  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1); 27,06 nm  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (2); 16,65 nm  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1); e 20,73 nm  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2). As análises morfológicas mostram poros bem definidos para o  $\text{SiO}_2$ . Para os nanocompósitos também se observou poros, porém, recoberto pelos seus respectivos óxidos. O aumento da concentração dos óxidos levou a diminuição do tamanho dos poros e deu um aspecto laminado e curvado ao material.

Todos os materiais emitem luz branca intensa brilhante quando irradiados com laser em 980 nm e apresentam espectros de emissão contínuos e sem estruturas. As intensidades de emissão dos óxidos de  $\text{PrO}_2$  e  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  foi de fato alterada pela incorporação no xerogel  $\text{SiO}_2$ . Os sistemas  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  (1) e (2) apresentaram intensidades de emissão menores quando comparados ao  $\text{PrO}_2$  puro, considerando as densidades de potências necessárias para atingir a mesma intensidade de emissão. Nos sistemas de  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1) e (2) essa densidade de potência é ainda maior, a saber, as densidades de potências necessárias para atingir uma mesma intensidade de emissão do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  puro, é cerca de três vezes maior nas mesmas condições iniciais. Ao comparar apenas os híbridos, observou-se que as emissões por conversão ascendente de energia dos  $\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  não dependem da concentração do óxido, provavelmente seus centros ópticos são do tipo LMCTs  $\text{Pr}^{4+}-\text{O}^{2-}$ , enquanto os  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$  são muito dependentes da concentração da solução precursora do seu óxido, pois têm como centros ópticos os íons  $\text{Yb}^{3+}$ . O aumento da concentração do óxido de itérbio permite que a absorção aumente e que a área irradiada alcance temperaturas maiores que 2000 K. Nos demais óxidos e híbridos as temperaturas também são elevadas, mas não são superiores a 2000 K nas densidades de potência utilizadas. Cabe notar que as densidades de potência foram escolhidas para evitar a saturação da detecção da emissão de luz branca. Comparando-se os híbridos

$\text{SiO}_2/\text{PrO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{Yb}_2\text{O}_3$ , notou-se que o óxido de praseodímio necessita de densidades de potência de excitação para emissão de luz branca muito menores que o óxido de itérbio. Isto deve-se à maior absorção do  $\text{PrO}_2$  (banda larga e intensa na região NIR) comparada à do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (banda estreita e pouco intensa).

Todos os espectros de emissão na pressão atmosférica foram ajustados adequadamente à distribuição de corpo-negro de Planck e estimou-se a temperatura absoluta dos sistemas, que apresentaram temperaturas de estado-estacionário entre 1100 e 2100 K para emissão de luz branca. Cabe ainda destacar que, nos ensaios realizados em baixas pressões as temperaturas são muito superiores àquelas observadas na pressão ambiente. Isso é indicado pelas intensidades máximas atingidas nesses ensaios e pela necessidade de monitoramento da emissão em comprimentos de ondas menores, indicando novamente que a condutividade térmica influencia na temperatura do material.

Mostrou-se que os isolantes térmicos, como xerogel  $\text{SiO}_2$ , podem ser utilizados em nanocompósitos de óxidos de lantanídeos para emissão de luz branca intensa sob irradiação na região do infravermelho próximo. Avanços nessa área de pesquisa foram alcançados ao se observar emissões de luz branca intensa sob irradiação em 980 nm, apesar de que nos híbridos maiores densidades de potência foram necessárias em relação aos seus respectivos óxidos puros. Vale destacar que a concentração dos óxidos nos híbridos é muito menor do que aquela no óxido puro. Ou seja, mesmo em concentração muito menores, os híbridos apresentaram emissões de luz branca comparáveis àquelas nos óxidos puros. Entretanto, esses materiais ainda podem ser aprimorados para emissão de luz branca, por exemplo, pela diminuição do recobrimento do xerogel pelo óxido de lantanídeo, que possivelmente diminuirá a condutividade térmica do nanocompósito, sem comprometer a absorção.

## REFERÊNCIAS

- AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 1, p. 139-174, 2004.
- AWANO, C. M. **Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas**. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Física). Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. São Paulo. 2012.
- AZEVEDO, J. H. M. de. **Ação do íon de Ce<sup>3+</sup> na luminescência do LiLaP<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Bi**. 66 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2022.
- BANGI, U. K. H. et al. Preparation of Sodium Silicate–Based Aerogels Using a Two-Step Sol–Gel Process and Ambient Pressure Drying. In: **Macromolecular Symposia**, p. 1800226. 2019.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994.
- BORCHERT, Y. et al. Nanostructured praseodymium oxide: preparation, structure, and catalytic properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 8, p. 3054-3063, 2008.
- BREHM, J. J.; MULLIN, W. J. **Introduction to the structure of matter: a course in modern physics**. John Wiley & Sons, Massachusetts, 1989.
- CARRAHER, C. E. General topics: silica aerogels—properties and uses. **Polymer News**, v. 30, n. 12, p. 386-388, 2005.
- CARVALHO, L. P. **Modelagem da emissão de luz branca contínua por conversão ascendente de energia em nanomateriais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais. Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2021
- CHITGUPI, U.; QIN, Y.; LOVELL, J. F. Targeted Nanomaterials for Phototherapy. **Nanotheranostics**, 1, 1, 38–58. 2017.
- COTTON S., **Lanthanide and Actinide Chemistry**, John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, England, 2006
- CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; CONNOR, C. J. O. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 9, p. 3919– 3940, 2004.
- DEBANATH, M. K; KARMAKAR, S. Study of blueshift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low-temperature wet chemical method. **Materials Letters**, v. 111, n. 1, p. 116–119, 2013.
- DOGRA, S. et al. Phase progression via phonon modes in lanthanide dioxides under pressure. **Vibrational Spectroscopy**, v. 70, p. 193-199, 2014.
- DORCHEH, A. S.; ABBASI, M. H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 199, n. 1-3, p. 10-26, 2008.

DORNSIEPEN, E. et al. Controlling the White-Light Generation of  $[(R\text{Sn})_4\text{E}_6]$ : Effects of Substituent and Chalcogenide Variation. **Angewandte Chemie International English Edition**, v. 131, n. 47, p. 17197-17202, 2019.

EMSLEY, J. **Nature's building blocks: an AZ guide to the elements**. Oxford University Press, 2011.

FILHO, C. I. S. **Estudo da Emissão Térmica Fotoinduzida em  $\text{PrO}_2$  e  $\text{TbO}_2$  e em Partículas Janus contendo Íons Lantanídeos Trivalentes**. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2019.

FILHO, C. I. S. *et al.* Bright thermal (blackbody) emission of visible light from  $\text{LnO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Tb}$ ), photoinduced by a NIR 980 nm laser. **Dalton Transactions**, vol. 48, n. 8, 2574–2581, 2019.

GALLEANI, G. **Conversão descendente de energia envolvendo íons lantanídeos. Vidros emissores de luz na região de 1000 nm**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2013.

GAO, T. et al. Insulating glazing units with silica aerogel granules: The impact of particle size. **Applied Energy**, v. 128, p. 27-34, 2014.

GELESKY, M. A. **Nanopartículas de ródio encapsuladas em sílica utilizando líquidos iônicos e aplicação em reações de hidrogenação**. 106f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul. 2008.

GIANELLI, B. F. **Caracterização do efeito corona em isoladores poliméricos do tipo bastão submetidos à poluição salínica**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) Universidade Estadual Paulista. Bauru, São Paulo. 2008.

GOMPA, T. P. et al. The chemical and physical properties of tetravalent lanthanides: Pr, Nd, Tb, and Dy. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 45, p. 15945-15987, 2020.

GONZÁLEZ, F.; KHADKA, R.; et al. Emission of white-light in cubic  $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}:\text{Yb}^{3+}$  induced by a continuous infrared laser. **Journal of Luminescence**, 2018. 198, 320–326.

GOOD, B. Structure and thermal conductivity of silica aerogels from computer simulations. **MRS Online Proceedings Library (OPL)**, v. 885, 2005.

GURAV, J. L. et al. Silica aerogel: synthesis and applications. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, 2010.

HE, Y.-L.; XIE, T. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material. **Applied Thermal Engineering**, v. 81, p. 28-50, 2015.

INCROPERA et al. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 7 ed. tradução e revisão técnica Eduardo Mach Queiroz, Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. Rio de Janeiro: LTC. 2014.

IUPAC. Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC. Recommendations 2005. 2005.

JAIN, P. K. IR, visible and UV components in the spectral distribution of blackbody radiation. **Physics Education**, v. 31, n. 3, p. 149, 1996.

JORDENS, A. C., WATERS, Y. P. review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, 4, 97–114, 2013.

JOWITT, S. M. et al. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1-7, 2018.

KANOUN, M. B. et al. Evidence of Coulomb correction and spin-orbit coupling in rare-earth dioxides CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub> and TbO<sub>2</sub>: An ab initio study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 7, p. 1397–1405, 2012.

KAVIANY, M. **Essentials of Heat Transfer: Principles, Materials, and Applications**. Cambridge University Press, Nova York, 2011.

KHAN, A. *et al.* Influence of Fe doping on the structural, optical and thermal properties of  $\alpha$ MnO<sub>2</sub> nanowires. **Materials Research Express**, v. 6, n. 6, p. 1-15, 2019.

LENERT, A. *et al.* A nanophotonic solar thermophotovoltaic device. **Nature Nanotechnology**, 2014. 9, 2, 126–130.

LIENHARD IV, J. H.; LIENHARD V, H. H. **A heat transfer textbook**. 4<sup>a</sup> edição. Phlogiston Press, Massachusetts, 2011.

Lima, P. C. R. **Terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil**. Brasília, fevereiro, 2012.

LIU, H. et al. Preparation and characterization of a novel silica aerogel as adsorbent for toxic organic compounds. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 347, n. 1-3, p. 38-44, 2009.

LIU, X. et al. Probing the nature of upconversion nanocrystals: instrumentation matters. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 6, p. 1479-1508, 2015.

LIU, X.; YAN, C.-H.; CAPOBIANCO, J. A. Photon upconversion nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, 44, 2015.

MAKUŁA, P.; PACIA, M.; MACYK, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV-Vis spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.

MALEKI, H.; DURÃES, L; PORTUGAL, A. An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 385, p. 55-74, 2014.

MARCHENKO, V. M.; ISKHAKOVA, L. D.; STUDENIKIN, M. I. Selective emission and luminescence of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under intense laser excitation. **Quantum Electronics**, v. 43, n. 9, p. 859–854, set. 2013.

MARTYNENKO, Yu V.; OGNEV, L. I. Thermal radiation from nanoparticles. **Technical Physics**, v. 50, n. 11, p. 1522-1524, 2005.

MESEGUER, J.; PÉREZ-GRANDE, I.; SANZ-ANDRÉS, A. Thermal radiation heat transfer. **Spacecraft Thermal Control**. [S.l.]: Elsevier, 73–86, 2012.

- MINASIAN, S. G. et al. Quantitative evidence for lanthanide-oxygen orbital mixing in CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>2</sub>, and TbO<sub>2</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 49, p. 18052-18064, 2017.
- MUNAWAR, T. et al. Novel photocatalyst and antibacterial agent; direct dual Z-scheme ZnO–CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterostructured nanocomposite. **Solid State Sciences**, v. 109, p. 106446, 2020.
- NADORT, A.; ZHAO, J.; GOLDYS, E. M. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. **Nanoscale**, v. 8, n. 27, p. 13099-13130, 2016.
- PRAKASH, S. S.; BRINKER, C. Jeffrey; H., Alan J. Silica aerogel films at ambient pressure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 190, n. 3, p. 264-275, 1995.
- RAMOS, T. J. S. **Líquidos Iônicos Carboxilatos: Síntese, Caracterização e Sinergismo com Íons Lantanídeos**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2020.
- REDMOND, S. et al. Multiple scattering and nonlinear thermal emission of Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 8, p. 4069-4077, 2004.
- ROSEMANN, N. W. et al. White-Light Generation through Nonlinear Optical Response of 1, 3, 5, 7-Tetraphenyladamantane: Amorphous versus Crystalline States. **Advanced Optical Materials**, v. 6, n. 12, p. 1701162, 2018.
- RUNOWSKI, M. et al. Multifunctional Optical Sensors for Nanomanometry and Nanothermometry: High-Pressure and High-Temperature Upconversion Luminescence of Lanthanide-Doped Phosphates—LaPO<sub>4</sub>/YPO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 20, p. 17269–17279, 2018.
- SAKR, E. S.; ZHOU, Z.; BERMEL, P. High efficiency rare-earth emitter for thermophotovoltaic applications. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 11, p. 111107, 15 set. 2014.
- SCHULTZ, J. M.; JENSEN, K. I.; KRISTIANSEN, F. H. Super insulating aerogel glazing. **Solar energy materials and solar cells**, v. 89, n. 2-3, p. 275-285, 2005.
- SEIFARTH, O. et al. On the band gaps and electronic structure of thin single crystalline praseodymium oxide layers on Si (111). **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 27, n. 1, p. 271-276, 2009.
- SHRESTHA, S. et al. Comparison of morphology and electrical conductivity of various thin films containing nano-crystalline praseodymium oxide particles. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 136, n. 1, p. 191-198, 2007.
- ŚLOSARCZYK, A. Recent advances in research on the synthetic fiber based silica aerogel nanocomposites. **Nanomaterials**, v. 7, n. 2, p. 44, 2017.
- SMITHA, S. et al. Effect of aging time and concentration of aging solution on the porosity characteristics of subcritically dried silica aerogels. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, n. 1-3, p. 286-292, 2006.

SONSTRÖM, P. et al. Nanostructured praseodymium oxide: correlation between phase transitions and catalytic activity. **ChemCatChem**, v. 2, n. 6, p. 694-704, 2010.

SOUSA, A. P. G. **Preparação, caracterização e aplicação de aerógeis e xerógeis, de paládio, platina e rutênio-estanho dispersos em sílica como catalisadores em reações de interesse ambiental**. 2003. 244f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, Minas Gerais. 2003.

STEFANSKI, M. *et al.* Laser induced white emission generated by infrared excitation from  $\text{Eu}^{3+}:\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  nanocrystals. **Journal of Chemical Physics**, 2017. 146, 10, 104705.

STREK, W. et al. Laser induced white lighting of graphene foam. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 41281, 2017.

SU, Q. et al. The effect of surface coating on energy migration-mediated upconversion. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 51, p. 20849-20857, 2012.

TAVARES, M. C. P. **Conversão ascendente de energia dos íons  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  codopados com  $\text{Yb}^{3+}$  em amostras vítreas sintetizadas via sol-gel e excitadas por radiação infravermelha**. Universidade Federal Rural Pernambuco, 104 pp., 2015.

VIEIRA, S. A. **Síntese e propriedades luminescentes de pós cristalinos de  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopadas com os íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$** . Tese (Doutorado em Ciência de Materiais). Universidade Federal de Pernambuco. Recife, Pernambuco. 2019.

WANG, F. et al. Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles. **Nature materials**, v. 10, n. 12, p. 968-973, 2011.

WANG, J. J. et al. Photon energy upconversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. **Nature Communications**, v. 5, n. 1, p. 5669, 2014.

WANG, J; TANNER, P. A. Upconversion for white light generation by a single compound. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 3, p. 947-949, 2010.

WANG, X. D. et al. Dye-Sensitized Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 4150-4167, 2017.

WU, J. et al. Conversion of constant-wave near-infrared laser to continuum white light by Yb-doped oxides. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 6, n. 28, p. 7520-7526, 2018.

WU, J. et al. Near-infrared laser driven white light continuum generation: materials, photophysical behaviours and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 11, p. 3461-3483, 2020.

YE, H. et al. Bright Photon Upconversion on Composite Organic Lanthanide Molecules through Localized Thermal Radiation. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 8, n. 23, p. 5695-5699, 2017.

ZHANG, Y.; LI, Q.; ZHOU, H. Theoretical Foundation and Basic Properties of Thermal Radiation. **Theory and Calculation of Heat Transfer in Furnaces**. [S.l.]: Elsevier. 1-43. 2016.

ZHENG, Y. et al. Emission behaviors of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  nanoparticles pumped by 980 nm laser at different power densities. **Optics & Laser Technology**, 63, 39-44. 2014.

ZINATLOO-AJABSHIR, S; SALAVATI-NIASARI, M. Preparation and characterization of nanocrystalline praseodymium oxide via a simple precipitation approach. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 8, p. 5812-5821, 2015.