



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO COM HABILITAÇÃO INDUSTRIAL

SILVIO NICHOLAS CRUZ DE OLIVEIRA

**SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DOPADOS COM LANTANÍDEOS PARA A
UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES PARA A CONVERSÃO ASCENDENTE DE
FÓTONS**

FORTALEZA

2022

SILVIO NICHOLAS CRUZ DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DOPADOS COM LANTANÍDEOS PARA A
UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES PARA A CONVERSÃO ASCENDENTE DE
FÓTONS

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Química Bacharelado, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de bacharel em Química.

Orientador Pedagógico: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

Orientadora Profissional: Dra. Janaína Sobreira Rocha

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- O51s Oliveira, Silvio Nicholas Cruz de.
Síntese de nanocristais dopados com lantanídeos para a utilização em células solares para a conversão ascendente de fótons / Silvio Nicholas Cruz de Oliveira. – 2022.
40 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2022.
Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos.
Coorientação: Profa. Dra. Janaína Sobreira Rocha.
1. Conversão ascendente. 2. Célula fotovoltaica. 3. Nanocristais. 4. Fotoluminescência. I. Título.
CDD 540
-

SILVIO NICHOLAS CRUZ DE OLIVEIRA

SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DOPADOS COM LANTANÍDEOS PARA A
UTILIZAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES PARA A CONVERSÃO ASCENDENTE DE
FÓTONS

Monografia submetida à Coordenação do Curso
de Química Bacharelado, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de bacharel em Química.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador Pedagógico)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dra. Janaína Sobreira Rocha (Orientadora Profissional)
Núcleo de Tecnologia e Qualidade Industrial do Ceará (NUTEC)

Ma. Conceição Regina Fernandes Alves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Às mulheres da minha vida: Flávia, Almerinda e Nicolý.
Aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e ao meu santo protetor, Santo Expedito, por estar vivo e por terem me provido força nos meus momentos de maior fraqueza.

À minha mãe, Flávia, a minha mãe segunda, Almerinda (*In memorian*), minha irmã, Nicoly, e ao meu avô, Flávio (*In memorian*) por todo o suporte, por todos os sacrifícios e por todo o amor que me forneceram ao longo da vida e durante a caminhada deste curso. E, principalmente, por sempre acreditarem em mim. Sem vocês eu não teria chegado onde eu cheguei, sem vocês eu nada seria. Amo demais vocês! Agradeço também à minha madrinha, Sandra, ao meu padrinho, Valter, e aos meus primos Henrique e Luana por todo carinho e zelo que tiveram comigo, amo demais vocês também!

Gostaria de agradecer ao meu psicólogo Davi Barbosa pelas sessões de terapia que sem sombra de dúvidas foram de grande valia para o meu desenvolvimento pessoal e que auxiliaram bastante durante a conclusão deste trabalho.

Aos meus melhores amigos, Vinícius, Victor e Elias. Agradeço pelos bons momentos que compartilhamos juntos, pela oportunidade de compor a vida de cada um de vocês e pela cumplicidade, afeto e por todo apoio prestado.

Aos maiores feras da UFC: Daniel Morais, Michel Lopes, Sabrina Castro, Gabriel Nunes, Iago Nobre, Giovanna Rocha e Clara Vasconcelos. Muito obrigado por terem batalhado junto a mim neste curso, pelas risadas e pelo compartilhamento dos bons e também dos maus momentos que tivemos nessa caminhada. Essa vitória não é só minha, ela é nossa meus amigos.

Agradeço a minha fera mais mais, Lara Rocha. Amiga, sua amizade é singular e a melhor parte deste difícil trajeto que chamamos de graduação, sou grato pelo meu primeiro contato no curso ter sido você, e te agradeço pela parceria, pelas conversas e por ser uma pessoa tão adorável que cativa a todos.

À minha mentora e melhor amiga, Conceição Alves. Sou eternamente grato por sempre ter acreditado em mim e por todos os ensinamentos que me transmitiu, por ser uma baita cientista, professora e um ser humano incrível que leva alegria e bom humor por onde passa.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Dr. Igor Vasconcelos e Dra. Janaína Sobreira por todo o auxílio prestado durante esta empreitada e pelos ensinamentos transmitidos que foram sem sombra de dúvidas enriquecedores para minha formação.

Ao NUTEC e ao Laboratório de Materiais Avançados pela estrutura e pelo suporte que foram de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho e aos colegas que o compõem em especial à Milliane Passos pelo auxílio prestado durante a confecção do trabalho e pela parceria que apesar de pouco tempo é bastante significativa para mim.

Ao corpo docente do curso de Química Bacharelado em especial aos professores Samuel Veloso, Francisco Dias, Adriana Correia, Maria das Graças Gomes, Marcos Carlos de Mattos, Jair Mafezoli, Pablyana Leila e Pierre Fachine.

Agradeço ao Laboratório de Materiais Nanoestruturados e ao Prof. Adonay pela estrutura e colaboração prestada durante o andamento do trabalho e aos amigos que fiz nesta caminhada em especial aos camaradas Armando Diego e Edipo Silva.

E agradeço a Universidade Federal do Ceará pelo fornecimento da estrutura, a Funcap pela bolsa e os auxílios prestados e a PGQuim e Central Analítica da Física pelas análises realizadas que contribuíram para a execução e conclusão do trabalho.

“You shoot me down, but I won’t fall. I am Titanium.”

Sia

RESUMO

A energia solar desponta como potencial energia que poderá substituir os combustíveis fósseis, por se tratar de uma energia renovável, limpa e abundante, especialmente nas regiões tropicais. Dispositivos são estudados para promover a captação dos raios solares que incidem na Terra para o uso em domicílios e em indústrias na forma de energia elétrica. No entanto, parte dessa energia é perdida devido ao fato de que a captação ocorre apenas na região do espectro visível. O uso de matrizes inorgânicas, de estrutura definida, dopadas com lantanídeos surge como alternativa para converter a energia da região não-visível e emití-las na região visível do espectro eletromagnético, por meio do processo de conversão ascendente. Neste trabalho, foi escolhida a matriz inorgânica fluoreto de cálcio para ser co-dopada com os lantanídeos itérbio e érbio por meio da rota hidrotermal. As caracterizações dos nanocristais de fluoreto de cálcio sintetizados foram conduzidas por métodos espectroscópicos na região do infravermelho e na região do ultravioleta e visível e a estrutura do material foi avaliada por meio da técnica de difratometria de raios-X. Os resultados obtidos indicam que a síntese hidrotermal do fluoreto de cálcio co-dopado com lantanídeos foi bem sucedida, onde houve a conservação da estrutura cúbica do fluoreto de cálcio e comprovam a adesão dos íons itérbio e érbio a estrutura da matriz inorgânica, indicando que os nanocristais de fluoreto de cálcio co-dopado com lantanídeos possuem potencial efeito de conversão ascendente.

Palavras-chave: Conversão ascendente. Célula fotovoltaica. Nanocristais. Fotoluminescência.

ABSTRACT

Solar energy emerges as a potential energy that could replace fossil fuels, as it is a renewable, clean and abundant, especially in tropical regions. Devices are studied to promote the capture of solar rays that affect the Earth for use in houses and industries in the form of electrical energy. However, part of this energy is lost due to the fact that the capture only occurs in the visible spectrum region. The use of inorganic matrices, with a defined structure, doped with lanthanides appears as an alternative to convert the energy of the non-visible region and emit them in the visible region of the electromagnetic spectrum, through the process of upward conversion. In this work, the inorganic matrix calcium fluoride was chosen to be co-doped with the lanthanides ytterbium and erbium through the hydrothermal route. The characterizations of the synthesized calcium fluoride nanocrystals were conducted by spectroscopic methods in the infrared region and in the ultraviolet and visible region, and the structure of the material was evaluated using the X-ray diffraction technique. The obtained results indicate that the hydrothermal synthesis of calcium fluoride co-doped with lanthanides was successful, where there was conservation of the cubic structure of calcium fluoride and confirm the adhesion of ytterbium and erbium ions to the structure of the inorganic matrix, indicating that the calcium fluoride nanocrystals co-doped with lanthanides have potential upconversion effect.

Keywords: Upconversion. Photovoltaic cell. Nanocrystals. Photoluminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de uma célula fotovoltaica orgânica.....	18
Figura 2. Espectro eletromagnético	19
Figura 3. Representação esquemática da estrutura cúbica do fluoreto de cálcio (CaF ₂).....	20
Figura 4. Fluxograma do preparo dos nanocristais de CaF ₂	23
Figura 5. Solução de ácido tartárico.	24
Figura 6. Fluxograma do meio reacional da dopagem do CaF ₂ com terras raras.....	25
Figura 7. Fluxograma do meio reacional da dopagem do CaF ₂ com Yb ³⁺	26
Figura 8. Autoclave de aço e reator de teflon.....	27
Figura 9. Aspectos físicos dos nanocristais. Em (a) é observado a matriz CaF ₂ sem a dopagem com lantanídeos. Em (b) são observados os nanocristais de CaF ₂ após dopagem com Yb ³⁺ e Er ³⁺	29
Figura 10. Difractogramas dos nanocristais produzidos. (a) Corresponde ao nanocristal de CaF ₂ puro; (b) corresponde ao CaF ₂ dopado com Yb ³⁺ e Er ³⁺ e (c) corresponde ao cartão ISCD 60559 referente ao CaF ₂	30
Figura 11. Espectros de transmitância na região do infravermelho. (a) A matriz CaF ₂ ; (b) CaF ₂ dopado apenas com Yb ³⁺ e (c) CaF ₂ dopado com Yb ³⁺ e Er ³⁺	32
Figura 12. Espectros de UV-Vis dos nanocristais sintetizados. (a) O espectro de CaF ₂ puro; (b) CaF ₂ dopado com Yb ³⁺ e (c) CaF ₂ dopado com Yb ³⁺ e Er ³⁺	34
Figura 13. Representação esquemática de transferência de energia do Yb ³⁺ e Er ³⁺	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas das principais matrizes energéticas utilizadas no mundo e sua produção de energia global.	17
Tabela 2. Tentativas de atribuições das bandas presentes nos espectros de CaF_2 puro e dopado com lantanídeos.	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFI	Célula fotovoltaica inorgânica
CFO	Célula fotovoltaica orgânica
DRX	Difração de raios-X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
IV	Infravermelho
PGQuim	Programa de Pós-Graduação em Química
PMMA	Polimetilmetacrilato
UFC	Universidade Federal do Ceará
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

LISTA DE SÍMBOLOS

Ca^{2+}	Íon cálcio
F^-	Íon fluoreto
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Ln^{3+}	Íon de lantanídeos
CaF_2	Fluoreto de cálcio
NaMF_4	Fluoreto de sódio com lantanídeos
HF	Ácido fluorídrico
Ca(OH)_2	Hidróxido de cálcio
$\text{Ca(NO}_3)_2$	Nitrato de cálcio
NH_4F	Fluoreto de amônio
Yb^{3+}	Íon itérbio
Er^{3+}	Íon érbio
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	Ácido tartárico
TJ	Terajoule
GWh	Gigawatt-hora

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3 METODOLOGIA	23
3.1 Preparação dos nanocristais de CaF₂	23
3.2 Adição do agente quelante ácido tartárico	24
3.3 Dopagem dos nanocristais de CaF₂ com terras raras Yb³⁺ e Er³⁺	24
3.4 Dopagem dos nanocristais de CaF₂ com terra rara Yb³⁺	25
3.5 Síntese hidrotermal de CaF₂: Yb³⁺, Er³⁺ e CaF₂: Yb³⁺	26
3.6 Caracterização	27
3.6.1 Espectroscopia vibracional de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.6.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	27
3.6.3 Difratomia de raios-X.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Características físicas dos nanocristais CaF₂ e CaF₂: Yb³⁺, Er³⁺	29
4.2 Difratomia de raios-X	30
4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	32
4.4 Espectroscopia de UV-Vis	34
5 CONCLUSÃO	36
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	36
REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Diversas fontes de energia são empregadas no mundo para sanar as necessidades de países, indústrias e de pessoas. As matrizes energéticas mais utilizadas no mundo são provenientes do petróleo como a gasolina, o gás natural, o diesel dentre outros, e o carvão mineral. Em alguns países a energia nuclear tem sido lentamente empregada para abastecer regiões próximas às usinas nucleares [1-5].

No entanto, estas matrizes energéticas que são amplamente empregadas no mundo possuem um tempo limitado de uso por se tratarem de energias não renováveis, ou seja, energias que possuem uma fonte esgotável de recursos naturais que cessará em um futuro próximo [6-9]. Além deste fator, somam-se os danos que estas matrizes podem causar ao meio ambiente e aos seres vivos, já que os combustíveis derivados do petróleo, durante a queima, liberam grandes quantidades de gases poluentes como o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO₂). O mesmo ocorre para o carvão mineral liberando partículas que favorecem a poluição do ar e o fenômeno conhecido como chuva ácida [10].

Para a energia nuclear, os riscos de vazamento de compostos radioativos como urânio enriquecido acarretam problemas gravíssimos e irreversíveis para os seres vivos, para o solo e ambientes aquáticos. Na Tabela 1 estão elencadas as principais fontes de energia mais utilizadas no mundo de acordo com a *International Energy Agency* com base em dados do ano de 2019 [11]:

Tabela 1. Algumas das principais matrizes energéticas utilizadas no mundo e sua produção de energia global.

Fontes de Energia	Eletricidade/ GWh	Calor/ TJ
Carvão	9.914.448	6.853.127
Petróleo	747.171	498.196
Gás Natural	6.346.009	6.284.406
Biocombustíveis	542.567	680.124
Nuclear	2.789.694	25.647
Hidrelétrica	4.328.966	-
Eólica	1.427.413	-
Solar (Fotovoltaica)	680.952	-

Fonte: *International Energy Agency* (2019).

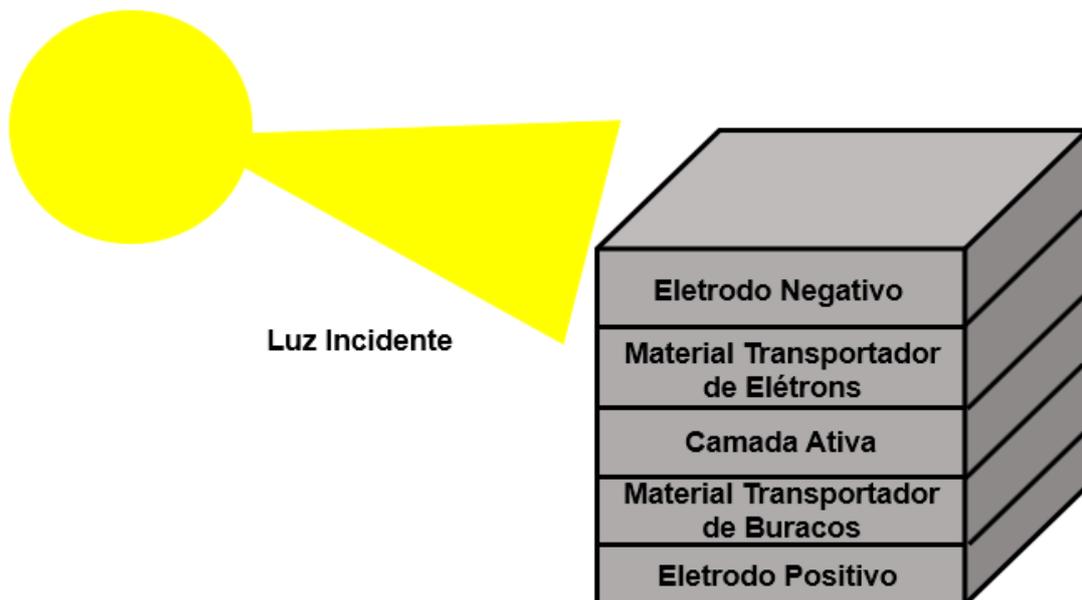
Uma alternativa para evitar que estas matrizes energéticas sejam escassas rapidamente e evitar os danos à natureza e aos organismos vivos consiste no uso de fontes renováveis de energia. As fontes renováveis são fontes cujos recursos conseguem ser renovados, fazendo com que esta fonte possua um tempo ilimitado de uso, podendo ser utilizado de forma abundante. Além desta vantagem, as fontes renováveis de energia se caracterizam por serem fontes tidas como limpas, ou seja, fontes que não poluem o meio ambiente e não trazem danos à biosfera. Algumas fontes renováveis bastante utilizadas no mundo e no Brasil são energia eólica, energia hidrelétrica, energia geotérmica e energia solar [12,13].

A energia solar desponta como uma alternativa viável para os combustíveis fósseis no Brasil devido à sua abundância, pois a localização geográfica do país é favorável do que de outros países devido à grande incidência de irradiação solar [14,15]. Soma-se a isso o desenvolvimento de novas tecnologias para captar os raios solares e convertê-los em energia elétrica. A utilização da energia solar pode consistir no uso de fotocatalisadores em processos oxidativos [16,17], dispositivos fototérmicos que são utilizados para a captação da energia térmica dos raios solares [18,19] e o uso de células fotovoltaicas [20,21].

As células fotovoltaicas compreendem no uso de células ou painéis solares que realizam a conversão da energia solar em energia elétrica. Um tipo de célula fotovoltaica

bastante estudada são as células fotovoltaicas orgânicas (CFO) devido a elevada eficiência de conversão da energia solar, já que há uma absorção maior da luz solar por meio do uso de semicondutores orgânicos [22], e o baixo custo de fabricação. Todavia estas células possuem desvantagens se comparadas às células fotovoltaicas inorgânicas (CFI), constituídas majoritariamente por silício, como por exemplo a baixa mobilidade eletrônica [22]. As CFO's possuem como constituinte uma camada ativa de alta eficiência baseada numa heterojunção de um polímero semicondutor conjugado, que doará elétrons, e derivados da molécula de fulereno [23], que será o aceitador de elétrons (Figura 1).

Figura 1. Representação esquemática da estrutura de uma célula fotovoltaica orgânica.



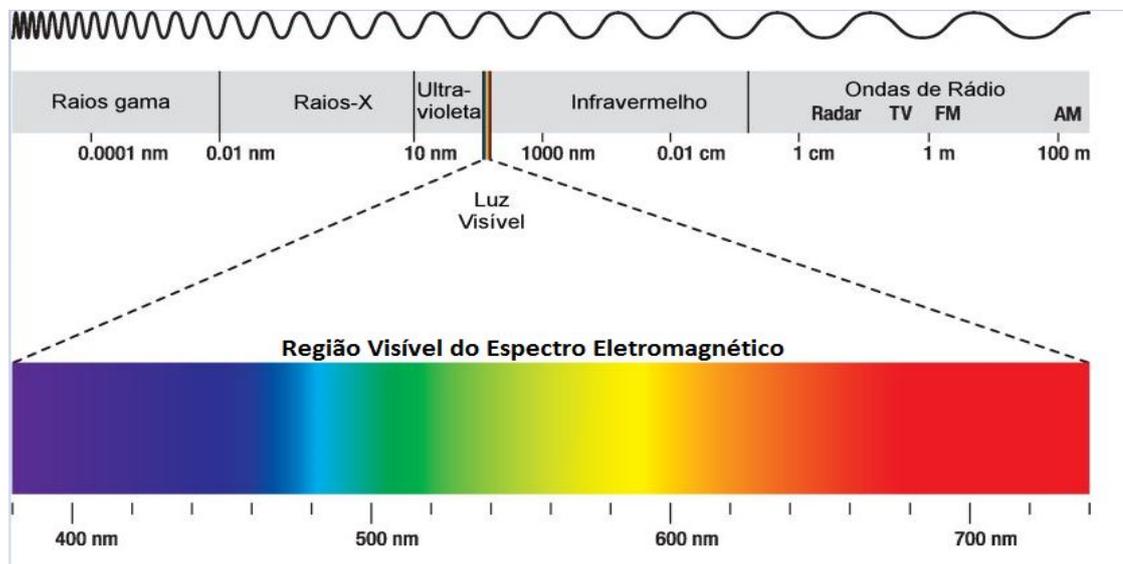
Fonte: O autor (2022).

A absorção da luz solar tanto nas células fotovoltaicas inorgânicas quanto nas células fotovoltaicas orgânicas ocorre majoritariamente na região do espectro visível, ocasionando em perdas de absorção de fótons na região do ultravioleta (UV) e infravermelho (IV). Uma proposta interessante para contornar esta desvantagem é o uso de nanomateriais para a posterior aplicação em células fotovoltaicas, seja como tinta, filme, entre outros tipos de aplicação, para a realização de conversão ascendente e descendente de fótons [24-27].

A conversão ascendente é definida como a conversão de dois ou mais fótons de menor energia em um fóton de maior energia [28]. A conversão descendente, de forma oposta, converte um fóton de maior energia em dois ou mais fótons de menor energia [29]. Na conversão ascendente, os íons são excitados em um maior comprimento de onda, região do

infravermelho (IV) ou próximo ao IV, enquanto que na conversão descendente os íons são excitados em menores comprimentos de onda, região do ultravioleta (UV) ou próximo ao UV, e após a excitação ocorre a emissão na região do espectro visível.

Figura 2. Espectro eletromagnético



Fonte: Adaptado de Peter Hermes Furian (2022).

Os lantanídeos correspondem aos elementos presentes na série de transição da Tabela Periódica que vai desde o Lantânio (número atômico 57), que dá nome à série, até o Lutécio (número atômico 71) [30]. Os elementos deste grupo são comumente classificados como terras raras devido à dificuldade de isolar e purificar estes compostos, não tendo qualquer relação com sua ocorrência, uma vez que é possível encontrá-los na Terra. Os lantanídeos são encontrados na forma de íons trivalentes (Ln^{3+}) e possuem o NOX +3 [31]. Estes elementos possuem uma vasta utilidade na indústria como na fabricação de dispositivos optoeletrônicos, lasers de estado sólido, telas planas de dispositivos eletrônicos entre outras utilizações [32].

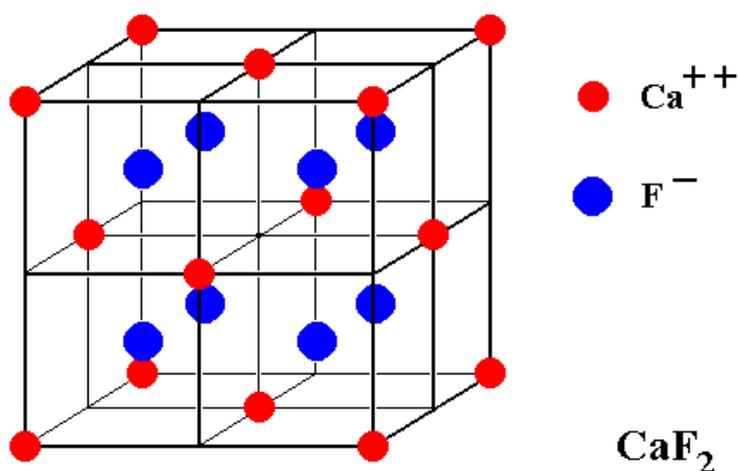
As terras raras despontam, também, como potenciais candidatos a conversores de radiação infravermelho e ultravioleta por conta de suas subcamadas de valência 4f que permitem transições eletrônicas 4f-4f e 5d-4f, que estão blindadas do meio reacional pelas camadas s e p externas, que estarão envolvidas na ligação com a matriz que comportará os lantanídeos [33]. Pelo fato de os Ln^{3+} possuírem suas camadas f blindadas ao meio externo, as ligações entre elétrons e fônons são fracas, favorecendo longos tempos de vida por conta dos múltiplos níveis espectroscopicamente ativos, com exceção do Yb^{3+} e do Ce^{3+} . Devido a estas características, serão observadas maiores intensidades nos picos de emissão, maiores tempos

de duração nos espectros de fotoluminescência e deslocamentos de Stokes [34]. Estas propriedades são desejáveis para o desenvolvimento de nanomateriais de matrizes inorgânicas que convertem e emitem fótons.

A escolha de uma matriz inorgânica, que conterà os íons trivalentes dos lantanídeos, desempenha um papel fundamental na conversão ascendente de energia. A matriz precisa ser transparente, de forma que não interfira na luz de excitação e emissão. As matrizes que são mais utilizadas na conversão ascendente possuem banda de *gap* maior que 6 eV e é nessa faixa que ocorrem as transições f-f, sendo, portanto, importante que o material seja transparente. A estrutura cristalina da matriz e sua variação do grau de assimetria possuem papel importante no êxito de conversões ascendentes, onde uma matriz assimétrica, ou de baixa simetria, possui uma melhor estrutura para realizar conversões do que uma estrutura simétrica, como acontece com o Er^{3+} que possui uma maior emissão na simetria hexagonal do que na simetria cúbica [34].

A matriz inorgânica de fluoreto de cálcio (CaF_2) possui aplicações na conversão ascendente de energia por corresponder às características previamente mencionadas como ser um material transparente, principalmente na região do infravermelho, e possuir uma estrutura cristalina bem definida. Além disso, sua estrutura cúbica (Figura 3) é estável, possui baixa energia de fônon e boa compatibilidade com os íons Ln^{3+} , além de possuir um baixo índice de refração. Além disso, pode ser largamente utilizado na biomedicina por ser um material não tóxico e biocompatível com organismos vivos. [35].

Figura 3. Representação esquemática da estrutura cúbica do fluoreto de cálcio (CaF_2).



Dadas essas vantagens, a principal vantagem do CaF_2 , frente a outras matrizes inorgânicas como os NaMF_4 ($M = \text{Ln}^{3+}$) é a sua fácil obtenção por diferentes metodologias como reação de neutralização entre o HF (ácido fluorídrico) e o Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio), pela reação utilizando sais solúveis contendo íons fluoreto e íons cálcio entre os reagentes como, por exemplo, a reação entre $\text{Ca(NO}_3)_2$ (nitrato de cálcio) e o NH_4F (fluoreto de amônio).

Nesse contexto, este trabalho visa a produção de nanocristais de fluoreto de cálcio, formados por sais solúveis, para posterior dopagem com os lantanídeos Yb^{3+} e Er^{3+} onde serão avaliadas suas propriedades espectroscópicas para uma futura aplicação em células fotovoltaicas orgânicas para a realização da conversão ascendente de energia.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar o nanomaterial $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ para potencial aplicação em células fotovoltaicas para a realização de conversão ascendente de energia.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o nanomaterial $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ por rota hidrotermal utilizando como agente quelante o ácido tartárico e os lantanídeos Yb^{3+} e Er^{3+} ;
- Avaliar os parâmetros de síntese do nanomaterial;
- Realizar caracterizações a fim de avaliar as propriedades espectroscópicas ópticas e morfológicas do nanomaterial;
- Investigar o efeito da dopagem com terras raras na conversão ascendente de fótons.

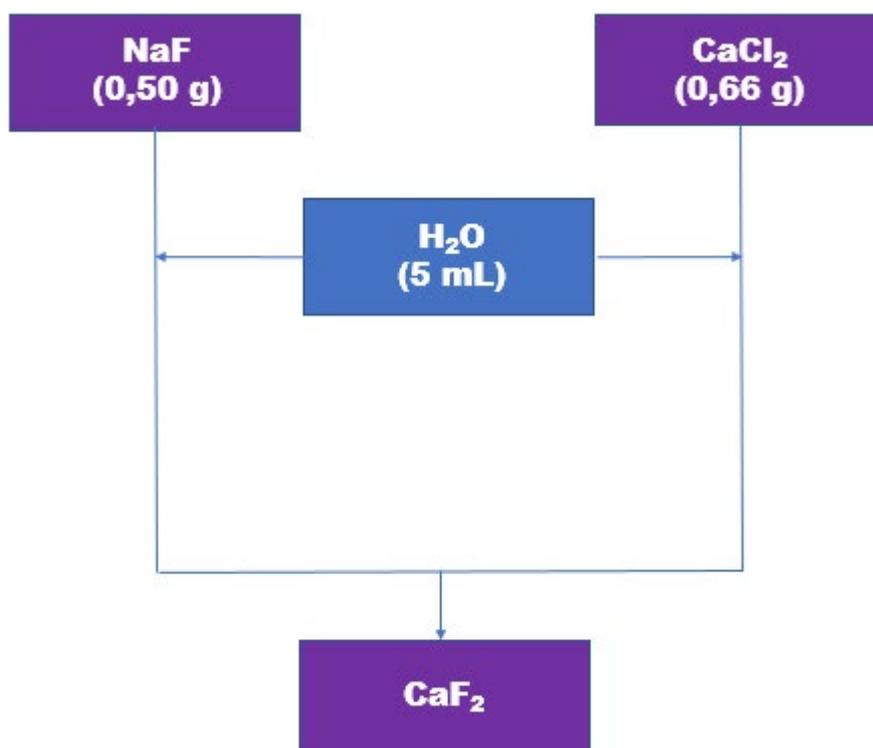
3 METODOLOGIA

Os nanocristais de CaF_2 dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} foram sintetizados por rota hidrotermal. Esse processo ocorre por meio da dissolução dos reagentes utilizados criando um meio reacional apropriado para a formação da matriz. O nanomaterial preparado foi caracterizado utilizando técnicas espectroscópicas ópticas e difratometria de raios-X a fim de avaliar sua eficiência na conversão ascendente de fótons e seus parâmetros estruturais.

3.1 Preparação dos nanocristais de CaF_2

Para a preparação dos nanocristais de CaF_2 , foi utilizada a proporção de 1:2 para os precursores de Ca^{2+} e F^- . Para o presente trabalho foram utilizados os sais de CaCl_2 e NaF . Foram pesados 0,66 g de CaCl_2 e 0,50 g de NaF e cada precursor foi dissolvido por agitação manual em 5,0 mL de água destilada. As concentrações resultantes para CaCl_2 e NaF foram, respectivamente, $1,19 \text{ mol L}^{-1}$ e $2,38 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, a solução de CaCl_2 foi adicionada a solução de NaF , formando um precipitado branco e a ocorrência de uma fase aquosa de CaF_2 e NaCl .

Figura 4. Fluxograma do preparo dos nanocristais de CaF_2 .

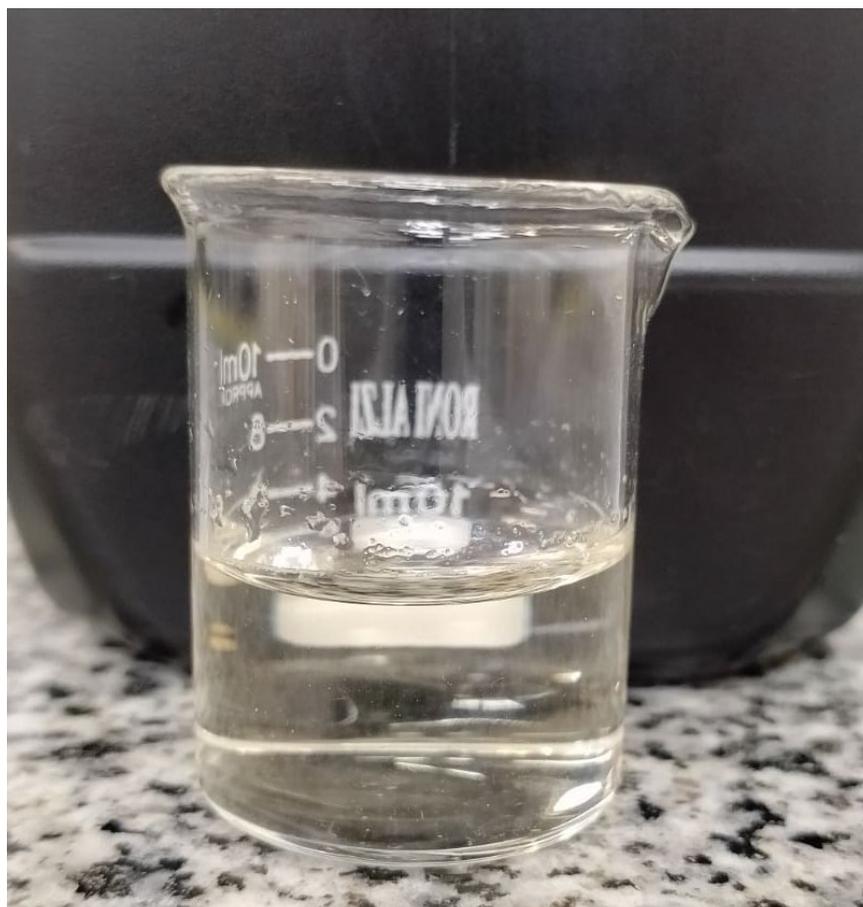


Fonte: O autor (2022).

3.2 Adição do agente quelante ácido tartárico ($C_4H_6O_6$)

Foi pesado 0,750 g de ácido tartárico, e a massa do composto foi dissolvida em 5,0 mL de água destilada. Após a total dissolução, foi adicionada ao meio reacional composto por $CaCl_2$ e $NaCl$. O ácido tartárico foi adicionado em excesso para haver completa quelação dos íons de Ca^{2+} , para que os íons Ln^{3+} possam ocupar os espaços dos íons de Ca^{2+} na estrutura cúbica. Após a adição ao meio reacional, a solução foi agitada manualmente.

Figura 5. Solução de ácido tartárico.



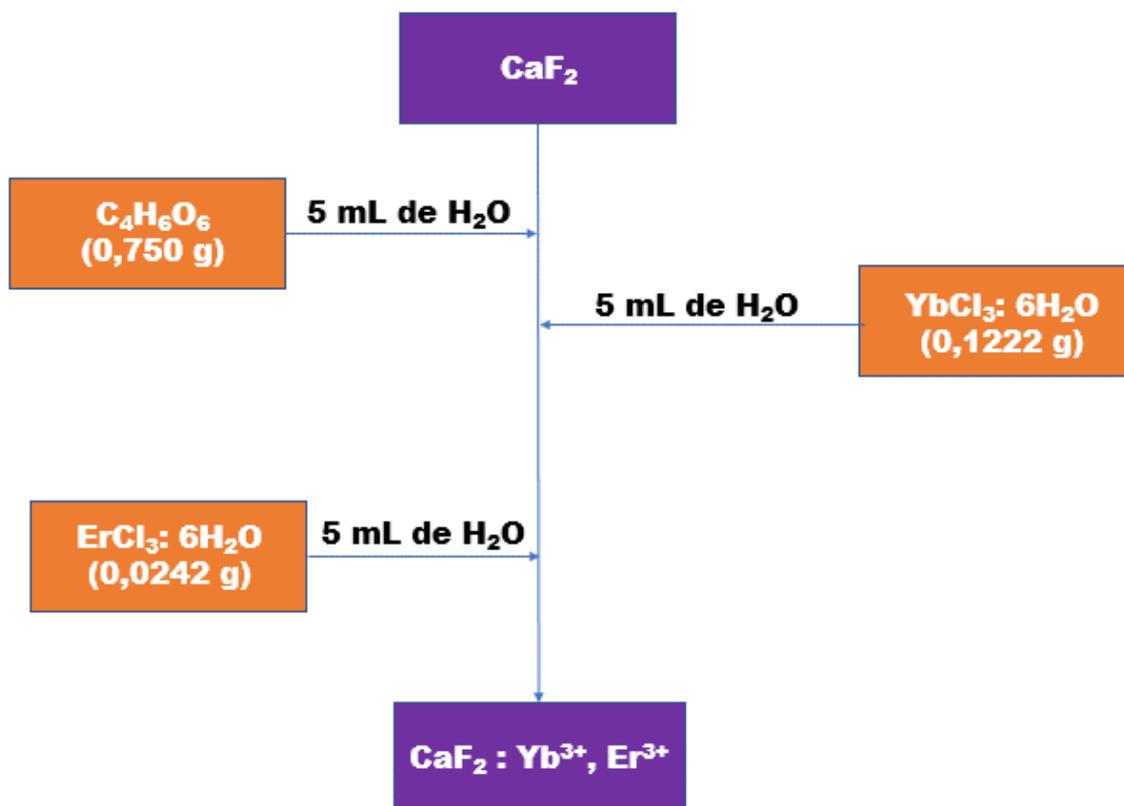
Fonte: O autor (2022).

3.3 Dopagem dos nanocristais de CaF_2 com terras raras Yb^{3+} e Er^{3+}

Seguindo a metodologia proposta por Gao *et al.* (2022) [36], as proporções para as dopagens com terras raras Yb^{3+} e Er^{3+} foram definidas em 94% Ca^{2+} /5% Yb^{3+} /1% Er^{3+} . Para o trabalho, foram utilizados como precursores de Yb^{3+} e Er^{3+} os reagentes $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ e $ErCl_3 \cdot 6H_2O$. Foram pesados 0,1222 g de $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ e 0,0242 g de $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ e cada massa foi dissolvida em 5,0 mL de água destilada por agitação manual. Ambas soluções foram

adicionadas ao meio reacional composto pelos nanocristais de CaF_2 , NaCl aquoso e a solução de ácido tartárico e o meio reacional foi agitado manualmente.

Figura 6. Fluxograma do meio reacional da dopagem do CaF_2 com terras raras.

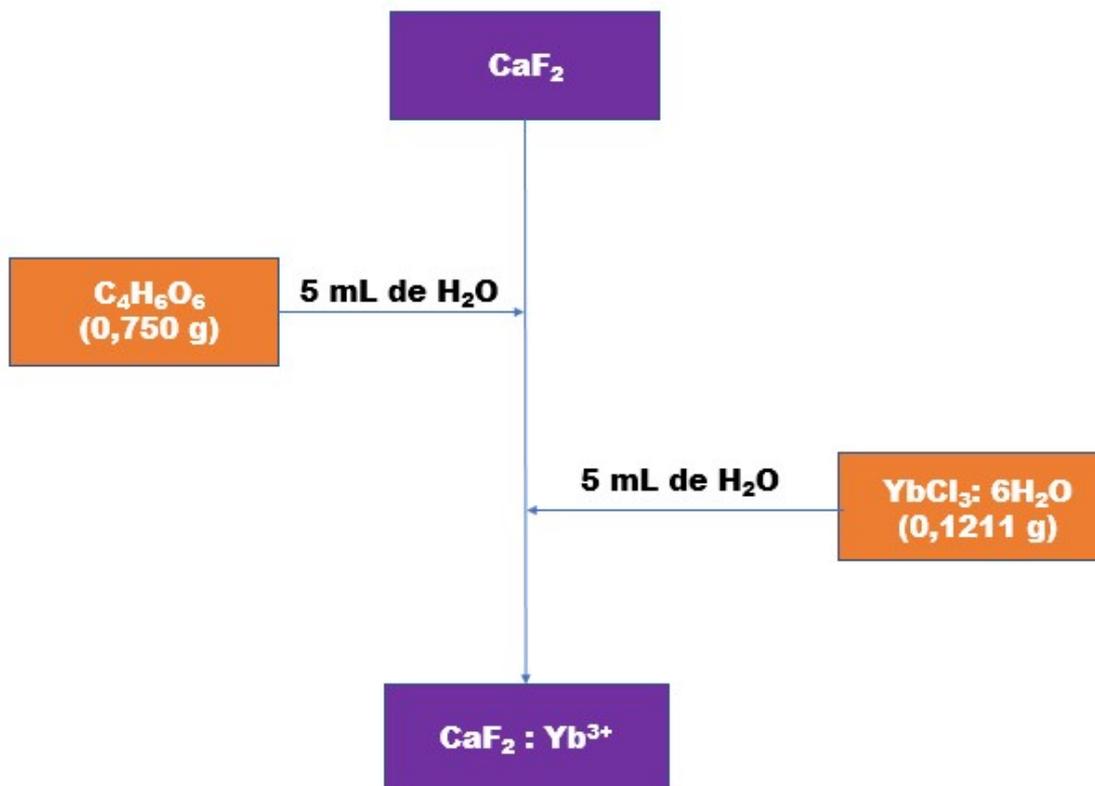


Fonte: O autor (2022).

3.4 Dopagem dos nanocristais de CaF_2 com terra rara Yb^{3+}

De forma similar a co-dopagem realizada com os íons Yb^{3+} e Er^{3+} , os nanocristais de CaF_2 foram dopados apenas com o Yb^{3+} adaptando a proporção proposta por Gao *et al.* (2022) [36] para 95% Ca^{2+} e 5% de Yb^{3+} . Foi pesado 0,1211 g de $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e esta massa foi dissolvida em 5,0 mL de água destilada por agitação manual. A solução preparada foi adicionada ao meio reacional contendo os nanocristais de CaF_2 , NaCl aquoso e a solução de ácido tartárico. O meio reacional foi agitado manualmente.

Figura 7. Fluxograma do meio reacional da dopagem do CaF_2 com Yb^{3+} .



Fonte: O autor (2022).

3.5 Síntese hidrotermal de $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} e de $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}$

Após a preparação do meio reacional referente a co-dopagem e a dopagem apenas com Yb^{3+} , as misturas foram levadas a um reator de teflon e em seguida o reator foi colocado em uma autoclave de aço inoxidável. O reator e autoclave foram colocados em um forno mufla e, seguindo a metodologia proposta por Przybylska *et al.* (2020) [34], aquecidos por 12 h a 200 °C. Após as 12 h, o reator com a autoclave foi retirado da mufla e resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, foram realizadas lavagens, tanto para os nanocristais co-dopados quanto para os nanocristais dopados apenas com itérbio, com água destilada, para remover o excesso de NaCl e ácido tartárico dos nanocristais de CaF_2 , e álcool 95% gelado, que auxilia na precipitação dos nanocristais e na posterior secagem. O produto final foi seco a vácuo dentro de um dessecador sob temperatura ambiente de 27 °C.

Figura 8. Autoclave de aço e reator de teflon.



Fonte: O autor (2022).

3.6 Caracterização

Os nanocristais de $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} e $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}$ foram caracterizados utilizando as técnicas de espectroscopia de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia na região do ultravioleta-visível e difratometria de raios-X.

3.6.1 Espectroscopia vibracional de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os nanocristais de CaF_2 e os nanocristais de CaF_2 dopados com terras raras foram analisados em um equipamento Shimadzu IRTracer-100 oriundo da Central Analítica do Programa de Pós-Graduação em Química da UFC (PGQuim-UFC). Os materiais foram dispersos em pastilhas de KBr e analisados em uma faixa de varredura entre 4000 e 400 cm^{-1} .

3.6.2 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus. As partículas dos nanomateriais analisados foram devidamente espalhados de forma a não deixar espaços vazios na esfera. As medidas de UV-VIS dos nanomateriais foram realizadas por reflectância em uma faixa de 220 nm a 1200 nm e após a varredura foi empregado a transformação de Kubelka-Munk.

3.6.3 Difractometria de raios-X (DRX)

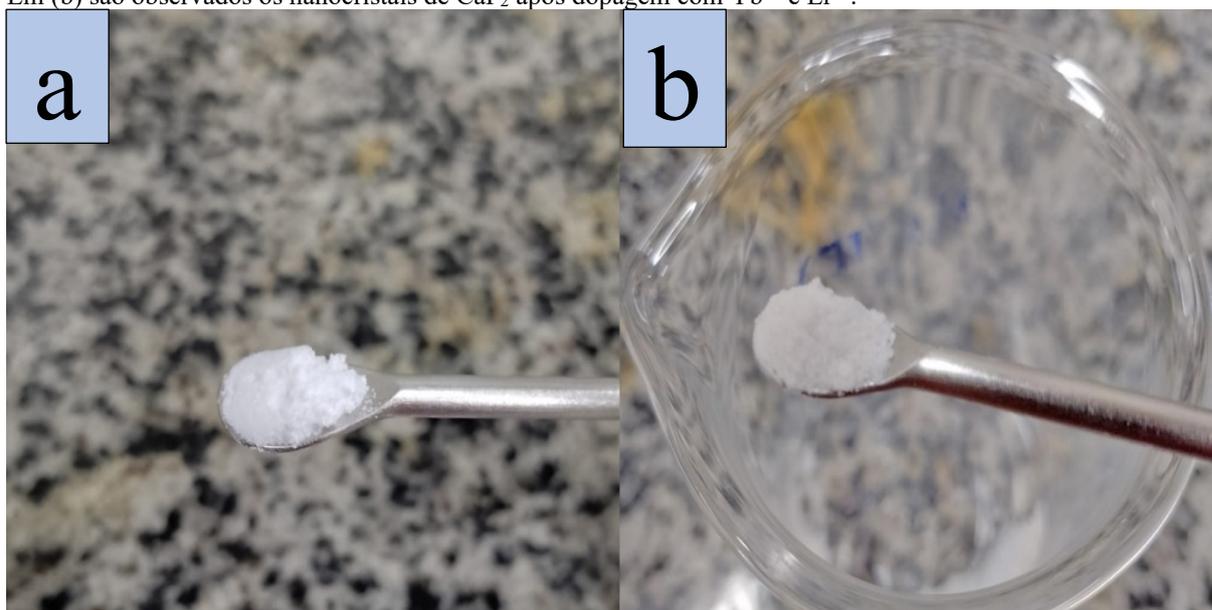
As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro D8 Advanced Bruker AXS usando a geometria de Bragg-Bretano com um feixe incidente de radiação gerado por tubo de Cu K α ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$). As varreduras foram executadas em suportes para amostras de silício a temperatura ambiente. A fenda de abertura para o feixe incidente utilizada possui 0,6 mm e os padrões obtidos foram registrados em intervalo 2θ de 5° a 90° utilizando o modo de varredura contínua com taxa de 2 graus por minuto. Os tamanhos de partícula foram previamente uniformizados por moagem com o auxílio de um almofariz e pistilo e o espalhamento no suporte foi feito cuidadosamente a fim de evitar possíveis interferentes durante a análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os nanocristais de $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ obtidos na síntese hidrotermal foram caracterizados conforme suas características físicas e propriedades relacionadas a espectroscopia do material.

4.1 Características físicas dos nanocristais CaF_2 e $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

Figura 9. Aspectos físicos dos nanocristais. Em (a) é observado a matriz CaF_2 sem a dopagem com lantanídeos. Em (b) são observados os nanocristais de CaF_2 após dopagem com Yb^{3+} e Er^{3+} .



Fonte: O autor (2022).

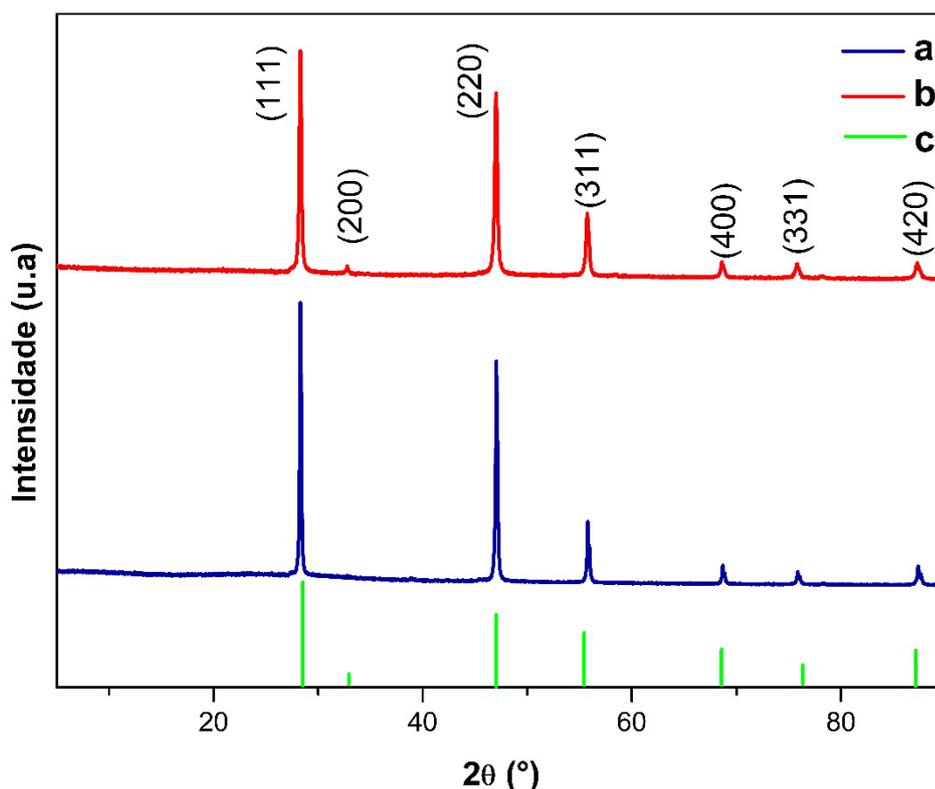
Os nanocristais de CaF_2 puros possuem como característica a forma de um pó finamente dividido após maceração. Lavagens à vácuo utilizando papéis de filtro comuns são ineficientes devido ao tamanho dos cristais, sendo necessário lavar por centrifugação. Os nanocristais são leves, possuem uma deposição no fundo do tubo durante a centrifugação, contudo algumas partículas ficam dispersas no sobrenadante. A coloração do fluoreto de cálcio após sua síntese e posteriores lavagens para remover o excesso residual de NaCl e secagem é branca.

Já os nanocristais de CaF_2 dopados com lantanídeos possuem as mesmas características mencionadas anteriormente, com uma sutil diferença na sua coloração que fica fracamente cinza. Isso ocorre devido a adição em excesso do agente quelante aos nanocristais, durante a preparação do meio reacional. A solução de ácido tartárico, apresentado na Figura 5, apresenta uma coloração âmbar, que causa uma leve alteração na cor dos nanocristais ao final da síntese e recuperação do produto. Esta sutil alteração na cor dos nanocristais dopados com lantanídeos comprova a presença do agente quelante e sua função na amostra sintetizada.

4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A figura 10 apresenta os difratogramas dos nanocristais de CaF_2 na forma pura e dopado com lantanídeos:

Figura 10. Difratomogramas dos nanocristais produzidos. (a) Corresponde ao nanocristal de CaF_2 puro; (b) corresponde ao CaF_2 dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} e (c) corresponde ao cartão ICSD 60559 referente ao CaF_2 .



Fonte: O autor (2022).

A composição dos nanocristais de CaF_2 puro e dopados com lantanídeos são analisados por DRX. Para a amostra sintetizada de fluoreto de cálcio, todos os picos do difratograma são indexados para uma única fase cúbica pura, sem a presença de quaisquer picos que comprovem impurezas, de grupo espacial: $\text{Fm}3\text{m}$ (225), que estão em concordância com os valores padrões do cartão referente ao CaF_2 cúbico (ICSD 60559) e com os valores encontrados na literatura [37,38], que comprovam que a obtenção da matriz de CaF_2 foi bem sucedida. A constante de rede encontrada para o fluoreto de cálcio puro possui valor de $a = 5,462 \text{ \AA}$. O pico em $32,80^\circ$ na composição da amostra de fluoreto de cálcio possui uma fraca intensidade, e durante a dopagem esta intensidade é levemente aumentada.

Para a amostra de CaF_2 co-dopada com lantanídeos, as posições dos picos mais intensos em $28,31^\circ$; $47,00^\circ$ e $55,74^\circ$ do difratograma do $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ estão em concordância com os picos dos nanocristais CaF_2 puros, assim como as posições dos picos de menor

intensidade em $68,63^\circ$; $75,78^\circ$ e $87,26^\circ$ sugerindo que houve uma adesão dos íons terras raras a estrutura do CaF_2 já que a matriz é mantida após a síntese hidrotermal [39]. Um aumento no valor da constante de rede da amostra de CaF_2 dopada com lantanídeos é observada, apresentando o valor de $a = 5,486 \text{ \AA}$, um valor maior que a constante de célula da amostra pura de CaF_2 que possui valor de $a = 5,462 \text{ \AA}$. Este aumento no valor da constante da célula pode ser atribuído como resultado das repulsões de elétrons entre os ânions fluoreto que estão distribuídos na célula em diferentes posições devido a compensação de carga. Na estrutura do fluoreto de cálcio ocorrem dois tipos de compensação [35]:

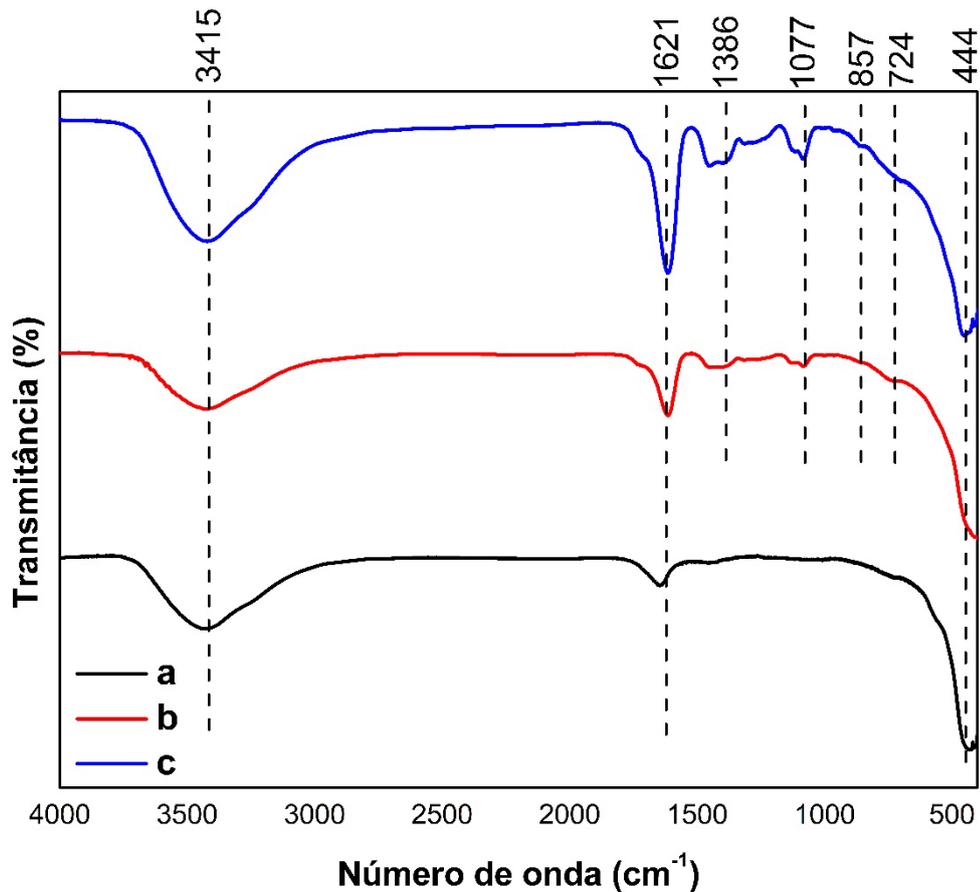


É proposto, neste trabalho, que os íons trivalentes de terras raras Yb^{3+} e Er^{3+} ocupem os sítios na estrutura cúbica do fluoreto de cálcio pertencente aos íons de Ca^{2+} uma vez que os íons de cálcio foram quelados pelo ácido tartárico, não havendo interferência destes íons na adesão dos íons terras raras a estrutura da fluorita. O alongamento do pico em $32,80^\circ$ apresentado no difratograma do CaF_2 dopado com lantanídeos, é um outro indicador de que os terras raras foram incorporados à matriz inorgânica, por conta da diferença nos raios iônicos dos íons trivalentes de terras raras com os íons de cálcio [39]. Durante a síntese, o NaCl produzido na reação de NaF com CaCl_2 , os íons de sódio são incorporados a estrutura da fluorita substituindo os íons F^- intersticiais já que seu raio iônico ($1,18 \text{ \AA}$) é aproximadamente igual ao raio iônico dos íons de cálcio ($1,12 \text{ \AA}$), fazendo com que os íons de F^- atuem como compensadores de carga [35].

4.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 11 apresenta os espectros de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier.

Figura 11. Espectros de transmitância na região do infravermelho. (a) A matriz CaF_2 ; (b) CaF_2 dopado apenas com Yb^{3+} e (c) CaF_2 dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} .



Fonte: O autor (2022).

No espectro (a) referente a matriz de CaF_2 é possível observar bandas na região de 3415 cm^{-1} e na região de 1621 cm^{-1} . Estas bandas são referentes, respectivamente, ao estiramento assimétrico e da flexão das ligações O-H dos grupos hidroxila que indicam a presença de água adsorvida na superfície das nanopartículas [40]. O estiramento presente na banda de 444 cm^{-1} indica a vibração das ligações dos átomos de Ca-F dos nanocristais de CaF_2 [37]

Nos espectros (b) e (c) referentes as dopagens, respectivamente, com o lantanídeo itérbio e a co-dopagem com os lantanídeos itérbio e érbio, são observadas bandas nas regiões

de 1386 cm^{-1} , 1077 cm^{-1} , 857 cm^{-1} e 724 cm^{-1} . Em 1386 cm^{-1} é realizada uma tentativa de atribuição do estiramento simétrico das ligações COO- do grupo carboxilato [41], referente aos ácidos carboxílicos que compõe a estrutura do ácido tartárico, que comprova sua presença e a função de quelar os cátions de Ca^{2+} . Nas regiões de 1077 cm^{-1} e 724 cm^{-1} são realizadas as atribuições para as ligações entre os átomos de carbono e haletos, C-X onde $X = \text{Cl}^-$, F^- [41]. Os estiramentos dos haletos, que são formados e que são utilizados na síntese de nanocristais, correspondem ao fluoreto, do CaF_2 , e cloretos, formação do NaCl na produção da matriz de CaF_2 e o uso dos $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Yb}^{3+}$; Er^{3+}) na dopagem da matriz. Na região de 857 cm^{-1} é feita a atribuição das vibrações das ligações entre os átomos de Yb-O, indicando a presença do lantanídeo nos espectros, comprovando a dopagem da amostra de CaF_2 [41]. O estiramento presente na região de 1621 cm^{-1} é maior nos espectros (b) e (c) comparado ao espectro (a). A razão que justifica o aumento nesta banda é devido ao fato de que nas amostras dopadas, onde o agente quelante foi adicionado, há uma maior vibração proveniente das ligações C=O que compõem o ácido tartárico, assim como a flexão das ligações O-H previamente mencionada.

Na tabela 2, são apresentadas as tentativas de atribuições dos números de onda das bandas de absorção na região do infravermelho das amostras de CaF_2 ; $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ e $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$.

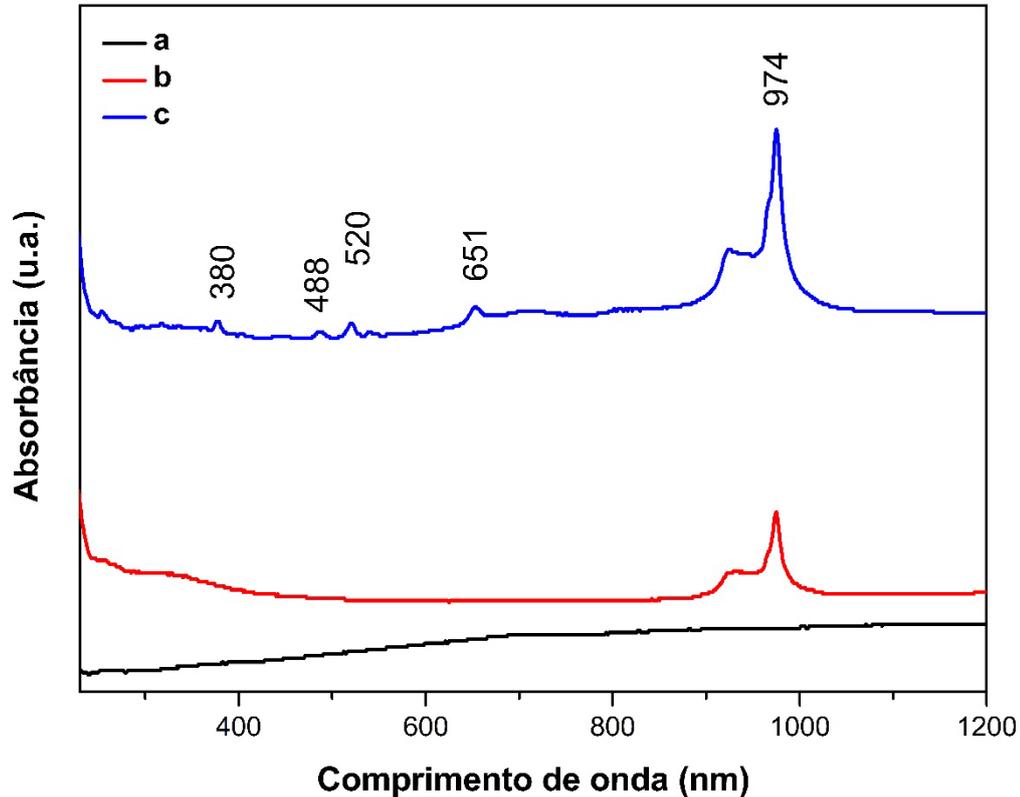
Tabela 2. Tentativas de atribuições das bandas presentes nos espectros de CaF_2 puro e dopado com lantanídeos.

Tentativa de atribuição	Número de onda (cm^{-1})			Referências
	CaF_2	$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$	$\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$	
$\nu_{\text{ass}}(\text{O-H})$	3415	3415	3415	[40]
$\delta(\text{O-H})$	1621	1621	1621	[40]
$\nu_{\text{ass}}(\text{COO-})$	–	1386	1386	[37,41]
$\nu_{\text{ass}}(\text{C-X})$	–	1077	1077	[41]
$\nu(\text{Yb-O})$	–	857	857	[42]
$\nu_{\text{sim}}(\text{C-X})$	–	724	724	[41]
$\nu(\text{Ca-F})$	444	444	444	[37]

4.4 Espectroscopia de UV-Vis

Os dados obtidos para a espectroscopia de UV-Vis são apresentados na figura 12:

Figura 12. Espectros de UV-Vis dos nanocristais sintetizados. (a) O espectro de CaF_2 puro; (b) CaF_2 dopado com Yb^{3+} e (c) CaF_2 dopado com Yb^{3+} e Er^{3+} .



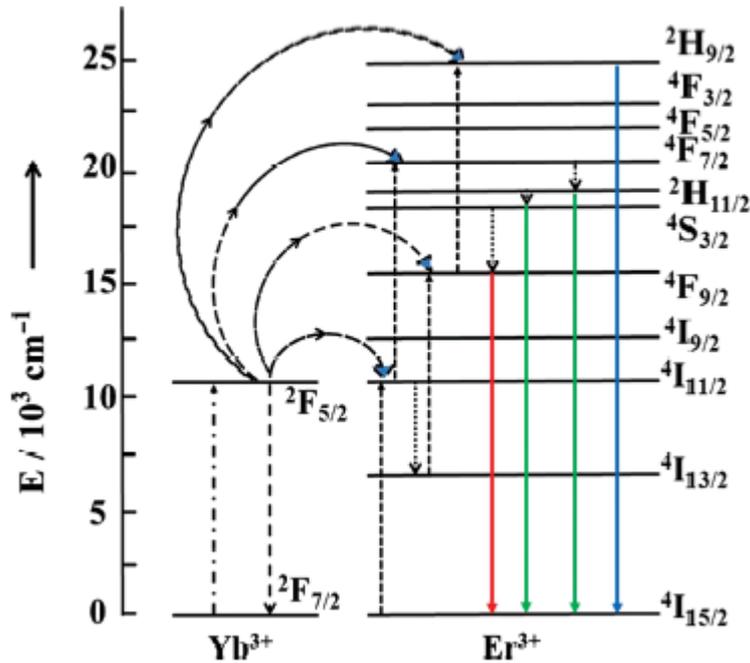
Fonte: O autor (2022).

Para a amostra (a) referente ao CaF_2 puro, a análise de UV-Vis foi realizada a fim de mostrar que os nanocristais não exibem sinais de absorção durante a varredura, sendo, portanto, o “branco” para comparação com as amostras posteriores. Além disso, o comportamento dos nanocristais na análise de UV-Vis indica que não há interferentes na amostra, sendo considerada uma amostra vítrea, uma das características físicas da fluorita.

A análise de UV-Vis para a amostra (b) que se trata dos nanocristais de CaF_2 dopados apenas com o lantanídeo itérbio, apresenta uma elevada absorção no comprimento de onda 974 nm. Para aumentar a eficiência da luminescência de uma conversão ascendente, é necessário a adição de um íon sensibilizador, com uma considerável absorção na região próxima ao infravermelho, junto ao íon ativador para favorecer uma maior transferência de energia entre o sensibilizador e o ativador no processo de conversão ascendente. O íon Yb^{3+} , sensibilizador, possui um diagrama de energia simples com um único nível 4f excitado no nível $^2F_{5/2}$. A elevada

banda de absorção do Yb^{3+} ocorre devido à transição dos níveis $^2\text{F}_{7/2}$ para $^2\text{F}_{5/2}$, que possui uma seção transversal de absorção maior que de outros lantanídeos, sendo bastante ressonante com muitas transições f-f [43,44]. A representação de transferências de energia é apresentada na Figura 13:

Figura 13. Representação esquemática de transferência de energia do Yb^{3+} e Er^{3+} .



Fonte: Shiyong Yu (2014).

O espectro (c) da Figura 12 trata da amostra contendo a co-dopagem com os lantanídeos itérbio e érbio. Os lantanídeos são conhecidos por estarem associados ao preenchimento da camada 4f, sendo excelentes candidatos para a conversão ascendente de energia, graças aos seus múltiplos níveis metastáveis. Os íons de Er^{3+} são comumente utilizados como ativadores, por conta do arranjo de seus níveis de energia que se assemelham a uma escada. Para o Er^{3+} , as diferenças de energia, representadas na Figura 13, entre os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ são similares às diferenças de energia entre os níveis $^4\text{F}_{7/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$. Logo, os níveis de energia $^4\text{I}_{15/2}$; $^4\text{I}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{7/2}$ podem ser utilizados para gerarem a emissão ascendente de energia, quando excitados com um laser de comprimento de onda entre 970 nm a 980 nm. Ao invés de ser excitado para o estado $^4\text{F}_{7/2}$, o íon de Er^{3+} no estado $^4\text{I}_{11/2}$ pode sofrer relaxação para o estado $^4\text{I}_{13/2}$, seguido de excitação para o estado $^4\text{F}_{9/2}$ com uma transferência de energia auxiliada por fônons. Os valores de absorção encontrados para o Er em 380 nm, 488 nm, 520 nm e 651 nm

são referentes a transição dos níveis de energia, respectivamente, do multiplete $^4I_{15/2}$ para multipletos excitados em $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$ e $^4F_{9/2}$ [43,45].

5 CONCLUSÃO

A síntese por rota hidrotermal dos nanocristais de CaF_2 dopados com os lantanídeos itérbio e érbio foi bem sucedida. O nanomaterial foi caracterizado por difração de raios-x, espectroscopia na região do IV e espectroscopia na região do UV-Vis.

Para os resultados da análise de DRX foi observado que a estrutura cristalina cúbica do fluoreto de cálcio na amostra permanece inalterada depois da síntese, tendo sua estrutura, portanto, preservada. Além disso, os resultados exibiram que os lantanídeos, em especial o itérbio, se aderem a estrutura da fluorita pela acentuação do pico em $32,80^\circ$ no difratograma referente a amostra dopada, onde os cátions dos lantanídeos ocupam os espaços referentes aos cátions de cálcio

A análise na região do IV indica a presença do agente quelante ácido tartárico na estrutura que fornece estabilidade e o envolvimento dos íons de cálcio, fazendo com que não haja interferências durante a ocupação dos sítios de Ca^{2+} pelos íons Yb^{3+} e Er^{3+} . Os espectros também exibem vibrações referentes aos halogênios dos sais utilizados e em um dos números de onda a interação da ligação de itérbio com o oxigênio.

Os espectros de UV-Vis exibem as absorções dos lantanídeos presente nos nanocristais, confirmando a presença de érbio na estrutura graças a aparição dos comprimentos de ondas referentes as suas transições energéticas e o elevado sinal referente a transição energética do itérbio, apresentado em 974 nm, reforçando o sucesso da síntese e a adesão dos lantanídeos a estrutura do fluoreto de cálcio.

Os nanocristais de CaF_2 dopados com lantanídeos são de fácil obtenção, baixo custo e de fácil manuseio. Os resultados elencados no presente trabalho indicam que os nanocristais possuem elevado potencial para a aplicação em células fotovoltaicas orgânicas para a realização de conversões ascendentes de energia.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

O presente trabalho possui como próximos passos, visando a aplicação em células fotovoltaicas, a caracterização por fotoluminescência para comprovar o efeito de conversão ascendente dos nanocristais co-dopados, onde os nanocristais serão excitados com um laser na faixa de 970 nm a 980 nm e é esperado o efeito luminescente a partir da região de 651 nm.

Comprovada a propriedade de conversão ascendente de energia, os nanocristais de CaF_2 co-dopados com Yb^{3+} e Er^{3+} serão dispersos em solventes orgânicos como tolueno e hexano e também dispersos em PMMA para a produção de filmes finos, que serão posteriormente aplicados em células fotovoltaicas orgânicas com a finalidade de investigar a eficácia destes filmes na conversão ascendente de fótons.

Além disso, serão realizados estudos posteriores alterando parâmetros de síntese como o tempo, por exemplo, e a utilização de diferentes dopantes com a mesma matriz inorgânica. Serão sintetizados, também, o mesmo material, $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}$, Er^{3+} , utilizando diferentes agentes quelantes para investigar e comparar os efeitos de conversão ascendente do material sintetizado neste trabalho com os materiais provenientes destas futuras sínteses.

REFERÊNCIAS

- [1] LI, Ming-Jia; ZHU, Han-Hui; GUO, Jia-Qi; WANG, Kun; TAO, Wen-Quan. The development technology and applications of supercritical CO₂ power cycle in nuclear energy, solar energy and other energy industries. **Applied Thermal Engineering**, [S.L.], v. 126, p. 255-275, nov. 2017.
- [2] BERETTA, Gian Paolo. World energy consumption and resources: an outlook for the rest of the century. **International Journal Of Environmental Technology And Management**, [S.L.], v. 7, n. 1/2, p. 99, 2007.
- [3] ZHOU, Sheng; ZHANG, Xiliang. Nuclear energy development in China: a study of opportunities and challenges. **Energy**, [S.L.], v. 35, n. 11, p. 4282-4288, nov. 2010.
- [4] POTTMAIER, D.; MELO, C.R.; SARTOR, M.N.; KUESTER, S.; AMADIO, T.M.; FERNANDES, C.A.H.; MARINHA, D.; ALARCON, O.e.. The Brazilian energy matrix: from a materials science and engineering perspective. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 19, p. 678-691, mar. 2013.
- [5] OLIVEIRA, João Fernando Gomes de; TRINDADE, Tatiana Costa Guimarães. World Energy Matrix. **Sustainability Performance Evaluation Of Renewable Energy Sources: The Case of Brazil**, [S.L.], p. 1-17, 2018.
- [6] MURITALA, Ibrahim Kolawole; GUBAN, Dorottya; ROEB, Martin; SATTLER, Christian. High temperature production of hydrogen: assessment of non-renewable resources technologies and emerging trends. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], v. 45, n. 49, p. 26022-26035, out. 2020.
- [7] GÜNEY, Taner. Renewable energy, non-renewable energy and sustainable development. **International Journal Of Sustainable Development & World Ecology**, [S.L.], v. 26, n. 5, p. 389-397, 19 mar. 2019.
- [8] SPEIRS, Jamie; MCGLADE, Christophe; SLADE, Raphael. Uncertainty in the availability of natural resources: fossil fuels, critical metals and biomass. **Energy Policy**, [S.L.], v. 87, p. 654-664, dez. 2015.
- [9] NYAMBUU, Unurjargal; SEMMLER, Willi. Trends in the extraction of non-renewable resources: the case of fossil energy. **Economic Modelling**, [S.L.], v. 37, p. 271-279, fev. 2014.
- [10] GRENNFELT, Peringe; ENGLERYD, Anna; FORSIUS, Martin; HOV, Øystein; RODHE, Henning; COWLING, Ellis. Acid rain and air pollution: 50 years of progress in environmental science and policy. **Ambio**, [S.L.], v. 49, n. 4, p. 849-864, 21 set. 2019.

- [11] AGENCY, International Energy. **Energy Statistics Data Browser**. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser?country=WORLD&fuel=Key%20indicators&indicator=CO2PerCap>. Acesso em: 22 nov. 2022.
- [12] PANWAR, N.L.; KAUSHIK, S.C.; KOTHARI, Surendra. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 15, n. 3, p. 1513-1524, abr. 2011.
- [13] OWUSU, Phebe Asantewaa; ASUMADU-SARKODIE, Samuel. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. **Cogent Engineering**, [S.L.], v. 3, n. 1, p. 1167990, 4 abr. 2016.
- [14] FERREIRA, Agmar; KUNH, Sheila S.; FAGNANI, Kátia C.; SOUZA, Tiago A. de; TONEZER, Camila; SANTOS, Geocris Rodrigues dos; COIMBRA-ARAËJO, Carlos H.. Economic overview of the use and production of photovoltaic solar energy in brazil. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [S.L.], v. 81, p. 181-191, jan. 2018.
- [15] MARCELINO, R. B. P.; QUEIROZ, M. T. A.; AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; BRITES-NÓBREGA, F. F.. Solar energy for wastewater treatment: review of international technologies and their applicability in brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 762-773, 3 jun. 2014.
- [16] BORGES, M.e.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R.D.; ESPARZA, P.. Photocatalysis with solar energy: sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, [S.L.], v. 135, p. 527-535, out. 2016
- [17] LIU, Xueqin; IOCOZZIA, James; WANG, Yang; CUI, Xun; CHEN, Yihuang; ZHAO, Shiqiang; LI, Zhen; LIN, Zhiquan. Noble metal–metal oxide nanohybrids with tailored nanostructures for efficient solar energy conversion, photocatalysis and environmental remediation. **Energy & Environmental Science**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 402-434, 2017.
- [18] HONG, Jianan; XU, Chenyu; DENG, Bowen; GAO, Yuan; ZHU, Xuan; ZHANG, Xuhan; ZHANG, Yanwei. Photothermal Chemistry Based on Solar Energy: from synergistic effects to practical applications. **Advanced Science**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 2103926, 26 nov. 2021.
- [19] YAO, Jiandong; ZHENG, Zhaoqiang; YANG, Guowei. Layered tin monoselenide as advanced photothermal conversion materials for efficient solar energy-driven water evaporation. **Nanoscale**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 2876-2886, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC).

- [20] RATHORE, Neelam; PANWAR, Narayan Lal; YETTOU, Fatiha; GAMA, Amor. A comprehensive review of different types of solar photovoltaic cells and their applications. **International Journal Of Ambient Energy**, [S.L.], v. 42, n. 10, p. 1200-1217, 1 abr. 2019.
- [21] COLAK, H. Ebru; MEMISOGLU, Tugba; GERCEK, Yasin. Optimal site selection for solar photovoltaic (PV) power plants using GIS and AHP: a case study of malatya province, turkey. **Renewable Energy**, [S.L.], v. 149, p. 565-576, abr. 2020.
- [22] HOPPE, Harald; SARICIFTCI, Niyazi Serdar. Organic solar cells: an overview. **Journal Of Materials Research**, [S.L.], v. 19, n. 7, p. 1924-1945, jul. 2004. Springer Science and Business Media LLC.
- [23] PALÁCIO, Milliane Passos. **Fotoeletrodos com propriedades de conversão ascendente e descendente de energia: Síntese, caracterização e aplicação em células solares orgânicas**. 2019. 36 f. Tese (Projeto de Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- [24] CHEN, Guanying; SEO, Jangwon; YANG, Chunhui; PRASAD, Paras N.. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 42, n. 21, p. 8304, 2013.
- [25] HANG, Xiangyu; WU, Jialing; WANG, Peng; GAO, Jie; GAO, Feng; GAO, Dangli. Enhancing the static green up-conversion luminescence of NaY(MoO₄)₂: yb/er microcrystals via an annealing strategy for anti-counterfeiting applications. **Dalton Transactions**, [S.L.], v. 50, n. 22, p. 7826-7834, 2021.
- [26] WANG, Xindong; VALIEV, Rashid R.; OHULCHANSKY, Tymish Y.; ÅGREN, Hans; YANG, Chunhui; CHEN, Guanying. Dye-sensitized lanthanide-doped upconversion nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 46, n. 14, p. 4150-4167, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [27] TSANG, Ming-Kiu; BAI, Gongxun; HAO, Jianhua. Stimuli responsive upconversion luminescence nanomaterials and films for various applications. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 44, n. 6, p. 1585-1607, 2015.
- [28] LIU, Xiaogang; YAN, Chun-Hua; CAPOBIANCO, John A.. Photon upconversion nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 44, n. 6, p. 1299-1301, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [29] ZHONG, Yeteng; DAI, Hongjie. A mini-review on rare-earth down-conversion nanoparticles for NIR-II imaging of biological systems. **Nano Research**, [S.L.], v. 13, n. 5, p. 1281-1294, 25 mar. 2020.

- [30] WELLER, Mark. Os elementos do bloco f. In: WELLER, Mark. **Química Inorgânica**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman Editora Ltda, 2017. Cap. 23, p. 625.
- [31] HAN, Sanyang; DENG, Renren; XIE, Xiaoji; LIU, Xiaogang. Enhancing Luminescence in Lanthanide-Doped Upconversion Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 53, n. 44, p. 11702-11715, 9 set. 2014.
- [32] ZHENG, Wei; HUANG, Ping; TU, Datao; MA, En; ZHU, Haomiao; CHEN, Xueyuan. Lanthanide-doped upconversion nano-bioprobes: electronic structures, optical properties, and biodetection. **Chemical Society Reviews**, [S.L.], v. 44, n. 6, p. 1379-1415, 2015.
- [33] DONG, Hao; SUN, Ling-Dong; YAN, Chun-Hua. Basic understanding of the lanthanide related upconversion emissions. **Nanoscale**, [S.L.], v. 5, n. 13, p. 5703, 2013.
- [34] NADORT, Annemarie; ZHAO, Jiangbo; GOLDYS, Ewa M.. Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties. **Nanoscale**, [S.L.], v. 8, n. 27, p. 13099-13130, 2016.
- [35] PRZYBYLSKA, Dominika; GRZYB, Tomasz. Tailoring structure, morphology and up-conversion properties of CaF₂: Yb³⁺, Er³⁺ nanoparticles by the route of synthesis. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 55, n. 29, p. 14166-14178, 15 jul. 2020.
- [36] GAO, Yuan; MURAI, Shunsuke; TAMURA, Sayaka; TOMITA, Koji; SHINOZAKI, Kenji; TANAKA, Katsuhisa. Plasmonic Enhancement of Upconversion Photoluminescence from CaF₂: Er³⁺, Yb³⁺ nanoparticles on tin nanoantennas. **Journal Of The Japan Society Of Powder And Powder Metallurgy**, [S.L.], v. 67, n. 3, p. 140-145, 15 mar. 2020.
- [37] TAHVILDARI, K.. CaF₂ nanoparticles: Synthesis and characterization. **International Journal Of Nano Dimension**. Teerã, p. 269-273. 07 nov. 2011.
- [38] PANDURANGAPPA, C.; LAKSHMINARASAPPA, B.N.; NAGABHUSHANA, B.M.. Synthesis and characterization of CaF₂ nanocrystals. **Journal Of Alloys And Compounds**, [S.L.], v. 489, n. 2, p. 592-595, jan. 2010.
- [39] ZHENG, Yang et al. Hydrothermal synthesis and up-conversion luminescence of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped CaF₂. **Chinese Physics B**. Shaanxi, p. 0642121-0642127. 01 nov. 2013.
- [40] TRINDADE, M. S. L.; SILVA, T. S.; PIRES, W. L. R.; CASTRO, T. J.. Evidence of ytterbium doping in Yb_xZn_{1-x}O nanoparticles synthesized by polymer precursor method. **Cerâmica**, [S.L.], v. 67, n. 383, p. 327-332, set. 2021.
- [41] PAVIA, Donald L.. **Introduction to spectroscopy**. Belmont: Cengage Learning, 2009.
- [42] NGUYEN, Manh B.; NGA, Dau Thi Ngoc; THU, Vu Thi; PIRO, Benoît; TRUONG, Thuan Nguyen Pham; YEN, Pham Thi Hai; LE, Giang H.; HUNG, Le Quoc; VU, Tuan A.; HA, Vu Thi Thu. Novel nanoscale Yb-MOF used as highly efficient electrode for simultaneous

detection of heavy metal ions. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 56, n. 13, p. 8172-8185, 2 fev. 2021.

[43] YU, Shiyong; ZHI, Yunxia; SU, Haiquan. Hydrothermal Synthesis and Upconversion Properties of $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ nanocrystals. **Journal Of Nanoscience And Nanotechnology**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 3380-3386, 1 maio 2014.

[44] KACZMAREK, Sławomir M; TSUBOI, Taiju; ITO, Masahiko; BOULON, Georges; LENIEC, Grzegorz. Optical study of $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$ conversion in CaF_2 crystals. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [S.L.], v. 17, n. 25, p. 3771-3786, 10 jun. 2005.

[45] BALABHADRA, Sangeetha; REID, Michael F.; GOLOVKO, Vladimir; WELLS, Jon-Paul R.. Influence of the synthesis method on preferential clustering of Yb^{3+} in $\text{CaF}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ upconverting nanoparticles. **Optical Materials**, [S.L.], v. 112, p. 110736, fev. 2021.