

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FOSFATOS DE TERRAS RARAS COM
FUNCIONALIZAÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS PARA AUMENTO DE
EFICIÊNCIA LUMINESCENTE NA REGIÃO DO VISÍVEL

ANDRÉ LUIS LOPES

SÃO CARLOS
2022

ANDRÉ LUIS LOPES

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FOSFATOS DE TERRAS RARAS COM
FUNCIONALIZAÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS PARA AUMENTO DE
EFICIÊNCIA LUMINESCENTE NA REGIÃO DO VISÍVEL

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito para
obtenção de título de Bacharel em
Química Tecnológica pela
Universidade Federal de São
Carlos - UFSCar.
Orientadora: Prof^a. Dra. Ieda
Lucia Viana Rosa.

SÃO CARLOS
2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP
13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 21/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDRÉ LUIS LOPES

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FOSFATOS DE TERRAS RARAS COM
FUNCIONALIZAÇÃO DE LIGANTES ORGÂNICOS PARA AUMENTO DE
EFICIÊNCIA LUMINESCENTE NA REGIÃO DO VISÍVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos - Campus São Carlos

São Carlos, 19 de setembro de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientadora	Profª Dr. Ieda Lucia Viana Rosa
Membro da Banca 1	Dr. Marcelo Assis
Membro da Banca 2	Msc. Roberta Yonara Nascimento Reis



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 27/09/2022, às 09:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0828979** e o código CRC **FA35E46A**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.035438/2022-61

SEI nº 0828979

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

*“Tá com medo de quê? Nunca foi fácil
Junta os seus pedaços e desce pra arena
Mas lembre-se: Aconteça o que aconteça
Nada como um dia após o outro dia” -
Sou Mais Você (Racionais MC's, 2002)*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer à minha família: meu pai Luiz, minha mãe Ivone, minha irmã Juliana e minha sobrinha Manuela (que está por vir), sem vocês nada disso seria possível. Vocês são uma fonte inesgotável de amor, carinho e exemplo! Tudo o que tenho hoje, é reflexo do que me deram ao longo de todos esses anos.

Agradeço imensamente à minha namorada Thaís que tanto foi paciente e acolhedora nesses últimos momentos da minha graduação. Obrigado por ouvir meus desabafos, minhas inseguranças e preocupações. E que mesmo em meio a um mar de ansiedades e sentimentos de incapacidade, você foi e é meu porto seguro. Te admiro e me espelho em você!

Não poderia deixar de agradecer à minha República, eterna Paracetamal, e a todos os grandes amigos que por ela passaram. Obrigado pelos momentos inesquecíveis, pelas risadas, histórias e também por todos os obstáculos que enfrentamos e superamos juntos. Morar em Rep é uma aventura da qual jamais se esquece!

Agradeço também à Prof.^a Ieda pela oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação e ao Marcelo e Lara pelo suporte e direcionamento acerca da construção deste projeto. Meu sincero muito obrigado!

Agradeço aos discentes e I.C's Laura e Gustavo que tanto me ajudaram nas rotinas e fluxos do laboratório. Obrigado pelos momentos que vivenciamos, pelas trocas que tivemos e por todo o conhecimento que me passaram. Vocês são incríveis e têm um futuro brilhante pela frente!

Agradeço ao Prof. Daldin do Departamento de Física da UFSCar pela possibilidade de utilização do equipamento de fotoluminescência do seu laboratório.

E por fim, agradeço ao LIEC pela infraestrutura fornecida durante a execução deste projeto e a todas as funcionárias(os) e pesquisadoras(os) que o frequentam e que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

À cada um de vocês que tem um pedacinho nesse projeto, meu mais sincero Muito Obrigado!

RESUMO

Introdução: Buscando uma maior compreensão da interação da luz com a matéria, de modo a desenvolver novos materiais que apresentem propriedades e características desejáveis, este trabalho buscou associar as características luminescentes únicas dos íons terra rara Dy^{3+} e Pr^{3+} com uma matriz hospedeira de fosfato. Afim de se obter uma heteroestrutura de $DyPO_4/PrPO_4$, de modo que a emissão resultante do produto fosse uma complementação das emissões individuais, foram sintetizadas 7 diferentes amostras variando a proporção Dy:Pr (mol/mol) na matriz hospedeira e 7 outras amostras variando as mesmas proporções, porém estas funcionalizadas com hidroxipicolinamida (Hhpa), onde esperava-se observar o efeito antena do ligante orgânico. **Métodos:** O método de síntese utilizado ocorreu por meio de coprecipitação hidrotermal assistida por micro-ondas, seguido da funcionalização com Hhpa para as amostras pertinentes ao estudo. As caracterizações ficaram à cargo de análises de DRX, FT-IR, Raman, MEV e FL. **Resultados:** Em vista dos dados espectroscópicos que foram obtidos para as amostras sintetizadas, conclui-se que o método de síntese escolhido foi eficiente quanto as propriedades estruturais e morfológicas do produto, trazendo interessantes considerações acerca da heteroestrutura desejada e obtida. Sobre as propriedades luminescentes, para as amostras funcionalizadas com Hhpa, as quais esperava-se observar o efeito antena, tem-se que as intensidades das emissões resultantes aumentaram em um fato de 10^4 , corroborando para que o objetivo geral fosse alcançado. Por fim, as amostras funcionalizadas com Hhpa emitem na região de um azul profundo e com maiores intensidades frente às não funcionalizadas.

Palavras-chave: Terras raras; Fosfato de Praseodímio; Fosfato de Disprósio; Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas; Propriedades luminescentes; Efeito antena; Hidroxipicolinamida.

ABSTRACT

Introduction: Seeking a greater understanding of the interaction of light with matter, in order to develop new materials that present desirable properties and characteristics, this work sought to associate the unique luminescent characteristics of the rare earth Dy^{3+} and Pr^{3+} ions with a phosphate host matrix. In order to obtain a $\text{DyPO}_4/\text{PrPO}_4$ heterostructure, so that the resulting emission of the product was a complementation of the individual emissions, 7 different samples were synthesized varying the Dy:Pr ratio (mol/mol) in the host matrix and 7 other samples varying the same proportions, but these functionalized with Hhpa, where it was expected to observe the antenna effect of the organic ligand. **Methods:** The synthesis method used was through microwave-assisted hydrothermal coprecipitation, followed by functionalization with Hhpa for the samples relevant to the study. The characterizations were in charge of XRD, FT-IR, Raman, SEM and FL analyses. **Results:** In view of the spectroscopic data that were obtained for the synthesized samples, it is concluded that the chosen synthesis method was efficient in terms of the structural and morphological properties of the product, bringing interesting considerations about the desired and obtained heterostructure. Regarding the luminescent properties, for the samples functionalized with Hhpa, which were expected to observe the antenna effect, the resulting emission intensities increased by a factor of 10^4 , corroborating the general objective to be achieved. Finally, the samples functionalized with Hhpa emit in the region of a deep blue and with greater intensities compared to the non-functionalized ones.

Keywords: Rare Earths; Praseodymium Phosphate; Dysprosium Phosphate; Microwave-assisted hydrothermal synthesis; Luminescent properties; Antenna effect; Hydroxypicolinamide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquematização de uma transição eletrônica com absorção de um fóton a partir da excitação por luz.	14
Figura 2. Esquematização de uma transição eletrônica com emissão de um fóton.	16
Figura 3. Esquematização dos fenômenos de emissão por fluorescência e fosforescência.	17
Figura 4: Abundância das terras-raras nas composições da xenotima e da monazita.	21
Figura 5: Estrutura molecular da 3-Hidroxicolinamida (Hhpa).	24
Figura 6: Metodologia de síntese do fosfato de Dy/Pr.	28
Figura 7: Metodologia da funcionalização do fosfato de Dy/Pr com o ligante orgânico Hhpa.	30
Figura 8: Difrátogramas de raio-X das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material funcionalizado com Hhpa.	33
Figura 9: Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material funcionalizado com Hhpa.	34
Figura 10: Espectros Raman das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material com Hhpa.	35
Figura 11: MEV das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) amostra 1. (b) amostra 2. (c) amostra 3. (d) amostra 4. (e) amostra 5. (f) amostra 6. (g) amostra 7.	36
Figura 12: Espectros de Fotoluminescência das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material funcionalizado com Hhpa.	38
Figura 13: Diagrama de nível de energia dos íons Dy ³⁺ (a) e Pr ³⁺ (b) no vácuo mostrando as transições de absorção e as transições de emissão.	38
Figura 14: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 apresentando a dependência da cor emitida ao variar as proporções de Dy:Pr nas amostras não funcionalizadas e amostras funcionalizadas com Hhpa.	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação de reagentes utilizados na síntese de DyPO_4 e PrPO_4	27
Tabela 2: Padronização da nomenclatura das amostras obtidas.	30

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

CIE - *Commission Internationale de l'éclairage*

DRX - Difractometria de Raio-X

FT-IR - Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier

Hhpa - Hidroxipicolinamida

ICSD - *Inorganic Crystal Structure Database*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

FL - Análise de Fotoluminescência

TR - Terra Rara

VS - Virginiamicina S

SUMÁRIO

1. Introdução	13
1.1 Um pouco sobre Luz e seus fenômenos	13
1.1.1 Absorção.....	14
1.1.2 Emissão	15
1.2 As Terras-Raras.....	17
1.3 Fosfatos de Terras-Raras	20
1.4 Praseodímio	22
1.5 Disprósio	23
1.6 Hidroxipicolinamida	24
1.6.1 Efeito Antena	25
2. Objetivos	26
2.1 Objetivo Geral	26
2.2 Objetivos Específicos.....	26
3. Métodos Experimentais de Síntese e Caracterização	27
3.1 Reagentes.....	27
3.2 Procedimento de Síntese dos Compostos	27
3.2.1 Obtenção do Fosfato de Dy/Pr.....	27
3.2.2 Funcionalização com Hidroxipicolinamida	29
3.3 Caracterização	30
3.3.1 Difractometria de Raio-X	31
3.3.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier	31
3.3.3 Espectroscopia Raman.....	31
3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	31
3.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	31
4. Desenvolvimento e Discussões dos Dados.....	31
4.1 Difractometria de Raio-X.....	32
4.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier.....	33
4.3 Espectroscopia Raman	34
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência	36

5. Conclusões.....	41
Referências	42

1. Introdução

1.1 Um pouco sobre Luz e seus fenômenos

Assumindo que a luz desempenha um papel de grande importância neste trabalho, nesta primeira seção será discutido o seu papel histórico e sua definição, seguidos de uma breve contextualização de seus fenômenos de absorção e emissão.

Podendo ser originária de uma fonte natural, como o sol, ou também de fontes artificiais, como lâmpadas e outros dispositivos emissores, o termo luz é comumente atribuído a região visível do espectro da radiação eletromagnética, localizada entre os comprimentos de onda das radiações ultravioleta e infravermelha (WETTERBERG, 2014). A radiação eletromagnética por sua vez é descrita como uma onda constituída das componentes de campo magnético e elétrico, os quais são perpendiculares entre si e à direção de propagação (CALLISTER; RETHWISCH, 2018). Desse modo tem-se que a luz é uma onda. Por outro lado, ela também pode ser descrita como uma partícula com quantidade definida de energia, o que também é conhecido como fóton ou quantum (OWEN, 1996).

A natureza da luz e seus fenômenos despertam o interesse da comunidade científica há mais de dois mil anos, podendo ser encontradas teorias sobre a luz que datam do ano 500 a.C (ZEMPLÉN, 2005). Apenas em 1900, com a ascensão da mecânica quântica, pôde-se provar que a luz poderia se comportar como onda ou também como partícula (MENDONÇA, 2008), e assim, obter seu caráter dual de onda-partícula. Somente dessa maneira é possível explicar os fenômenos ópticos atrelados com a luz. Assumindo a luz como onda, pode-se explicar os fenômenos de refração, reflexão, polarização e difração, enquanto que ao assumir a luz como partícula, explica-se os fenômenos de emissão e absorção, os quais serão tratados com mais detalhes no decorrer deste trabalho.

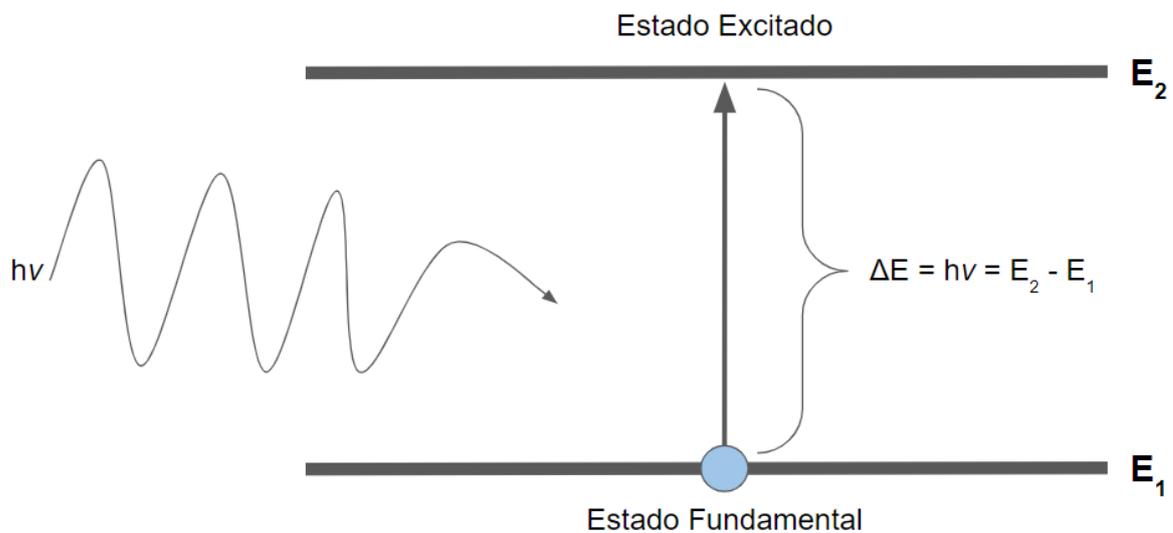
A busca por maior compreensão da interação da luz com a matéria faz com que a ciência continue a caminhar nesse sentido, visando o aprimoramento e o desenvolvimento de novos materiais, de modo que eles apresentem propriedades e características desejáveis para determinadas aplicações. Nessa temática, e aproximando a discussão para o foco deste trabalho, pode-se destacar as Terras Raras (TR) que em razão de suas propriedades ópticas serem altamente aplicadas

em lasers, fósforos, entre outros (TAYLOR, 2000), são também objetos de estudos e largamente debatidas entre a comunidade científica.

1.1.1 Absorção

Como citado anteriormente, a luz é uma fonte de energia, mesmo ela sendo natural ou proveniente de algum dispositivo emissor, sendo assim, ela é capaz de transferir tal energia para outros compostos como átomos, íons ou moléculas que compõem a matéria, tornando esta última mais energética. Neste processo de absorção, a energia é transferida da radiação eletromagnética para a matéria promovendo a excitação dos níveis eletrônicos, vibracionais ou rotacionais dos átomos que a compõem. Em vista disso, é possível dizer que ao ser absorvida pela matéria, tal energia promove as espécies de um estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia) (OWEN, 1996), como ilustrado na Figura 1.

Figura 1. Esquematização de uma transição eletrônica com absorção de um fóton a partir da excitação por luz.



Fonte: Próprio.

A dependência entre a excitação desses diferentes estados de energia e a radiação incidente absorvida e a emitida, é descrita pela lei de Lambert-Beer, como mostra a Equação 1 a seguir. Essa equação mostra que a intensidade da luz emitida

decrece exponencialmente à medida que a espessura do meio absorvente aumenta, e assim, é possível mensurar a absorbância dos materiais, sendo essa medida, um valor único para cada material (CANASSA, 2018; SPENCER LIMA, 2013).

$$A = -\log I/I_0 = \varepsilon L c \quad \text{Eq. 1}$$

Onde A é a absorbância, I_0 é a radiação incidente e I a radiação transmitida, L é o caminho óptico (a distância que a luz atravessa pelo corpo, dado em metros m), ε é a absorvidade molar ($\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) e c a concentração da substância ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Uma vez que a quantidade de luz absorvida pelos materiais fornece espectros de absorção únicos para cada composto, visto que esses espectros dependem diretamente da natureza dos átomos e da estrutura das moléculas que o compõem, como também, assumindo que a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado é bem definida, conclui-se que a espectroscopia é a base de vários métodos analíticos quantitativos (CHOPPIN; PETERMAN, 1998; WANG; VAN DE BURGT; CHOPPIN, 1999), os quais carregam consigo informações de alta importância acerca das estruturas dos compostos e de suas interações com a luz.

1.1.2 Emissão

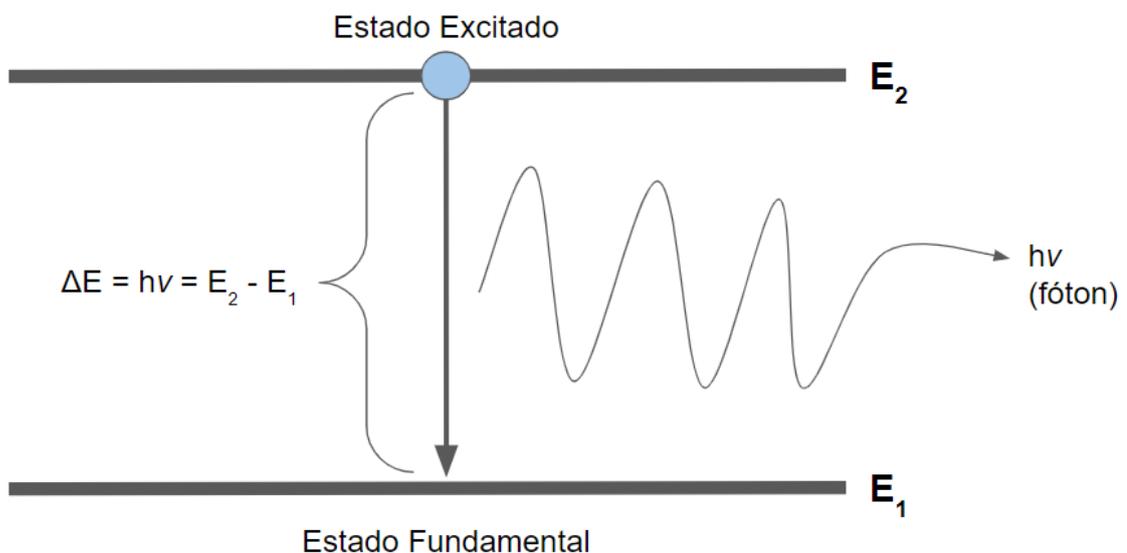
Tratando agora de outro processo que permeia a interação da luz com a matéria, tem-se o fenômeno de emissão, o qual, terá importante papel de destaque neste trabalho. Para o processo de emissão, há dois tipos conhecidos, emissão por incandescência e emissão por luminescência, e este último ainda podendo ser dividido em dois fenômenos, fluorescência e fosforescência.

Materiais que emitem radiação quando são aquecidos, são os incandescentes (NICHOLS; HOWES, 1922). Um importante exemplo que merece menção nesse âmbito, tem-se o sol como agente emissor de luz por incandescência. A temperatura na superfície desta estrela pode chegar a 5500°C , o que a faz emitir radiação eletromagnética principalmente na região da luz visível. Enquanto o sol é um bom exemplo de emissão de radiação natural, as lâmpadas incandescentes usadas na iluminação artificial são um exemplo de emissão proveniente de uma fonte não natural. Comumente, no interior dessas lâmpadas encontra-se um filamento de tungstênio,

que pode ser aquecido a temperaturas na faixa dos 2500°C através da passagem de corrente elétrica e, com isso, emite luz por incandescência.

Já para os materiais luminescentes, a causa de suas emissões se dá pelas transições eletrônicas, isto é, estão envolvidos os processos de absorção de luz (promoção dos elétrons do estado fundamental para o estado excitado) seguido da liberação dessa energia absorvida, podendo ser na forma de luz (BLASSE; GRABMAIER, 1994), como está ilustrado na Figura 2.

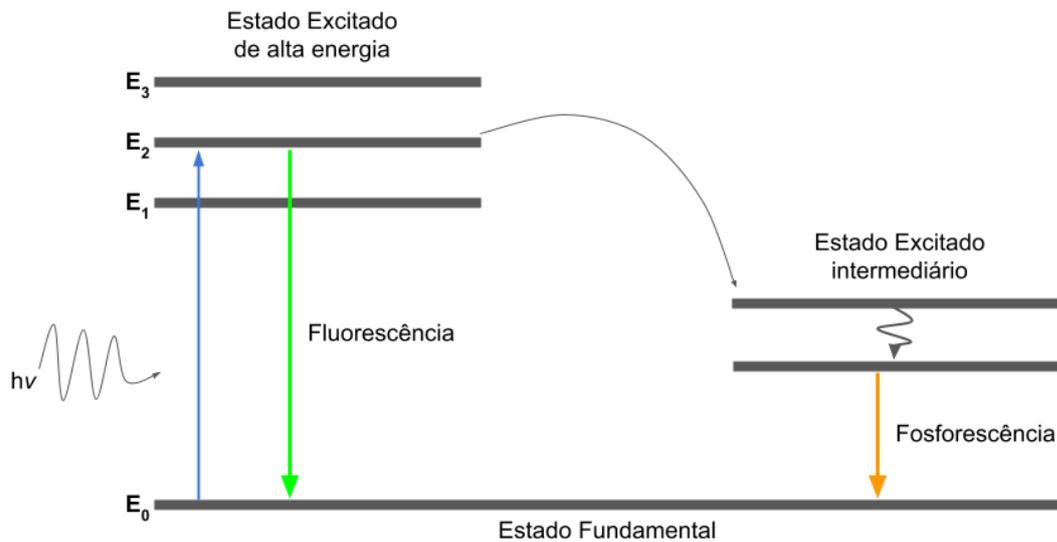
Figura 2. Esquemática de uma transição eletrônica com emissão de um fóton.



Fonte: Próprio.

Enquanto que na fluorescência, a espécie excitada emite um fóton, liberando assim sua energia absorvida, retornando imediatamente ao estado fundamental, na fosforescência há um estado intermediário de energia, ou seja, a espécie excitada decai para esse nível intermediário e só então decai novamente para o estado fundamental, emitindo luz. Esses processos podem ser melhor visualizados na Figura 3.

Figura 3. Esquematização dos fenômenos de emissão por fluorescência e fosforescência.



Fonte: Próprio.

Apenas exemplificando o efeito da luminescência, as lâmpadas fluorescentes comerciais, comumente encontradas em residências e estabelecimentos, operam sob esse fenômeno. Em seu interior encontram-se compostos que são fluorescentes e que ao serem excitados por uma radiação ultravioleta proveniente do mercúrio, liberam energia na região do visível (CSELE, 2011).

Por fim, cabe ressaltar que processos de luminescência podem resultar em emissões na região do espectro que não sensibilizam a visão humana, como a região do ultravioleta e do infravermelho, entretanto, essas faixas espectrais não são de grande interesse para esse trabalho. Aqui estará em foco apenas a região visível do espectro.

1.2 As Terras-Raras

Com o tema de luz e seus dois principais fenômenos devidamente apresentados nas seções anteriores, dá-se início agora à introdução dos principais objetos de estudo deste trabalho, no caso, as terras-raras.

Seguindo a definição imposta pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), tem-se que as terras-raras são os elementos que ocupam a série dos lantanídeos da tabela periódica, ou seja, os elementos Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Ho), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb) e Lutécio (Lu), além do Escândio (Sc) e Ítrio (Y).

Trazendo um pouco sobre a história desses elementos, a etimologia da composição “terras-raras” vem a partir do termo “terras” o qual remete aos séculos XVIII e XIX onde os primeiros elementos desse grupo passaram a ser isolados a partir de seus minerais, na forma de óxidos e que na época usava-se a designação geral de “terras” para os óxidos metálicos. Já o termo “raras”, diferentemente do que se espera à primeira impressão, não se refere a abundância desses elementos na crosta terrestre, mas sim às suas purezas e dificuldades de separação e identificação que, por sua vez, estão relacionadas a elevada similaridade química entre esses elementos. Por apresentarem diferenças muito pequenas em relação à solubilidade de seus compostos, estado de oxidação e raios iônicos muito próximos, a obtenção de tais elementos individuais torna-se uma tarefa de alto grau de complexidade, e por isso, o termo “raras” surge (COTTON, 2013; SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

O estado de oxidação predominante entre as terras-raras é o estado trivalente (TR^{3+}), podendo também apresentar os estados divalente (TR^{2+}) ou tetravalente (TR^{4+}) para alguns elementos desse grupo, mesmo que esses íons sejam menos estáveis que os cátions trivalentes. Classificados pela teoria de Pearson como ácidos duros (PEARSON, 1963), os íons trivalentes se ligam melhor às bases duras, enquanto que frente às bases moles, a coordenação não é muito favorecida (FORSBERG et al., 1987).

As terras-raras exibem configuração eletrônica na forma $[Xe] 6s^2 4f^n 5d^x$, onde n está entre 0 e 14 e $x = 1$ para os elementos La, Ce, Gd e Lu, e $x = 0$ para o restante. Ao caminhar na série, há o preenchimento gradual do orbital interno 4f, dando origem ao fenômeno conhecido por contração lantanídica (MARTINS; ISOLANI, 2005). Este fenômeno se caracteriza pela contração progressiva dos raios atômicos e iônicos, além da diminuição do número de coordenação para esses compostos. É também por meio desse fenômeno que foram observadas experimentalmente algumas tendências nos complexos formados por esses elementos. Como por exemplo, aumento da estabilidade termodinâmica, variações na solubilidade, decréscimo na temperatura de

decomposição, diminuição no número de coordenação, entre outras (COTTON, 2013; ELISEEVA; BÜNZLI, 2011).

Sob o olhar de suas propriedades luminescentes, os íons TR^{3+} podem ser alocados em quatro diferentes grupos (MORAIS, 2019):

- Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} : não exibem luminescência por não apresentarem elétrons opticamente ativos; para o Escândio, Ítrio e Lantânio, tem-se a configuração eletrônica com a camada 4f vazia, já para o Lutécio, esta camada se mostra cheia;
- Gd^{3+} : apresenta luminescência apenas na região do ultravioleta uma vez que a diferença entre seu estado fundamental e o primeiro estado excitado é de 32000 cm^{-1} , sendo este mais estável com sua camada 4f semipreenchida;
- Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} : para esses elementos, a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado corresponde à energia da radiação na região do visível, sendo essas seguintes emissões:
 - Sm^{3+} : 643 nm (laranja)
 - Eu^{3+} : 614 nm (vermelho)
 - Tb^{3+} : 545 nm (verde)
 - Dy^{3+} : 573 nm (amarelo)
- Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} : são emissores fracos na região do infravermelho próximo, uma vez que esses íons têm níveis eletrônicos muito próximos uns dos outros, fazendo com que as transições não radiativas sejam favorecidas.

Ainda sobre as propriedades luminescentes desses elementos, as terras-raras apresentam a ocorrência de bandas estreitas de absorção e emissão provenientes das transições f-f, o que difere das bandas observadas nos íons metálicos do bloco d, as quais são mais largas. Esse fato se origina a partir da blindagem eficiente sobre a camada 4f, mais interna, pelas camadas 5s e 5p que a protegem do ambiente químico externo, fazendo com que os elétrons da camada 4f sejam pouco afetados por efeitos do campo ligante (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Como importante menção para a finalização deste tópico, vale ressaltar que dentre todos os elementos terras-raras mencionados, o desenvolvimento deste trabalho se dará apenas em foco dos elementos Praseodímio e Disprósio, os quais serão tratados com mais detalhes e individualmente no decorrer dos próximos tópicos.

1.3 Fosfatos de Terras-Raras

Afunilando cada vez mais as temáticas centrais que embasam o presente trabalho, de modo a contextualizar e introduzir os diferentes elementos que compõem esse projeto, abre-se agora o espaço para a descrição desses compostos que constituem uma importante classe de materiais inorgânicos, os fosfatos.

Descoberto em 1669 por Henning Brand (ASHLEY; CORDELL; MAVINIC, 2011), o fósforo trouxe consigo importantes avanços nos diferentes ramos da química principalmente a partir de quando seu uso passou a ser por meio de compostos, que de modo geral, ficaram conhecidos por fosfatos. Nos dias atuais os fosfatos e seus derivados possuem uma gama de aplicações industriais das mais variadas e importantes, além de diferentes papéis biológicos de igual importância (GUASTALDI; APARECIDA, 2010; SOUBIÈS; MELFI; AUTEFAGE, 1991).

Os oxoânions do fósforo ($P_xO_y^{n-}$) são formalmente classificados de acordo com a razão entre a carga total atribuída ao grupo aniônico (n) e o número de átomos de fósforo presentes (x). Entre as categorizações conhecidas dos fosfatos, a mais importante, sem dúvidas, é a dos ortofosfatos (PO_4^{3-}), também classificada como fosfatos lineares, a qual é representada pelos já mencionados ortofosfatos e também os polifosfatos simples e os polímeros de fosfato de alta massa molecular. Esses ânions apresentam como fórmula geral $P_xO_{(3x-1)}^{(x-2)-}$ e compreendem a união de tetraedros de ortofosfato ligados por meio de um átomo de oxigênio (LEE, 1999).

A monazita e a xenotima da crosta terrestre são dois dos três principais minerais que contêm terras-raras e, juntamente com a bastnasita, correspondem a 95% dos recursos minerais de terras-raras do planeta. Enquanto que a bastnasita é composta por fluorcarbonatos de terras-raras (TR), as duas primeiras, monazita e xenotima, são compostas por ortofosfatos de TR e assim passam a ser o grupo de maior importância científica e tecnológica (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992).

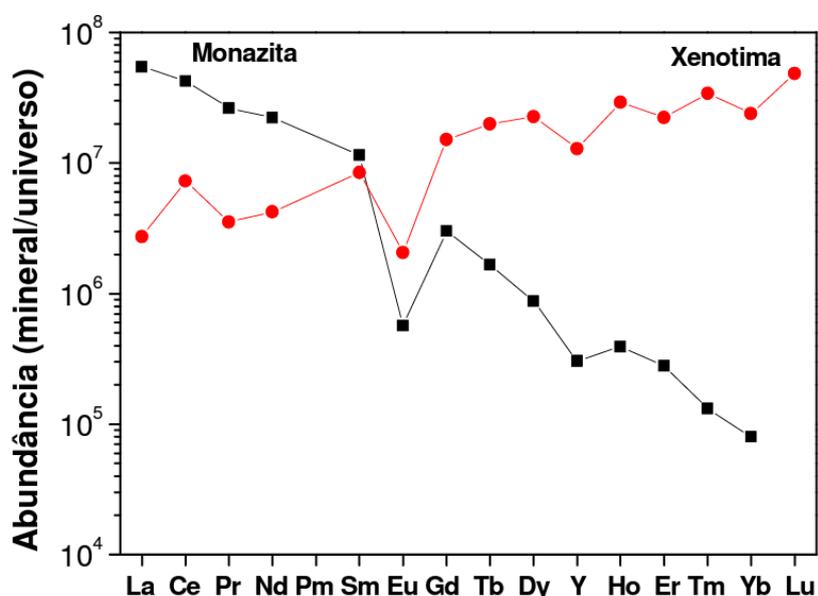
A monazita é um ortofosfato de terras céricas e de tório, que ocorre nos mais diversos ambientes geológicos como mineral acessório em rochas ígneas,

metamórficas ou na forma de areias. É um mineral relativamente denso, 4,6 - 5,4 g cm⁻³, com dureza variável entre 5,0 e 5,5 e por se apresentar mais básico que a xenotima, concentra a maior parte das terras-raras básicas, as quais são mais leves e possuem maior raio atômico (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992; NI; HUGHES; MARIANO, 1995).

Já a xenotima é basicamente um fosfato das terras ítricas, contendo aproximadamente 67% de óxidos de TR em sua composição. Sofre processos geológicos análogos aos da monazita e, portanto, ocorre em depósitos minerais similares. Apresenta densidades ligeiramente menores que as da monazita, na faixa de 4,4 - 5,1 g cm⁻³, porém, possui propriedades magnéticas mais intensas. Como a dureza desse mineral varia entre 4 e 5, sendo pouco mais ácida que a monazita, as terras-raras mais ácidas, pesadas e com menor raio atômico são mais facilmente encontradas na xenotima (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 1992; NI; HUGHES; MARIANO, 1995).

Uma breve comparação das composições da monazita e da xenotima em função da abundância de terras-raras presentes nelas próprias, pode ser visualizada na Figura 4.

Figura 4: Abundância das terras-raras nas composições da xenotima e da monazita.



Fonte: (SOUSA FILHO, 2013)

Ambos minerais apresentam uma altíssima estabilidade térmica e baixas reatividades, ocasionadas por suas estruturas e, com isso, se mostram com uma grande estabilidade geológica que se reflete, ainda, na grande dificuldade de processamento desses minerais. Dessa maneira, ao associar tais elevadas estabilidades com as várias propriedades estruturais únicas dos fosfatos de terras-raras, têm-se que esses sólidos são largamente estudados no meio científico visando o desenvolvimento de aplicações nos mais diversos campos tecnológicos, como por exemplo, matrizes cerâmicas, condutores iônicos e luminóforos, sendo esse último a aplicação desejada ao final deste presente trabalho (ELISEEVA; BÜNZLI, 2011; FERREIRA, 2017; MARTINS; ISOLANI, 2005; SILVA JUNIOR; DE CAMPOS, 2016; VIEIRA, 2018).

1.4 Praseodímio

O elemento terra-rara Praseodímio foi observado pela primeira vez em 1879 por P. E. Lecoq de Boisbaudran enquanto o mesmo realizava o isolamento do elemento Samário a partir do mineral samarskita. Porém, apenas em 1885, após uma série de experimentos envolvendo a diferente solubilidade dos nitratos, Carl Auer von Welsbach foi capaz de isolar tal elemento. Não se trata de um elemento raro, como se pode pensar à primeira vista, é apenas o quarto mais abundante em relação ao restante das terras-raras e mais abundante que outros elementos conhecidos como prata, ouro, chumbo, platina e outros. Apresenta número atômico 59 e possui configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$. Os principais minerais do qual é extraído são a monazita e a bastnasita (DINGLE, 2018; PUCHE, 2019).

Estudado de modo extensivo em diversos materiais, o íon Pr^{3+} apresenta distintas propriedades espectroscópicas dependentes da matriz hospedeira ao qual está coordenado, podendo ter aplicações relevantes em dispositivos ópticos, como luminóforo, entre outras. Suas bandas de absorção são na região do azul, amarelo e infravermelho próximo, as quais são referentes às transições eletrônicas 4f-4f (BALDA et al., 1999; RAI; RAI, 2006).

O íon Pr^{3+} apresenta alguns níveis de energia separados por quantidades equivalentes de energia, o que acaba por facilitar o processo de ganho ascendente de energia e também a relaxação cruzada. Esse fato influencia diretamente a eficiência de algumas transições nesse elemento e faz com que haja uma enorme

busca por uma matriz hospedeira que apresenta propriedades que sejam capazes de elevar a eficiência das emissões desses íons, tanto na região do visível como no infravermelho e, também, a proporção ideal de íon/matriz hospedeira de modo a maximizar os processos radiativos advindos da absorção óptica.

É partindo desse contexto que foi feita a escolha dessa terra-rara para o presente trabalho, visando sintetizar um material que seja capaz de maximizar a emissão desse íon e de modo que complemente a emissão do íon Dy^{3+} , produzindo uma emissão conjunta a esses dois elementos.

1.5 Disprósio

O elemento terra-rara Disprósio foi identificado pela primeira vez em 1886 também por P. E. Lecoq de Boisbaudran enquanto o mesmo buscava separar o óxido de disprósio do óxido de hólmio. Este elemento apresenta número atômico 66 e possui configuração eletrônica $[Xe] 4f^{10} 6s^2$. Pode ser encontrado em minerais como a monazita ou bastnasita e, em menor grau, na xenotima e fergusonita. Assim como em outros lantanídeos mais pesados, este elemento possui um alto número de elétrons desemparelhados, o que dá ao metal e seus íons uma alta suscetibilidade magnética (YÁÑEZ, 2019).

Os íons Dy^{3+} reagem com o flúor ou com o cloro para formar DyF_3 e $DyCl_3$, respectivamente, os quais, por sua vez, são reduzidos pelo cálcio e lítio para dar origem ao disprósio metálico. Mais além, o disprósio em contato com o ar ou com o oxigênio, oxida para formar o Dy_2O_3 , um óxido branco conhecido como disprosia. Em contato com halogênios forma o composto de fórmula DyX_3 , onde X = haleto e em soluções aquosas dá origem a sais de Dy(III) (YÁÑEZ, 2019).

Sobre suas propriedades luminescentes, quando excitado com luz ultravioleta, exibe emissões características nas regiões do azul, do amarelo e do vermelho no espectro (SHARMA et al., 2020). Cabe aqui dar destaque para uma habilidade individual interessante desse elemento, sendo capaz de emitir luz branca, tornando-o um íon com grande potencial para aplicações em fotônica, como no caso da fabricação de LEDs brancos (MISHRA et al., 2016).

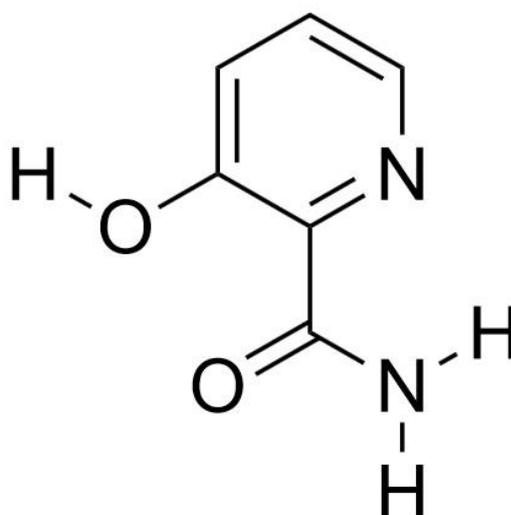
Por fim, é devido a essas características e propriedades únicas que o elemento disprósio foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho, buscando sintetizá-lo junto à uma matriz hospedeira de fosfato de modo a ser capaz de intensificar as

emissões características desse íon. De maneira análoga ao que foi mencionado para o praseodímio, o objetivo específico final deste trabalho é sintetizar uma heteroestrutura de fosfato de Dy e fosfato de Pr visando que a emissão de tal composto seja uma emissão complementar das emissões individuais de cada íon terra-rara.

1.6 Hidroxipicolinamida

Abrindo espaço para a inserção do último componente deste trabalho, o qual terá importante destaque nos resultados finais, tem-se a hidroxipicolinamida, um composto orgânico, aromático, de fórmula molecular $C_6H_6N_2O_2$ e cuja estrutura é apresentada na Figura 5.

Figura 5: Estrutura molecular da 3-Hidroxipicolinamida (Hhpa).



Fonte: Próprio.

Tendo sua estrutura molecular derivada da Virginiamicina S (VS), a qual é um hexapeptídeo responsável por bloquear a síntese proteica no ribossomo bacteriano, sendo assim considerada um composto antimicrobiano. Quando coordenada a centros metálicos, assumindo sua forma residual de 3-hidroxipicolinil, torna-se um bom grupo absorvedor de luz o que a faz assumir um interessante papel quando se busca por mecanismos de transferência de energia intramolecular, principalmente em complexos de íons terras-raras. Tal resíduo é também responsável pelas suas

propriedades quelantes, acreditando-se que a complexação da espécie desprotonada com íons alcalinos-terrosos ocorra por meio do oxigênio fenolato com a participação da amida do grupo carboxílico (CLAYS et al., 1991).

Sua importância neste presente trabalho se dá justamente por essa propriedade de transferir energia de maneira intramolecular, ou seja, atuar como um ligante que é capaz de absorver energia advinda de uma fonte de luz e transferi-la para o centro metálico ao qual está coordenada, nesse caso, aos íons terras-raras previamente mencionados. Tal mecanismo de transferência de energia é conhecido como Efeito Antena e sua consequência direta é a capacidade de aumentar as emissões luminosas dos íons centrais ao qual o ligante está coordenado (ROSA et al., 2011). Mais detalhes sobre esse mecanismo serão abordados no tópico seguinte.

Em vista desse contexto, o contínuo estudo do uso desses compostos no desenvolvimento de novos materiais ganha destaque quando se deseja obter novos produtos organo-inorgânicos luminescentes para diversos fins e aplicações.

1.6.1 Efeito Antena

Em seus experimentos, em 1942, Weissman (WEISSMAN, 1942) observou que complexos de Eu(III), quando coordenados a certos ligantes orgânicos, apresentavam uma emissão bem mais intensa ao excitar o sistema na banda de absorção do ligante e não necessariamente do íon central. Iniciava-se ali as primeiras constatações acerca do que hoje tem-se como Efeito Antena. Nesses sistemas, a energia absorvida pelo ligante é transferida para o íon TR^{3+} e a emissão resultante é característica das transições $4f^n-4f^n$ desses íons.

Dois fatores podem ser usados para explicar tal intensificação das emissões, sendo eles: 1) ocorre um relaxamento nas regras de transição de Laporte em sistemas deste tipo, em decorrência do tipo do acoplamento dinâmico; e 2) os níveis emissores característicos do íon TR^{3+} , são menos populados por irradiação direta do que quando comparado com a transferência de energia via ligante, uma vez que o ligante é mais eficientemente excitado que o íon TR^{3+} (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Essa transferência energética ligante-metal, também entendida como transferência intramolecular, pode ser representada por diferentes mecanismos, partindo do pressuposto que após a incidência da radiação no sistema, o ligante será excitado, transferindo tal energia para o íon TR^{3+} e que este irá emitir a energia

absorvida de maneira radiativa na região do espectro caracterizada por suas transições $4f^n-4f^n$.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Entende-se que o desenvolvimento de novos materiais luminescentes e o estudo de suas propriedades estruturais e ópticas visando seu uso como luminóforos ganha bastante atenção entre o meio científico, principalmente ao relacioná-los com as propriedades únicas das terras-raras. Partindo de tal premissa, o objetivo geral deste trabalho é sintetizar uma heteroestrutura de fosfato de Disprósio e fosfato de Praseodímio, coordená-la ao ligante hidroxipicolinamida e caracterizá-la em função de suas propriedades estruturais e ópticas/luminescentes, visando gerar um material que seja capaz de emitir luz numa região do espectro complementar às emissões individuais de cada terra-rara.

2.2 Objetivos Específicos

- Uso da metodologia de síntese por meio da coprecipitação hidrotermal assistida por micro-ondas;
- Variação da proporção de Dy/Pr (mol/mol) em cada amostra, totalizando 7 diferentes dosagens, sendo essas proporções da seguinte maneira: 100% Dy; 87,5% Dy:12,5% Pr; 75% Dy:25% Pr; 50% Dy:50% Pr; 25% Dy:75% Pr; 12,5% Dy:87,5% Pr; 100% Pr.
- Caracterizar os materiais obtidos por meio de Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).
- Elucidar as estruturas resultantes das combinações de terras-raras presentes nas amostras finais.

3. Métodos Experimentais de Síntese e Caracterização

3.1 Reagentes

Na Tabela 1 mostrada a seguir estão listados os materiais de partida para as sínteses que se sucedem. Como também é descrito maiores detalhes sobre os reagentes, tais como fórmula molecular, pureza e fornecedor.

Tabela 1. Relação de reagentes utilizados na síntese de DyPO₄ e PrPO₄.

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza	Fornecedor
Nitrato de Praseodímio hexahidratado	Pr(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	99,9%	NOAH
Nitrato de Disprósio pentahidratado	Dy(NO ₃) ₃ .5H ₂ O	99,9%	NOAH
Fosfato de diamônio	(NH ₄) ₂ HPO ₄		
Hidroxipicolinamida	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	98%	ALDRICH

3.2 Procedimento de Síntese dos Compostos

3.2.1 Obtenção do Fosfato de Dy/Pr

Nesta primeira etapa de síntese o objetivo foi produzir as 7 diferentes amostras do composto fosfato de Dy/Pr onde cada amostra apresenta as variações previamente citadas na proporção de Dy:Pr.

Com o auxílio de uma espátula metálica e uma balança eletrônica de precisão, pesou-se as massas iniciais dos reagentes (nitrato de Praseodímio e nitrato de Disprósio), adicionando-as à um béquer de 100mL juntamente com 50mL de água destilada. Deixou o béquer agitando sob uma placa de agitação magnética até total dissolução.

Também com uma espátula e balança de precisão, pesou-se a massa correspondente de fosfato de diamônio, adicionando-o diretamente ao reator do micro-ondas juntamente com 50mL de água destilada. Deixou em agitação até também se dissolver por completo, cerca de 5 minutos.

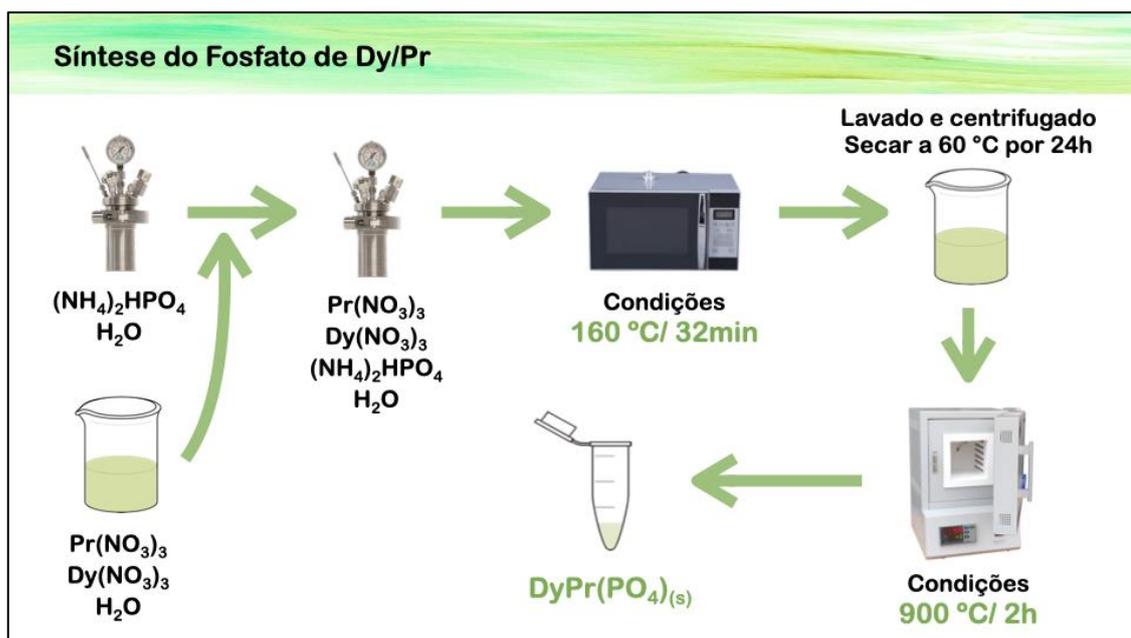
Após isso, verteu-se o béquer com as terras-raras no reator que continha o fosfato, deixando esse sistema sob agitação por 10 minutos. Ao fim desse tempo, montou-se o reator seguindo as boas práticas e protocolos necessários, levando-o ao micro-ondas por 32 minutos a uma temperatura de 160°C.

Chegado ao fim do processo no micro-ondas, aguardou-se o mesmo esfriar até que fosse possível manuseá-lo. O meio reacional resultante foi transferido para dois tubos Falcon onde foram lavados em centrífuga por 5 vezes, por 6 minutos, a 7500 rpm com água destilada. Após o fim da última lavagem, colocou-se os tubos em um suporte apropriado, alocou-os em uma estufa operando a 60°C, deixando-os secar de um dia para o outro, cerca de 24 horas.

No dia seguinte, as amostras resultantes foram transferidas para um cadinho de porcelana, levando-as para calcinar em forno à 900°C por 2 horas, usando uma rampa de aquecimento de 10°C/min.

Ao final desta etapa de síntese, obteve-se 7 amostras de fosfato de Dy/Pr, as quais variaram na proporção de Dy:Pr.

Figura 6: Metodologia de síntese do fosfato de Dy/Pr.



3.2.2 Funcionalização com Hidroxipicolinamida

Nesta segunda etapa do processo de síntese dos compostos desejados, buscou-se funcionalizar as amostras obtidas na etapa anterior com o ligante orgânico hidroxipicolinamida, esperando que o mesmo exerça o Efeito Antena descrito nos tópicos introdutórios deste trabalho.

Sendo assim, das amostras obtidas na etapa anterior, cerca da metade de cada uma foi separada, sendo uma metade reservada para as análises e caracterizações, atuando como fonte de comparação, e a outra metade foi usada como material de partida para o processo que se segue.

Novamente com o auxílio de uma espátula metálica e uma balança de precisão, pesou-se as massas necessárias de hidroxipicolinamida para cada amostra de fosfato obtido. Fazendo uso de 7 béqueres de 50 mL, um para cada proporção de Dy:Pr, adicionou-se a hidroxipicolinamida, a amostra correspondente de fosfato e também cerca de 20 mL de acetona em cada béquer, deixando-os em banho de ultrassom por 10 minutos, até que todos os sólidos se dissolvessem.

Ao final desse tempo, os béqueres foram cobertos com plástico filme e levados para agitação em placas de agitação magnética, deixando-os agitar por 2 horas e 30 minutos, sendo necessário completar o volume de acetona esporadicamente.

Decorrido esse tempo, transferiu-se as soluções obtidas para tubos Falcon enumerados de acordo com a proporção Dy:Pr e iniciou-se o processo de lavagem das amostras. As mesmas foram levadas à centrífuga e lavadas com acetona por 5 vezes, por 6 minutos, à 7500 rpm. Após o fim da última lavagem, colocou-se os tubos em um suporte apropriado, alocou-os em uma estufa operando a 60°C, deixando-os secar de um dia para o outro, cerca de 24 horas. Por fim, transferiu-se o material final para 7 tubos Eppendorf etiquetados de acordo com a proporção de Dy:Pr utilizada.

Dessa maneira, ao final das duas etapas de sínteses descritas, obteve-se 14 diferentes amostras, sendo 7 amostras variando a proporção Dy:Pr (etapa 1) e 7 outras também variando tais proporções, porém estas funcionalizadas com hidroxipicolinamida (etapa 2).

Figura 7: Metodologia da funcionalização do fosfato de Dy/Pr com o ligante orgânico Hhpa.

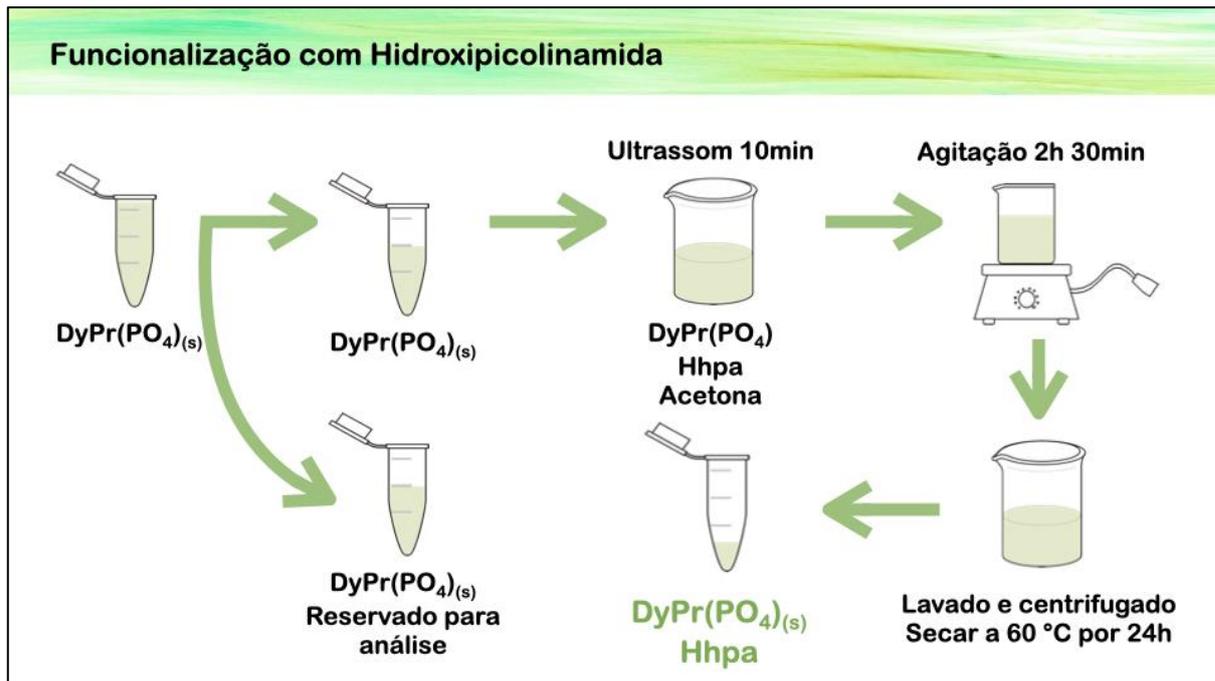


Tabela 2: Padronização da nomenclatura das amostras obtidas.

Proporção Dy:Pr (mol/mol)	Nomenclatura utilizada (sem Hhpa)	Nomenclatura utilizada (com Hhpa)
100% DyPO_4	1	1F
87,5% Dy:12,5% Pr	2	2F
75% Dy:25% Pr	3	3F
50% Dy:50% Pr	4	4F
25% Dy:75% Pr	5	5F
12,5% Dy:87,5% Pr	6	6F
100% PrPO_4	7	7F

3.3 Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por Difractometria de Raio-X (DRX), Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além da análise de Fotoluminescência (FL).

3.3.1 Difractometria de Raio-X

As análises de DRX das amostras foram realizadas em um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo DMax2500PC. Para essas análises, o equipamento operou a 40 kV e 150 mA usando radiação α Cu-K ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Utilizou-se de uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ no intervalo de 10 a 80° . Os difratogramas de pó foram comparados com os padrões de difração de acordo com as folhas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

3.3.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier

Os espectros FT-IR foram obtidos fazendo uso do espectrofotômetro Jasco FT/IR-6200 (Japão) operando no modo de absorbância realizado em temperatura ambiente.

3.3.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos fazendo uso do equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman.

3.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens MEV foram coletadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo frio (FE-SEM; JEOL modelo 7500F) com as seguintes condições operacionais: tensão de aceleração de 5 kV, corrente de emissão de $10 \mu\text{A}$, modo de imagem de elétrons secundários (SE) e ampliação de até 150.000 X.

3.3.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação foram registrados com um espectrofluorímetro usando um laser de 355 nm (Cobolt/Zouk) como fonte de excitação, que foi focado em um ponto de $200 \mu\text{m}$ a uma potência constante de 5 mW.

4. Resultados e Discussões

Já previamente elencadas as análises utilizadas neste trabalho, este tópico trará os resultados obtidos e discussões pertinentes a respeito de tais dados.

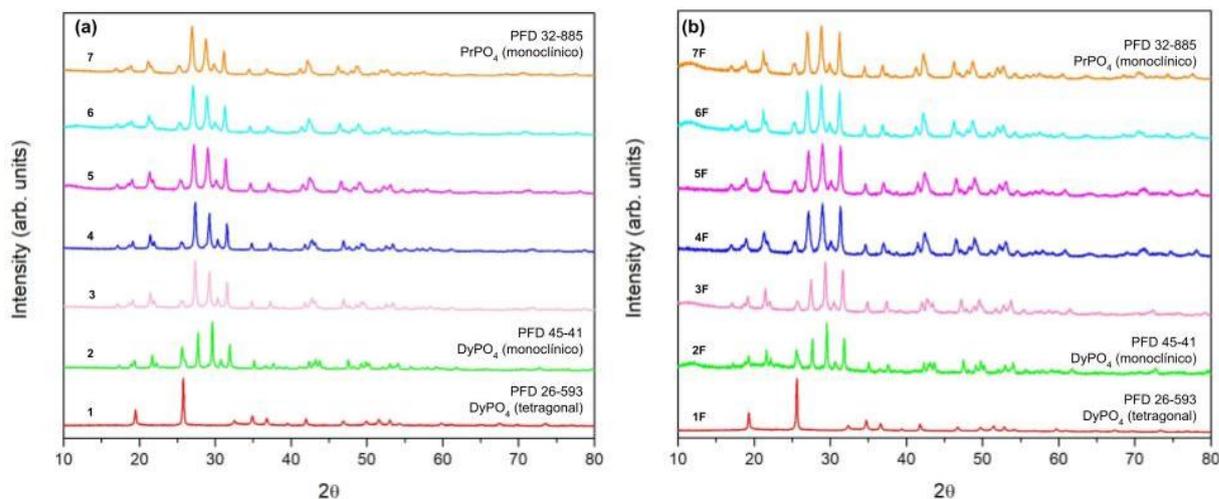
4.1 Difractometria de Raio-X

Segundo MILLIGAN et al., 1983, o DyPO_4 possui uma estrutura do tipo zirconita, a qual é caracterizada pela coordenação de oito átomos de oxigênio ligados ao átomo central, no caso o disprósio, formando assim dois únicos tetraedros interpenetrantes ortogonais, cada um contendo apenas Dy-O. Já para o PrPO_4 , os átomos de praseodímio se encontram coordenados à nove átomos de oxigênio e ligados entre si por um grupo fosfato tetraédrico levemente distorcido. Tais átomos de oxigênio ligados ao íon central Pr^{3+} formam um poliedro descrito na literatura como um tetraedro interpenetrante pentagonal (MULLICA; GROSSIE; BOATNER, 1985).

A Figura 8 mostrada a seguir, expõe os difratogramas obtidos para as amostras produzidas. Com isso, tem-se que os materiais sem o ligante orgânico, mostrados na Figura 8(a), apresentam uma estrutura tetragonal com o grupo espacial $I4_1/amd$ para o DyPO_4 puro (com padrão PDF 26-593), enquanto que para o PrPO_4 puro observou-se a estrutura monoclinica, com grupo espacial $P2_1/n$, com padrão PDF 32-885. Quando se substituiu pequenos átomos de Dy por Pr, observou-se a obtenção da fase única monoclinica para o restante das amostras. Ao observar as fichas do DRX, notou-se que o DyPO_4 também pode assumir uma estrutura monoclinica, com mesmo grupo espacial, com padrão PDF 45-41. Desta maneira ao substituir estes átomos, induziu-se a mudança da fase do DyPO_4 de tetragonal para monoclinica, obtendo-se a solução sólida para a mistura monoclinica.

Não é possível confirmar toda a incorporação de Pr na estrutura do DyPO_4 mas a mudança de coloração do pó obtido de branco, característico do DyPO_4 , para verde, característico do PrPO_4 , traz consigo indícios do sucesso da síntese, o que é um dos objetivos deste trabalho. Para as amostras com Hhpa, expostas na Figura 8(b), não se observa alterações significativas do DRX após a sua incorporação.

Figura 8: Difrátogramas de raio-X das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material funcionalizado com Hhpa.



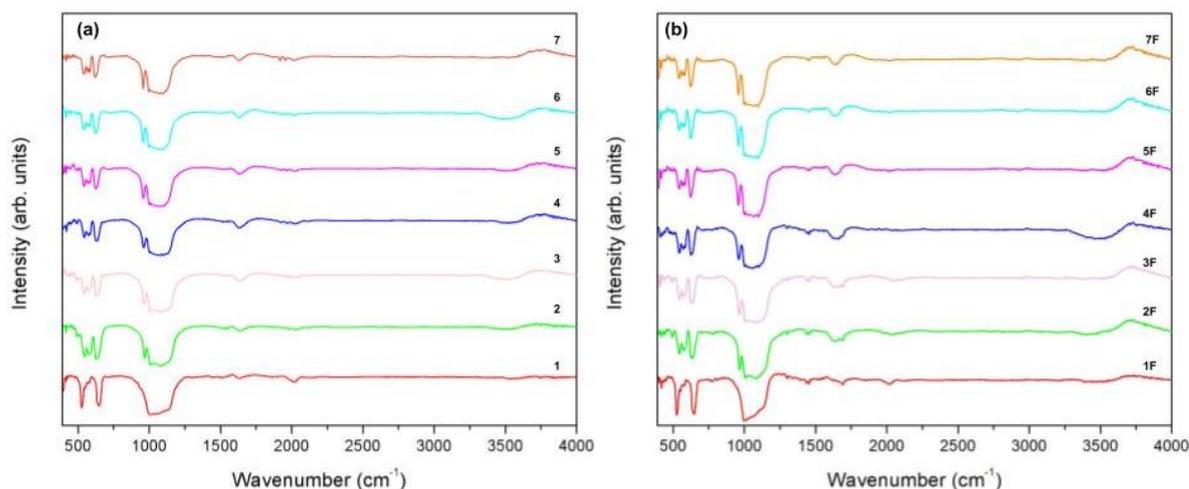
4.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier

Nos espectros IR apresentados na Figura 9, pode-se notar na região entre 1000 e 1200 cm^{-1} , as bandas de vibração referente aos clusters PO_4 presente em todas as amostras e em ambos espectros (a) e (b). As bandas de absorção mais intensas que aparecem nas regiões de 520 e 650 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das vibrações $\delta_{\text{as}}(\text{P-O})$ e $\delta_{\text{as}}(\text{P-O-P})$ (KHADRAOUI et al., 2014).

Ao passo que é incorporado o Pr nas amostras (de 2 a 7), pode-se observar o aparecimento de novos picos nas regiões de 950 e 620 cm^{-1} , 560 e 540 cm^{-1} . Tais bandas são, respectivamente, características das vibrações de flexão e estiramento assimétrico do grupo PO_4 quando este está coordenado ao íon Pr (PALMA-RAMÍREZ et al., 2016). Desse modo, há mais um indício que aponta para o sucesso da síntese, a qual culmina com a obtenção da heteroestrutura desejada.

Para os materiais com Hhpa, apresentados na Figura 9(b), na região entre 1400 - 1700 cm^{-1} , observa-se a formação de algumas bandas que não tínhamos anteriormente, podendo ser atribuídas ao estiramento da ligação C=O do grupo amida (mais próxima do 1700 cm^{-1}), movimentos de deformações nos grupos NH_2 e C=C e C=N do anel piridina (ao redor de 1600 cm^{-1}) e algumas deformações do grupo NH_2 e N-C=O (entre 650 e 780 cm^{-1}) (ROSA et al., 2011) sendo assim, um indício do ancoramento do ligante orgânico Hhpa.

Figura 9: Espectros de infravermelho das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material funcionalizado com Hhpa.

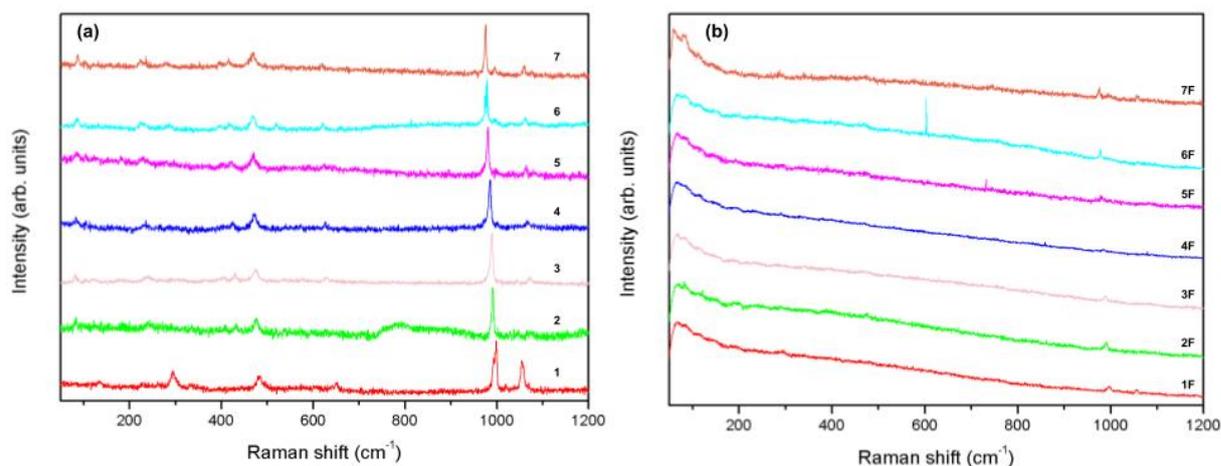


4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos para as amostras sintetizadas estão expostos na Figura 10 a seguir. Ao observar o espectro exibido em (a), pode-se notar na amostra 1 bandas características para o DyPO_4 : em 1054 e 647 cm^{-1} tem-se as bandas correspondentes ao estiramento assimétrico ν_{as} (P-O) e δ_{as} (P-O-P) respectivamente. As bandas observadas na frequência 1014 , 994 e 573 cm^{-1} são atribuídas as deformações simétricas ν_{s} (P-O) e δ_{s} (P-O-P) e estão presentes em todas as amostras. Os modos de rotação e de translação do Dy-O são observado no deslocamento 332 e 296 cm^{-1} (KHADRAOUI et al., 2014).

Ao passo que ocorre a incorporação do Pr nas amostras, de 2 à 7, percebe-se o desaparecimento da banda característica do DyPO_4 em 1054 cm^{-1} e a diminuição da intensidade na banda em 647 cm^{-1} , chegando a praticamente desaparecer na amostra 7. Do mais, os espectros obtidos para o PrPO_4 se assemelham aos encontrados na literatura (BEGUN et al., 1981) e com isso tem-se mais um indicativo do sucesso da síntese e a obtenção da heteroestrutura desejada.

Figura 10: Espectros Raman das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material com Hhpa.



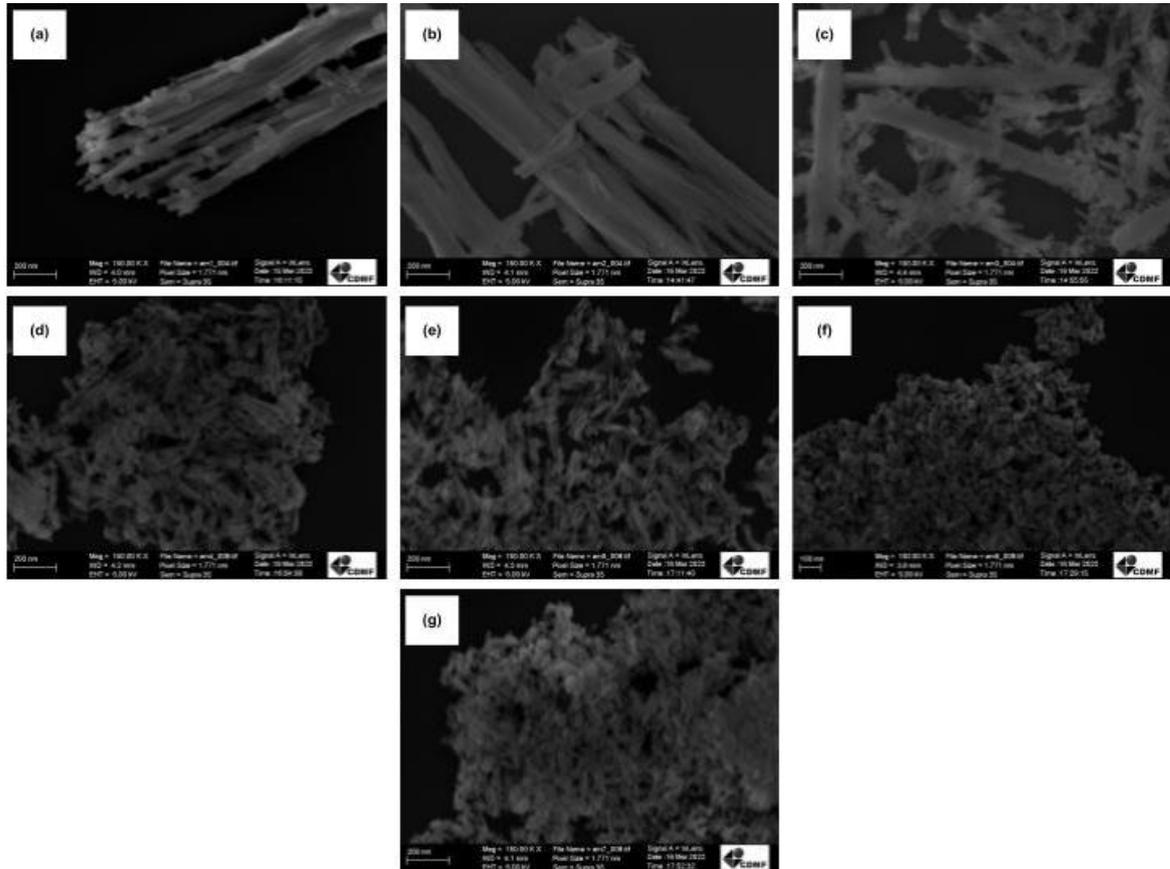
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias expostas na Figura 11 trazem os resultados obtidos para as 7 amostras sintetizadas com a ausência da funcionalização com Hhpa e em diferentes proporções de Dy:Pr na matriz hospedeira. Uma vez que as amostras funcionalizadas não apresentaram diferenças significativas no DRX, optou-se pela não realização do MEV para tais amostras. Os resultados indicam que o método de síntese proposto é eficiente no que tange o controle morfológico das estruturas desejadas. Para a imagem do DyPO_4 , mostrada na Figura 11(a), observa-se a morfologia de bastões micrométricos que se encontram atrelados a pequenas estruturas tetragonais, as quais são características do DyPO_4 (KHAJURIA et al., 2018).

Estudos realizados para o entendimento da estrutura morfológica do PrPO_4 demonstram que esse fosfato também apresenta estruturas na forma de nano fios/nano bastões com diâmetros que variam de 5 à 120 nm e comprimentos compreendidos entre centenas de nanômetros à alguns micrômetros (FANG et al., 2003).

Dessa maneira, com a adição crescente de Pr nas amostras, os nano bastões de ambos compostos vão se agrupando, até formarem nanopartículas muito pequenas, como mostra a Figura 11(g), trazendo mais um indício que aponta para o sucesso da síntese.

Figura 11: MEV das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) amostra 1. (b) amostra 2. (c) amostra 3. (d) amostra 4. (e) amostra 5. (f) amostra 6. (g) amostra 7.



4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Atualmente reconhece-se que propriedades ópticas, tal como fotoluminescência (FL), depende de propriedades eletrônicas e estruturais, incluindo estequiometria composicional e a presença de impurezas e defeitos. A espectroscopia de FL fornece informações sobre a estrutura eletrônica, óptica além das propriedades fotoeletrônicas de materiais, incluindo defeitos rasos e profundos e estados de gap (SCHRODER, 1990). Alguns fatores, tais como, deficiência de ânions e/ou desordem de cátions podem resultar em propriedade luminescente (BLASSE, 1991). Adicionalmente, a origem da emissão luminescente na região do visível destes compósitos tem sido atribuída à presença de níveis eletrônicos localizados, induzidos na banda gap por simetria (LONGO et al., 2004).

Além da estrutura cristalina e morfologia, as propriedades luminescentes das amostras preparadas também foram investigadas. Deve-se recordar que todas as amostras com Pr, alteram tanto a sua estrutura cristalina (de tetragonal para monoclinica), quanto sua morfologia (de bastões para nanopartículas), e que os efeitos aqui estudados são tanto decorrentes de mudanças estruturais e morfológicas, quanto intrinsecamente as propriedades eletrônicas finais dos materiais.

Para uma excitação em 355 nm, o espectro de emissão de luminescência de DyPO₄ consiste em duas bandas proeminentes em comprimentos de onda, 484 (azul) e 574 nm (amarelo), o que corresponde as transições $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ de Dy³⁺ (SHARMA et al., 2020), podendo ser observado na Figura 12(a). Duas outras bandas com intensidade muito menor também foram observadas em comprimentos de onda, 661 e 748 nm, que correspondem a $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ e $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$, respectivamente (LI et al., 2020). A emissão azul é devida às transições de dipolo magnético permitidas de Dy³⁺ que estão localizadas nos sítios locais com centro de simetria de inversão; momento angular orbital atômico ($\Delta l = 0$), número quântico de spin ($\Delta s = 0$), momento angular orbital total ($\Delta L = 0$) e momento angular total ($\Delta J = \pm 1$). A emissão amarela é atribuída às transições elétricas-dipolo forçadas que são permitidas quando o íon central está com uma simetria central sem inversão. Assim, as propriedades de emissão proeminente dependem do ambiente químico do íon Dy³⁺ (KHAJURIA et al., 2018). Como a emissão proeminente em nosso caso é observada em 574 nm, inferimos que o ambiente ao redor do íon Dy³⁺ possui uma simetria central sem inversão. Toda a emissão ocorre a partir dos níveis de energia 4f_9 de Dy³⁺ como marcado na Figura 13(a). O espectro de emissão para PrPO₄ consiste em vários picos na região do comprimento de onda, 400-800 nm, Figura 12(a). Materiais contendo Pr³⁺ como íon luminescente podem ter dois tipos de transições: (a) transições interconfiguracionais 4f–5d permitidas e (b) transições 4f–4f intraconfiguracionais proibidas por La-Porte (KAMINSKII, 2013). Em amostras contendo Pr³⁺, a emissão proeminente na região do visível é geralmente observada a partir de níveis mais altos de $^3P_{0-1}$ e $^3H_{4-5}$, e a intensidade relativa de emissão desses dois estados depende do campo cristalino da matriz hospedeira (SHARMA et al., 2020). Os possíveis decaimentos provenientes do Pr³⁺ são mostrados na Figura 13(b).

Figura 12: Espectros de Fotoluminescência das amostras sintetizadas variando a proporção de Dy:Pr. (a) material sem Hhpa. (b) material funcionalizado com Hhpa.

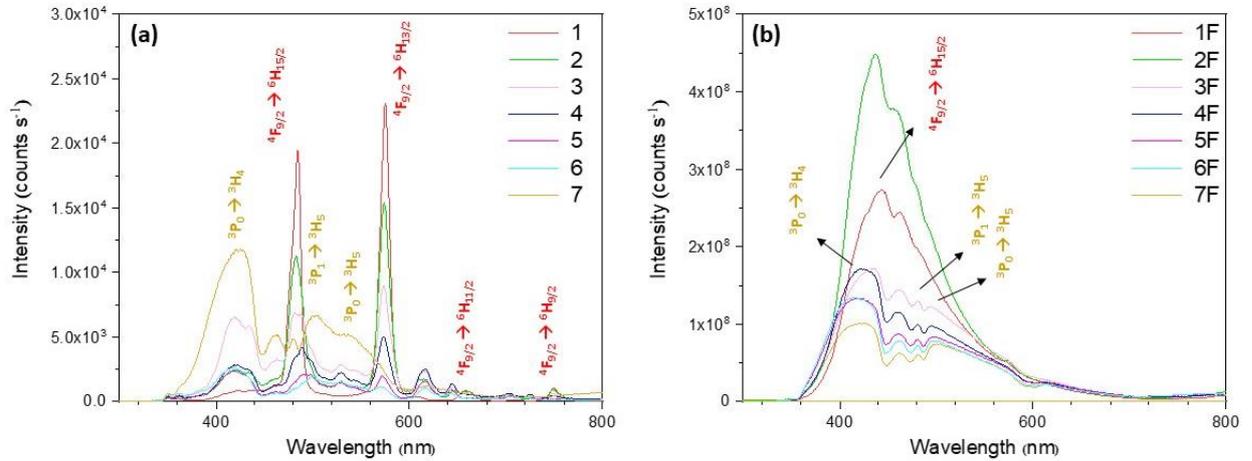
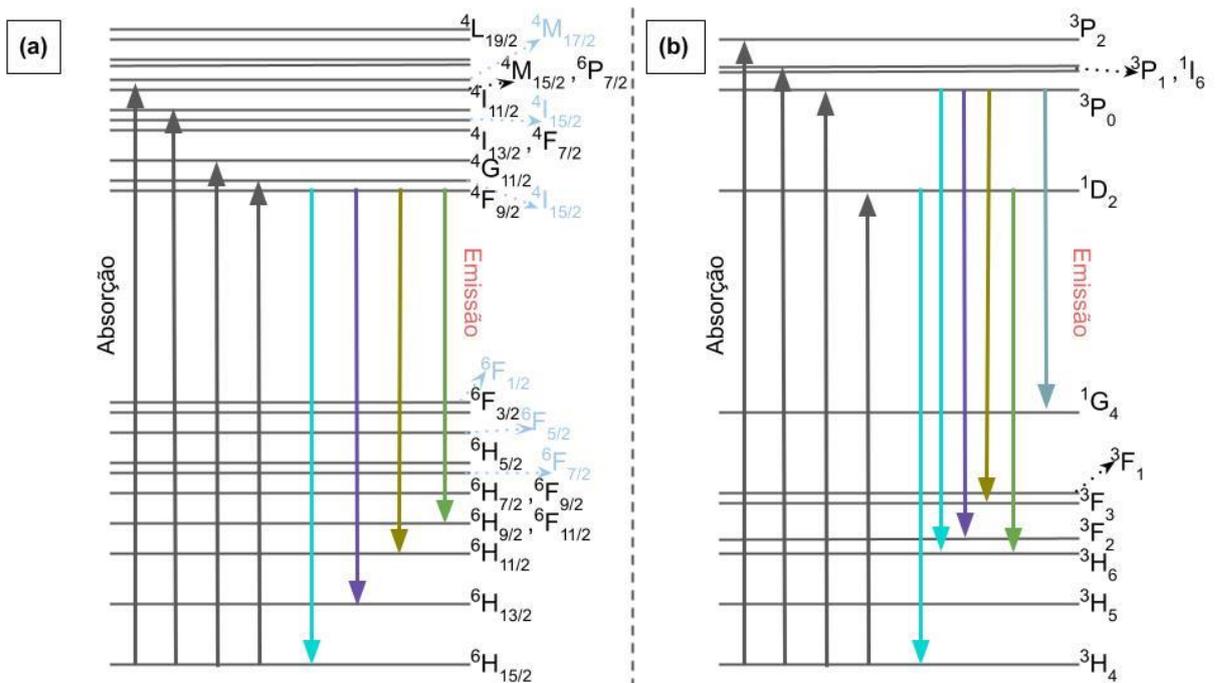


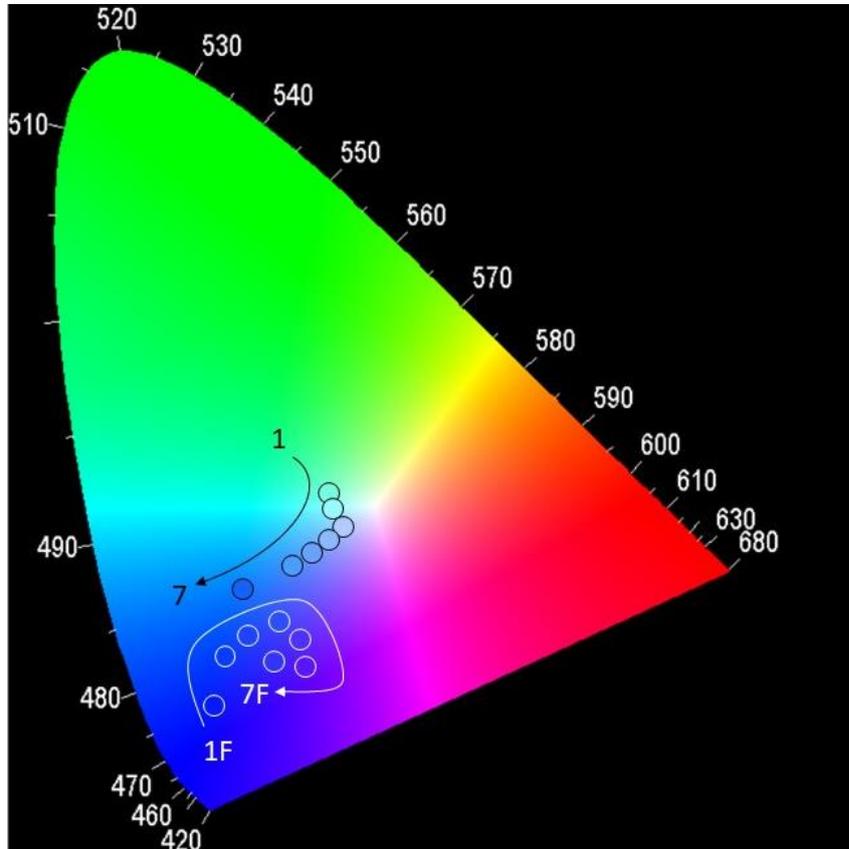
Figura 13: Diagrama de nível de energia dos íons Dy³⁺ (a) e Pr³⁺ (b) no vácuo mostrando as transições de absorção e as transições de emissão.



Para as heteroestruturas é possível observar que a partir da variação das proporções entre Dy^{3+} e Pr^{3+} , todas as transições começam a aparecer, mostrando que a emissão final é composta por decaimentos de ambos os íons. Um ponto interessante a se ressaltar ainda, é que as amostras puras fornecem perfis mais intensos de emissão do que as heteroestruturas, porém a deslocalização das bandas de emissão faz com que ocorram emissões em todo o espectro visível (Figura 12(a)). Quando se agrega o ligante orgânico Hhpa na superfície destes materiais, é possível observar a perda da definição das emissões características vistas anteriormente, devido ao alargamento destas bandas. Para as amostras 1F e 2F, constituídas majoritariamente por Dy^{3+} , observa-se as transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$. Para as outras amostras, observa-se majoritariamente as transições referentes entre os estados $^3\text{P}_{0-1}$ e $^3\text{H}_{4-5}$. O principal resultado a se ressaltar, é que a emissão destas amostras funcionalizadas com Hhpa aumenta 10^4 vezes, frente as amostras não funcionalizadas. Isto se deve ao efeito antena que o ligante orgânico impõe sobre o material final, visto que esta intensificação é causada devido ao relaxamento nas regras de transição de Laporte em sistemas deste tipo, em decorrência do tipo do acoplamento dinâmico; e devido aos níveis emissores característicos dos íons Dy^{3+} e Pr^{3+} , serem menos populados por irradiação direta do que quando comparado com a transferência de energia via ligante, uma vez que o ligante é mais eficientemente excitado que o íon TR^{3+} (SOUZA; SIGOLI, 2012).

A qualidade da cor produzida pelos materiais sintetizados foi avaliada pelo cálculo das coordenadas de cromaticidade da Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE1931), conforme ilustrado na Figura 14. Para as amostras puras, observa-se que a cor inicial do DyPO_4 se inicia aproximadamente em um verde-água bem claro e evolui para um azul profundo com o aumento de Pr^{3+} em sua estrutura. Para as amostras funcionalizadas com Hhpa, observamos que em todas as amostras a emissão final é referente a um azul profundo mais puro do que os anteriores. Ao contrário dos anteriores, ao adicionar Pr^{3+} à estrutura, a sua emissão é adicionada uma componente vermelha, obtendo-se colorações azuis mais quentes. Desta maneira é possível se obter mudanças na emissão destes materiais de acordo com a sua composição e funcionalização.

Figura 14: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 apresentando a dependência da cor emitida ao variar as proporções de Dy:Pr nas amostras não funcionalizadas e amostras funcionalizadas com Hhpa.



5. Conclusões

Este presente trabalho buscou sintetizar heteroestruturas de $\text{DyPO}_4/\text{PrPO}_4$ variando a proporção dos íons terras raras presentes na matriz hospedeira, bem como caracteriza-las acerca dos métodos espectroscópicos apresentados. Conclui-se que a síntese realizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas retornou bons resultados no que diz respeito a estrutura e morfologia dos produtos obtidos, fato este que pode ser comprovado com os dados de DRX, FT-IR, Raman e MEV.

Conclui-se também que ao adicionar Pr de maneira crescente às amostras, o DyPO_4 altera sua estrutura cristalina, apresentado na fase tetragonal quando puro e passando a ser monoclínica quando sintetizado junto ao PrPO_4 , isso em decorrência da alteração na composição da heteroestrutura. Esse fato pôde ser observado nos resultados das análises espectroscópicas realizadas.

As heteroestruturas das amostras funcionalizadas com o ligante Hhpa apresentaram emissões resultantes aumentadas em um fator de 10^4 frente as amostras não funcionalizadas. Tal fato ocorre devido ao efeito antena já esperado do ligante orgânico e que a partir dos dados alcançados de fotoluminescência, pôde-se comprovar a eficiência de tal efeito previamente explicado. Em contrapartida, o ancoramento do ligante orgânico acabou por alargar a emissão característica das terras raras, sendo este um resultado não esperado para o trabalho. A partir do espectro de FL e sua análise, também se notou que a variação na composição dos produtos finais altera a emissão resultante, alterando de uma coloração verde para o azul ao passo em que há o aumento de Pr nas amostras.

Por fim e apontando para o objetivo geral alcançado, devido ao alargamento da emissão final, as amostras funcionalizadas emitem na região de um azul profundo e com mais intensidade quando funcionalizadas com Hhpa.

Referências

1. **3-Hydroxypicolinamide (compound)**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3-Hydroxypicolinamide#section=2D-Structure>>. Acesso em: 26 jul. 2022.
2. ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 737–746, ago. 2011.
3. BALDA, R. et al. Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in lead germanate glass. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 38, p. 7411, 1999.
4. BEGUN, G. M. et al. Raman spectra of the rare earth orthophosphates. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 11, n. 4, p. 273–278, 1 ago. 1981.
5. BLASSE, G. Optical electron transfer between metal ions and its consequences. Em: **Complex Chemistry**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991. p. 153–187.
6. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. Em: **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. p. 1–9.
7. CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. [s.l.] Wiley New York, 2018. v. 9
8. CANASSA, T. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. **Journal of Experimental Techniques and Instrumentation**, v. 1, n. 2, p. 23–30, 6 jul. 2018.
9. CHOPPIN, G. R.; PETERMAN, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 174, n. 1, p. 283–299, jul. 1998.
10. CLAYS, K. et al. A fluorescence lifetime study of virginiamycin S using multifrequency phase fluorometry. **Biochemistry**, v. 30, n. 29, p. 7271–7276, 23 jul. 1991.
11. COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2013.
12. CSELE, M. **Fundamentals of light sources and lasers**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2011.
13. DINGLE, A. Praseodymium unpaired. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 5, p. 576–576, 19 maio 2018.
14. ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, J.-C. G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 6, p. 1165, 2011.

15. FANG, Y.-P. et al. Systematic Synthesis and Characterization of Single-Crystal Lanthanide Orthophosphate Nanowires. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 51, p. 16025–16034, 1 dez. 2003.
16. FERREIRA, R. G. Síntese e caracterização de ciclotrifosfatos de gadolínio dopados com íons terras raras. 2017.
17. FORSBERG, J. H. et al. Use of lanthanide(III) ions as catalysts for the reactions of amines with nitriles. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 52, n. 6, p. 1017–1021, 1 mar. 1987.
18. GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.
19. GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. **International Materials Reviews**, v. 37, n. 1, p. 197–248, 18 jan. 1992.
20. KAMINSKII, A. A. **Laser crystals: their physics and properties**. [s.l.] Springer, 2013. v. 14
21. KHADRAOUI, Z. et al. Crystal structure, energy band and optical properties of dysprosium monophosphate DyPO 4. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 281–286, dez. 2014.
22. KHAJURIA, H. et al. Additive assisted hydrothermal synthesis, characterization and optical properties of one dimensional DyPO 4 :Ce 3+ nanostructures. **Solid State Sciences**, v. 79, p. 58–70, maio 2018.
23. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. [s.l.] Editora Blucher, 1999.
24. LI, M. et al. DyPO₄·1.5H₂O Microcrystals: Microwave/Ultrasound/ Ultraviolet Light-Assisted Synthesis, Characterization and Formation Mechanism. **Current Microwave Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 216–221, 30 dez. 2020.
25. LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, v. 69, n. 12, p. 125115, 26 mar. 2004.
26. MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, fev. 2005.
27. MAZZO, T. M. et al. CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 990–997, jul. 2010.
28. MENDONÇA, J. T. Maxwell and the classical wave particle dualism. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 366, n. 1871, p. 1771–1780, 28 maio 2008.

29. MILLIGAN, W. O. et al. The structures of three lanthanide orthophosphates. **Inorganica Chimica Acta**, v. 70, p. 133–136, jan. 1983.
30. MISHRA, L. et al. White light emission and color tunability of dysprosium doped barium silicate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 121–127, jan. 2016.
31. MORAIS, V. R. DE. **Processos de síntese de pós cerâmicos a base de diopsita dopada com disprósio para materiais luminescentes emissores de luz branca**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 10 abr. 2019.
32. MULLICA, D. F.; GROSSIE, D. A.; BOATNER, L. A. Structural refinements of praseodymium and neodymium orthophosphate. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 71–77, jun. 1985.
33. NI, Y.; HUGHES, J. M.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. **American Mineralogist**, v. 80, n. 1–2, p. 21–26, 1 fev. 1995.
34. NICHOLS, E. L.; HOWES, H. L. The Luminescence of Incandescent Solids. **Physical Review**, v. 19, n. 4, p. 300–318, 1 abr. 1922.
35. OWEN, A. E. Fundamentals of UV-visible spectroscopy. 1996.
36. PALMA-RAMÍREZ, D. et al. Enhancement of optical properties and dependence of the crystal structure, morphological properties of PrPO₄ by microwave-assisted-hydrothermal synthesis. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 774–788, jan. 2016.
37. PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1 nov. 1963.
38. PIRES, F. A. et al. **Structural, morphological and optical study of Eu 3+ doped Bi₂MoO₆ crystals obtained by microwave assisted hydrothermal method**. Proceedings of the 18. Brazil MRS Meeting 2019. **Anais...2019**.
39. PUCHE, R. S. Z= 59, praseodímio, Pr. El gemelo verde. **Anales de Química de la RSEQ**, v. 115, n. 2, p. 121, 2019.
40. RAI, A.; RAI, V. K. Optical properties and upconversion in Pr³⁺ doped in aluminum, barium, calcium fluoride glass—I. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 63, n. 1, p. 27–31, jan. 2006.
41. ROSA, I. L. V. et al. Synthesis and Study of the Photophysical Properties of a New Eu³⁺ Complex with 3-Hydroxypicolinamide. **Journal of Fluorescence**, v. 21, n. 4, p. 1575–1583, 28 jul. 2011.
42. SCHRODER, D. K. Ch. 8. Em: **Semiconductor Material and Device Characterization**. [s.l.] John Wiley & Sons New York, 1990.
43. SHARMA, S. K. et al. Comparing the optical properties and thermal stability of green (TbPO₄), yellow (DyPO₄), and red (PrPO₄) emitting single crystal samples. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 18, p. 10247–10255, 2020.

44. SILVA JUNIOR, A. F.; DE CAMPOS, M. F. Relevância das terras raras para o setor energético. **HOLOS**, v. 32, 2016.
45. SOUBIÈS, F.; MELFI, A. J.; AUTEFAGE, F. Comportamento geoquímico dos elementos terras raras nos alteritos da jazida de fosfato e titânio de Tapira (Minas Gerais, Brasil): a importância dos fosfatos. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 21, n. 1, p. 3–16, 1991.
46. SOUSA FILHO, P. C. DE. Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo. **Tese de Doutorado**, 2013.
47. SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Rare earths in Brazil: Historical aspects, production, and perspectives. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014.
48. SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841–1847, 2012.
49. SPENCER LIMA, L. Lei de Lambert–Beer. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, n. 1, 30 dez. 2013.
50. TAYLOR, A. E. F. Illumination fundamentals. **Lighting Research Center, Rensselaer Polytechnic Institute**, v. 22, 2000.
51. VIEIRA, J. K. DOS S. **Efeitos da codopagem de Yb³⁺ nas propriedades espectroscópicas de vidros fosfatos dopados com Er³⁺ para aplicações em telecomunicações.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufal.br/jspui/handle/riufal/4604>>. Acesso em: 27 ago. 2022.
52. WANG, Z.-M.; VAN DE BURGT, L. J.; CHOPPIN, G. R. Spectroscopic study of lanthanide(III) complexes with carboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta**, v. 293, n. 2, p. 167–177, out. 1999.
53. WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214–217, abr. 1942.
54. WETTERBERG, L. **Light and biological rhythms in man.** [s.l.] Elsevier, 2014.
55. YÁÑEZ, S. P. Z= 66, disprósio, Dy. Un elemento difícil de obtener. **Anales de Química de la RSEQ**, v. 115, n. 2, p. 128, 2019.
56. ZEMPLÉN, G. Á. **The history of vision, colour, & light theories: introductions, texts, problems.** [s.l.] Bern studies in the history and philosophy of science, 2005.