



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GÓIAS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Síntese e caracterização de nanocompósitos ocós de $Y_2O_3:Eu^{3+}$
revestidos com Fe_3O_4**

Maylura Morais Caldas

**Catalão – GO
2020**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES

E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

Dissertação Tese

2. Nome completo do autor

Maylura Morais Caldas

3. Título do trabalho

Síntese e caracterização de nanocompósitos ocós de Y₂O₃:Eu³⁺ revestidos com Fe₃O₄

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

a) consulta ao(à) autor(a) e ao(à) orientador(a);

b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por **Albertthmeiry Teixeira De Figueiredo, Diretor**, em 12/08/2020, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **MAYLURA MORAIS CALDAS, Discente**, em 17/08/2020, às 15:12, 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.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1484285** e o código CRC **99B4EB3F**.

Referência: Processo nº 23070.030194/2020-00

SEI nº 1484285



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GÓIAS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Síntese e caracterização de nanocompósitos ocoss de $Y_2O_3:Eu^{3+}$
revestidos com Fe_3O_4**

Maylura Morais Caldas

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

**Catalão – GO
2020**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Caldas, Maylura Moraes

Síntese e caracterização de nanocompósitos ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ revestidos com Fe_3O_4 [manuscrito] / Maylura Moraes Caldas. - 2020. xvi, 82 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Física e Química, Catalão, Programa de Pós Graduação em Química, Catalão, 2020.

Bibliografia.

Inclui abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Estruturas ocas. 2. $Y_2O_3:Eu^{3+}$. 3. Fe_3O_4 . 4. luminescentes. 5. magnéticas. I. Figueiredo, Alberthmeiry Teixeira de, orient. II. Título.

CDU 546



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE QUÍMICA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº **03** da sessão de Defesa de Dissertação de **Maylura Morais Caldas**, que confere o título de Mestre(a) em **Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química da UFG - Regional Catalão

Ao/s **vinte e quatro dias do mês de julho de dois mil e vinte**, a partir da(s) **14:00 horas**, por videoconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada **“Síntese e caracterização de nanocompósitos ocos de Y2O3:Eu3+ revestidos com Fe3O4”**. Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) **Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo (UAEQ/UFG-RC)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) **Ricardo Luis Tranquilin (DQ-UFSCAR)**, membro titular externo; Professor(a) Doutor(a) **Cristiano Morita Barrado (UAEQ/UFG-RC)**, membro titular interno, cujas participações ocorreram por meio de videoconferência. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho, foram sugeridas alterações e complementações no trabalho final. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido(a) o(a) candidato(a) **aprovado(a)** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) **Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) **vinte e quatro dias do mês de julho de dois mil e vinte**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA

Não houve alteração no título



Documento assinado eletronicamente por **Alberthmeiry Teixeira De Figueiredo, Diretor**, em 24/07/2020, às 17:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cristiano Morita Barrado, Coordenador de Curso**, em 24/07/2020, às 17:09, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Luis Tranquilin, Usuário Externo**, em 24/07/2020, às 17:17, 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.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1454377** e o código CRC **E0916732**.

Referência: Processo nº 23070.030194/2020-00

SEI nº 1454377

Agradecimentos

À Deus, por me fortalecer e ser meu guia.

Ao meu orientador em especial, Prof. Dr. Alberthmeiry, por acreditar e depositar sua confiança em mim ao longo de todos esses anos de trabalho que ainda se iniciaram na graduação. Sou muito grata pelas conversas, apoio, por sua orientação e seus ensinamentos, pois sem eles, nada disso seria possível.

Aos meus pais, João e Socorro, pelo incentivo aos estudos, apoio, por compreenderem e por estarem sempre ao meu lado.

Ao meu companheiro, João Pedro, pelo carinho, paciência, por me encorajar, amparar e fazer parte desse momento.

Aos meus amigos e aos colegas de laboratório, Jacy, Gio, Sabrina, Thiago, Fernanda, Jordana, Geiza, Amanda, Alisson, Larissa e Marcos Agradeço pelos momentos prazerosos durante todo o mestrado e por contribuírem com esse trabalho.

Às doutorandas, Sandra e Carol, por todos os ensinamentos, auxílio, pelos momentos felizes compartilhados e também pelo apoio nos momentos difíceis e principalmente por toda contribuição para realização desse trabalho.

Aos Professores do programa de pós-graduação em Química da Universidade Federal de Goiás- Regional Catalão, pela dedicação, competência, apoio e por todo conhecimento compartilhado. Em especial, ao Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado, pelo carinho, assistência, motivação e ensinamentos ao longo dos anos.

Às técnicas, Marcia e Glenda, por todo suporte.

Ao técnico Rori, pelas medidas de MEV/FEG. Ao doutorando Fernando, pelas medidas de luminescência e o doutorando Raphael pelas medidas de magnetização.

Ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica), ao CDMF (Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais), ao LAFOT-CM (Laboratório de Fotoquímica e Ciência de Materiais) e ao GMIT (Grupo Materiais Inorgânicos do Triângulo) pela disponibilidade e contribuição para realização de medidas.

À FAPEG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás) pelo fomento à pesquisa.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta dissertação, o meu sincero agradecimento.

Resumo

Estruturas ocas vem destacando-se por serem considerados materiais funcionais e por possuírem propriedades como alta capacidade de carga, baixa densidade e alta área superficial. Esse conjunto de fatores permite que as estruturas ocas ganhem espaço nas pesquisas para produção de novos materiais. Aliados a esses fatores, propriedades luminescentes e magnéticas em um único material têm sido exploradas por sua capacidade de rastreamento e visualização. Entre os materiais com propriedades luminescentes, o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ é reportado como um importante luminóforo com emissão na cor vermelha, de fácil produção e com boa estabilidade. Já entre os materiais magnéticos o Fe_3O_4 destaca-se devido a sua compatibilidade com sistemas biológicos e seu comportamento superparamagnético. No presente estudo, foi verificado a síntese e caracterização estrutural e morfológica para produção de esferas ocas de dupla casca de $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$. Para obtenção dessas estruturas ocas de morfologia esférica foi utilizado o método de modelagem rígida, utilizando esferas de carbono obtidas pelo método hidrotérmico, como modelo rígido. A síntese de coprecipitação foi utilizada para o revestimento das esferas de carbono, com $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e Fe_3O_4 , e os materiais resultantes foram submetidos a tratamento térmico para remoção do carbono. Os compósitos obtidos possuem morfologia esférica e oca, com base nas micrografias obtidas pela Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FEG); de acordo com a Difração de raios X, as estruturas são cristalinas e apresentaram fases relacionadas ao Y_2O_3 e ao Fe_3O_4 . Os tamanhos de cristalitos foram calculados fornecendo evidências de que nanopartículas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e Fe_3O_4 recobriram o modelo rígido. As propriedades luminescentes e magnéticas foram averiguadas e seus resultados apresentam conformidade: as emissões luminescentes características do íon Eu^{3+} na região de 612nm correspondendo a emissão laranja/vermelho do espectro eletromagnético e caráter superparamagnético em decorrência das características magnéticas do Fe_3O_4 .

Palavras chave: Estruturas ocas; $Y_2O_3:Eu^{3+}$; Fe_3O_4 ; luminescentes; magnéticas.

Abstract

The study of hollow structures has stood out for being considered functional materials and due to their properties such as high load capacity, low density and high surface area. This set of factors allows the hollow structures to gain space in research for the production of new materials. Combined with these factors, luminescent and magnetic properties in a single material have been explored for their ability to track and visualize. Among the materials with luminescent properties, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ is highlighted as an important luminophore with red emission, easy to produce and with good stability. Among the magnetic materials, Fe_3O_4 stands out due to its compatibility with biological systems and its superparamagnetic behavior. In the present study, the synthesis and structural and morphological characterization for the production of hollow double hull spheres $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ was verified. To obtain these hollow structures of spherical morphology, the hard templating method was used, using carbon spheres obtained by the hydrothermal method, as a hard templating. The coprecipitation synthesis was used to coat the carbon spheres with $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Fe_3O_4 , and the resulting materials were subjected to heat treatment to remove carbon. The composites obtained have spherical and hollow morphology, based on the micrographs obtained by scanning electron microscopy with field emission (FEG), according to the X-ray diffraction, the structures were crystalline and presented phases related to Y_2O_3 and Fe_3O_4 . The crystallite sizes were calculated providing evidence that $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and Fe_3O_4 nanoparticles covered the rigid model. The luminescent and magnetic properties were investigated and their results show compliance, the luminescent emissions characteristic of the Eu^{3+} ion in the 612nm region corresponding to the orange/red emission of the electromagnetic spectrum and superparamagnetic character due to the magnetic characteristics of Fe_3O_4 .

Key words: hollow spheres; $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; Fe_3O_4 ; luminescent; magnetic.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.2.1. Ilustração esquemática de várias estruturas ocas: A) Esferas, caixas e tubos ocas (cascas); B) Multicascas em esferas, caixas e tubos; C) gema-casca, cubo na caixa, fio em tubo.....	19
Figura 1.3.1. Ilustração esquemática da síntese de modelagem rígida.....	22
Figura 1.4.1. Estrutura cristalina do Y_2O_3 (Em azul Y^{3+} e em roxo O^{2-}).....	24
Figura 1.4.2. Simetrias C_2 e S_6 (equivalente a C_{3i}) para a matriz de Y_2O_3 (Em azul Y^{3+} e em vermelho O^{2-}).....	25
Figura 1.4.3. Posição do Ítrio e inserção de Európio na matriz Y_2O_3	25
Figura 1.4.4. Diagrama de energia do $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e os processos de absorção, transferência e emissão.....	26
Figura 1.4.5. Estrutura espinélio inverso da magnetita (Fe_3O_4).....	27
Figura 1.5.1. Mecanismo de excitação de emissão de um processo luminescente para um material hipotético. “A” é sinalizado com íon ativador.....	30
Figura 1.5.2. Configuração do dipolo atômico não exposto ao campo magnético e exposto ao campo magnético para um material diamagnético.....	32
Figura 1.5.3. Configuração do dipolo atômico não exposto ao campo magnético e exposto ao campo magnético para um material paramagnético.....	33
Figura 1.5.4. Curva de magnetização típica a) diamagnética b) paramagnética ou antiferromagnética e c) ferromagnética ou ferrimagnética.....	34
Figura 1.5.5. Relação dos domínios e tamanho de partícula com a curva de histerese em materiais magnéticos.....	35
Figura 3.1.1. Esquema ilustrativo do processo de obtenção das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$	39
Figura 3.1.2. Ilustração esquemática da obtenção das esferas ocas de dupla casca $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	40
Figura 3.2.1 – Fluxograma do processo de síntese para obtenção das esferas de carbono (C).....	41
Figura 3.3.1. Fluxograma do processo de síntese para obtenção do $Y_2O_3:Eu^{3+}$	42

Figura 3.4.1. Fluxograma do processo de síntese para obtenção das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas de $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$	43
Figura 3.5.1. Fluxograma da síntese de Fe_3O_4	44
Figura 3.5.2. Fluxograma da síntese de recobrimento esferas núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ com 10% de Fe_3O_4	45
Figura 3.5.3. Fluxograma da síntese de recobrimento das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ com 10% de Fe_3O_4	45
Figura 4.1.1. Difratoograma dos materiais: esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinado a $500^\circ C/6h$, $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas de carbono.....	49
Figura 4.1.2. Difratoograma dos materiais: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinado a $500^\circ C/6h$, Fe_3O_4 , $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ calcinado a $500^\circ C/6h$ e $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	51
Figura 4.2.1. a) Micrografia das esferas de carbono obtidas por síntese hidrotérmica. b) histograma do diâmetro das esferas de carbono.....	52
Figura 4.2.2. a) Micrografia das esferas núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ b) Histograma do diâmetro das esferas $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$	54
Figura 4.2.3. Micrografia do material núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$	55
Figura 4.2.4. a) Micrografia das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinadas a $500^\circ C/6h$. b) Histograma do diâmetro das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$	56
Figura 4.2.5. Esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinadas a $500^\circ C/6h$	57
Figura 4.2.6. a) Micrografia das esferas $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$. b) Histograma do diâmetro das esferas $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	58
Figura 4.2.7. a) Micrografia das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ calcinadas a $500^\circ C$. b) Histograma do diâmetro das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$	59
Figura 4.2.8. a) Largura da casca das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$	60
Figura 4.2.9. a) Micrografia das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$. b) Histograma do diâmetro das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	61
Figura 4.2.10. Largura da casca das do material oco $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	62
Figura 4.3.1. Espectro de excitação dos materiais $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas de C. $\lambda_{ex.}=254nm$	63

Figura 4.3.2. Espectros de emissão luminescentes dos dos materiais: a) Esferas de carbono b) C@Y₂O₃:Eu³⁺ c) Esferas ocas Y₂O₃:Eu³⁺ calcinadas a 500°C. λ_{ex.}= 254nm.....64

Figura 4.3.3. Espectros de emissão luminescentes dos materiais C@Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄, Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄ 500°C e Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄, λ_{ex.}= 254nm.....65

Figura 4.4.1. Curva de magnetização dos materiais Fe₃O₄, Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄, C@Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄ e Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄ 500°C.....67

Figura 4.4.2. Magnetização dos materiais C@Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄, Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄ e Y₂O₃:Eu³⁺@Fe₃O₄ 500°C frente a ímãs de neodímio.....69

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1. Nomenclatura dos materiais obtidos.....	50
Tabela 4.3.1. Comprimentos de onda e transições correspondentes a luminescência das esferas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	63
Tabela 4.4.1. Parâmetros de magnetização dos materiais: magnetização de saturação (M_s), coercitividade (H_c); magnetização remanente (M_r).....	68

LISTA DE ABREVIACOES

ETR	Elementos terra raras
H	Campo magnético induzido
H _c	Força coercitiva/coercitividade
L	Momento angular orbital
M	Momento angular de spin
M _r	Magnetização de remanência
M _s	Magnetização de saturação
S	Momento angular de spin
S+L	Momento angular total
T _c	Temperatura de Curie
T _N	Temperatura de Néel
TR	Terra rara
TR ³⁺	Íon trivalente terra rara

Sumário

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Apresentação	17
1.2 Estado da arte	18
1.3 Esferas ocas	21
1.4 Estruturas cristalinas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e Fe_3O_4	23
1.5 Luminescência e magnetismo	29
1.6 Efeito da “nanociência”	35
1.7 Potencial aplicação do $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	36
2. OBJETIVOS	38
2.1 Objetivo geral	38
2.2 Objetivos específicos	38
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	39
3.1 Método de modelagem rígida.....	39
3.2 Síntese das esferas de carbono (C).....	40
3.3 Síntese do $Y_2O_3:Eu^{3+}$	41
3.4 Síntese do $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$	42
3.5 Síntese do $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	43
3.6 Difração de raios X (DRX).....	46
3.7 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG).....	47
3.8 Emissão Fotoluminescente	47
3.9 Magnetização.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Difração de raios X.....	49
4.2 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo.....	52
4.3 Emissão fotoluminescente	62
4.4 Magnetização.....	66
5. CONCLUSÕES	70
6. TRABALHOS FUTUROS	71
7. REFERÊNCIAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação

O estudo de estruturas ocas tem aumentado gradativamente ao longo das últimas décadas. Em geral, as estruturas ocas são classificadas como um importante grupo de materiais funcionais devido a propriedades como capacidade de carga, alta relação superfície-volume (RIVALDO-GÓMEZ *et al.*, 2016) e baixa densidade (CARUSO *et al.*, 2001). Propriedades essas, que objetivam pesquisas para produzir materiais com performance superior aos materiais convencionais utilizados em catálise (JIANG *et al.*, 2013), baterias (QI *et al.*, 2020), áreas biológicas (SHANG *et al.*, 2020), entre outras.

Os materiais esféricos são os mais estudados para produção de estruturas ocas. Os estudos nessa área permitiram que haja maior conhecimento definido sobre esse tipo de morfologia e, com isso, uma gama de possibilidades para produzir esferas ocas. Dentro dessas possibilidades, o método de modelagem rígida utiliza um modelo sólido que pode ser utilizado como precursor de recobrimento para a posterior obtenção do material oco. Os modelos rígidos esféricos à base de carbono sobressaem-se devido ao espaço vazio interior produzido, alta área superficial, alta permeabilidade (YANG *et al.*, 2020), estabilidade química, baixa densidade e morfologia regular, além do tamanho ajustável (FU, *et al.*, 2019). O método de modelagem rígida é, então, um dos métodos mais eficazes para produção das esferas de carbono, visto que realiza o ajuste controlável do tamanho, espessura e propriedades da superfície (FU, *et al.*, 2019).

A síntese para obtenção do modelo rígido de carbono baseia-se em meio hidrotérmico. Nesse tipo de síntese, uma solução de glucose ou outro tipo de açúcar é colocado em um reator sobre condições de temperaturas brandas e pressões altas, permitindo a obtenção do modelo rígido de carbono em morfologia esférica (DESHMUKH; MHLANGA; COVILLE, 2010).

Sabe-se que a escolha da composição para obter estruturas ocas possui relação direta com as propriedades do material. Compostos como $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e Fe_3O_4 são compostos que possuem propriedades luminescentes e magnéticas, respectivamente. O $Y_2O_3:Eu^{3+}$ é um fósforo inorgânico com luminescência na

região do vermelho, sendo muito utilizado em luzes fluorescentes e displays de emissão de campo (JIA *et al.*, 2009) enquanto que o Fe_3O_4 é um óxido com propriedades superparamagnéticas, sendo atualmente empregado em aplicações biológicas como separação de produtos bioquímicos, carreadores de medicamentos magneticamente guiados e agentes de contraste de imagens em ressonância magnética (DING, *et al.*, 2004; DING, *et al.*, 2006; CAO *et al.*, 2008). Ambos materiais são adequados para o presente trabalho.

A síntese de precipitação/coprecipitação tem sido utilizada em vários estudos (DO KIM, *et al.*, 2007; JIA *et al.*, 2009; JIA *et al.*, 2010; JIA *et al.*, 2011), para recobrir morfologias esféricas. A síntese de precipitação é de fácil e rápida execução e utiliza poucos reagentes. Com isso, esse tipo de síntese se torna atrativo para recobrir as esferas de carbono.

Esse trabalho tem como finalidade obter um material oco com propriedades luminescentes e magnéticas. A junção de materiais luminescentes e magnéticos, em um material oco, permite a produção de um material funcional ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$), com propriedades simultâneas de visualização e rastreamento.

1.2 Estado da arte

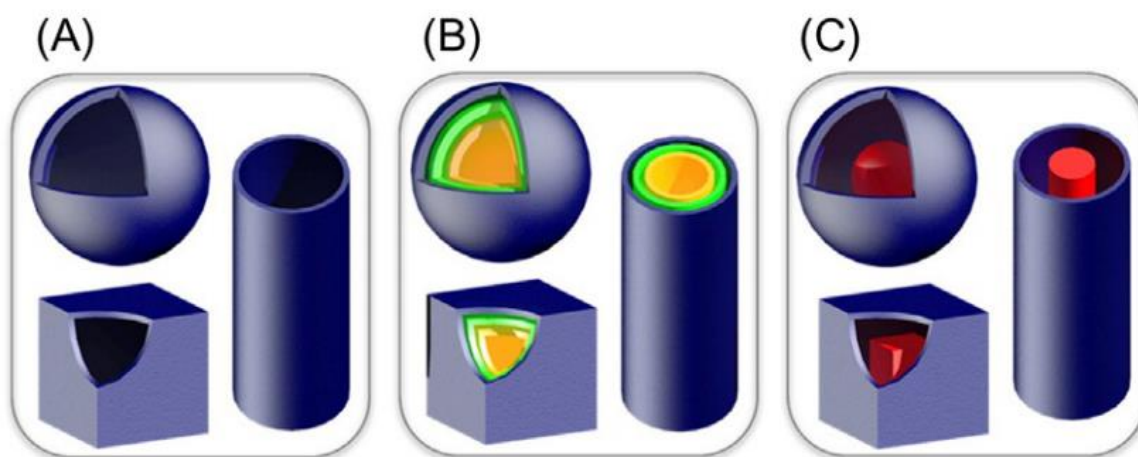
Materiais ocos, com tamanhos em escala micro ou nano, formam uma classe de materiais funcionais, sendo definidos por sua estrutura exterior que possui formato de casca, enquanto sua cavidade interior é oca (LIU; HU, 2020).

A existência de cavidades ocas nos materiais permite que a área superficial das estruturas seja significativamente maior, ao passo que a densidade é menor devido ao seu interior não ser preenchido totalmente, quando comparada a uma estrutura com a mesma composição e tamanho. Fatores como esses aumentam o campo de aplicação das estruturas ocas. O espaço vazio pode ser utilizado para armazenamento de cargas, agentes de contraste, como transportadores de fármacos, anodos ou catodos para baterias de lítio e em catalises (SUN; MAYERS; XIA, 2003; WANG *et al.*, 2016).

As estruturas ocas podem ser categorizadas de diferentes formas de acordo com sua morfologia (esferas, caixas, tubos entre outras), conforme o número de invólucros externos (estruturas ocas com casca simples, duplas ou

multicascas) e considerando a composição das estruturas ocas (estruturas orgânicas e inorgânicas, ou mais especificamente estruturas ocas de polímeros, cerâmicas, metais e cavidades compostas). Os termos designados para descrever os tipos de estruturas ocas levam em consideração sua morfologia (Figura 1.2.1), por exemplo, estruturas ocas cuja morfologia é esférica são denominadas como: esferas ocas, esferas com multicascas e gema-casca (WANG *et al.*, 2016).

Figura 1.2.1. Ilustração esquemática de várias estruturas ocas: A) Esferas, caixas e tubos ocas (cascas); B) Multicascas em esferas, caixas e tubos; C) gema-casca, cubo na caixa, fio em tubo.



Fonte: LIU; HU, 2020

Nas últimas três décadas houve aumento gradativo no número de pesquisas de materiais ocas, obtendo uma quantidade enorme de estruturas ocas, com composições multivariadas, estruturas e morfologias diferentes (LIU; HU, 2020).

As primeiras estruturas ocas estudadas foram as estruturas com morfologia esférica. Em 1991, utilizando o poliestireno como núcleo suporte, foram desenvolvidas esferas ocas de compostos de ítrio (KAWAHASHI; MATIJEVIĆ, 1991) e esferas ocas de compostos de zircônio (KAWAHASHI; PERSSON; MATIJEVIĆ, 1991). Anos depois, foram estudadas esferas ocas inorgânicas e híbridas (CARUSO; CARUSO, MOHWALD, 1998). A partir da morfologia esférica, também foram notadas morfologias semelhantes, como bacias e tigelas (IM; JEONG; XIA, 2005).

Conforme o passar do tempo, as propriedades das esferas ocas foram sendo diversificadas [em esferas ocas com propriedades luminescentes (JIA *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2010), com propriedades magnéticas (GOSWAMI *et al.*, 2016)] aumentando o campo de aplicações como tratamento de hipertermia (CHEN *et al.*, 2015), degradação fotocatalítica (SUN *et al.*, 2018), desempenho eletroquímico de armazenamento de lítio (MA *et al.*, 2015); displays coloridos (LI *et al.*, 2015), termometria luminescente (DAS *et al.*, 2016), remediação ambiental (GAO *et al.*, 2017), anodo para baterias de lítio (LIANG *et al.*, 2014), entrega de medicamentos (WANG *et al.*, 2020), entre outras aplicações.

Os primeiros estudos sobre estruturas ocas tubulares foram obtidos na década de 90. Em 1995 foram obtidas estruturas ocas tubulares produzidas através de sílica gel (NAKAMURA; MATSUI, 1995); em seguida, foram produzidas estruturas ocas tubulares de sílicas híbridas (MOREAU *et al.*, 2003). Modelos tubulares de celulose foram utilizados como núcleo para revestimento com materiais inorgânicos (KORHONEN *et al.*, 2011). As estruturas ocas tubulares possuem aplicações como engenharia celular (SILVA *et al.*, 2014), eletrodos (DENG *et al.*, 2016), remoção de poluentes (CHEN *et al.*, 2017), fotocatalise (ZENG *et al.*, 2019), eletrocatalise (TIONGCO *et al.*, 2019), supercapacitores (LIAN *et al.*, 2020), entre outras.

As estruturas ocas cujas morfologias são caixas começaram a ser desenvolvidas na primeira década do século XXI. Em 2006, foram relatadas morfologias semelhantes a caixas, de materiais metálicos, para uso de liberação controlada de fármacos (CHEN *et al.*, 2006). Em 2010, foram estudadas três metodologias de formação das estruturas ocas cúbicas (YANG *et al.*, 2010). Esse tipo de morfologia possibilita aplicações como supercapacitores (DU *et al.*, 2013), anodo para baterias de íon lítio (ZHAO *et al.*, 2014), catalise (GAO *et al.*, 2015) nanorreatores, nanocarreadores (CASTILLO *et al.*, 2016) e fotocatalise (JIA; ZHANG; YANG, 2018).

Além das estruturas de casca simples citadas acima, as estruturas ocas com múltiplas cascas foram desenvolvendo-se paralelamente as estruturas de casca simples. Embora as estruturas com várias cascas possuam uma complexidade maior para serem produzidas, elas também oferecem possibilidades maiores no que diz respeito à penetração do analito no interior da estrutura oca, além de fornecer maior porosidade externa, menor bloqueio de

difusão, maior capacidade de adaptação e funcionalidades adicionais em seu interior (YU *et al.*, 2017).

Os autores Lai *et al.* (2011) conseguiram produzir microesferas ocas com várias cascas, de várias composições de óxidos de metais, utilizando esferas carbonáceas como modelo. O número de cascas/composição pode ser ajustado conforme as condições de aquecimento, concentração e a espécie de sal metálico utilizado.

Estruturas ocas também podem apresentar duplas, triplas e multicascas em diversas morfologias e composições. Os pesquisadores Li *et al.* (2019) produziram esferas ocas com duas cascas com aplicação para o campo de adsorção. Já os pesquisadores Rajabzadeh *et al.* (2018) desenvolveram estruturas ocas com três cascas para serem utilizadas como catalisadores em reações orgânicas. Esferas ocas com multicascas com sensibilidades a gás foram produzidas por Sun *et al.* (2015). Multicascas também foram observadas em estudos com morfologias tubulares (LI *et al.*, 2018) e também para a morfologias cúbicas (WANG *et al.*, 2020).

Vale lembrar que quando comparada com estruturas sólidas, as estruturas ocas oferecem possibilidades adicionais de ajuste estrutural e de composição, o que pode ser uma vantagem para produção e design de novos materiais funcionais (WANG *et al.*, 2016).

Embora as esferas ocas possuam um campo de estudos com maior desenvolvimento, há inúmeras oportunidades para novos estudos com alteração na composição, método de síntese, tamanho e aplicações.

1.3 Esferas ocas

A produção de esferas ocas com morfologias e tamanhos variados possuem vantagens como as suas baixas densidades, altas áreas superficiais e potenciais aplicações dependentes de seu tamanho.

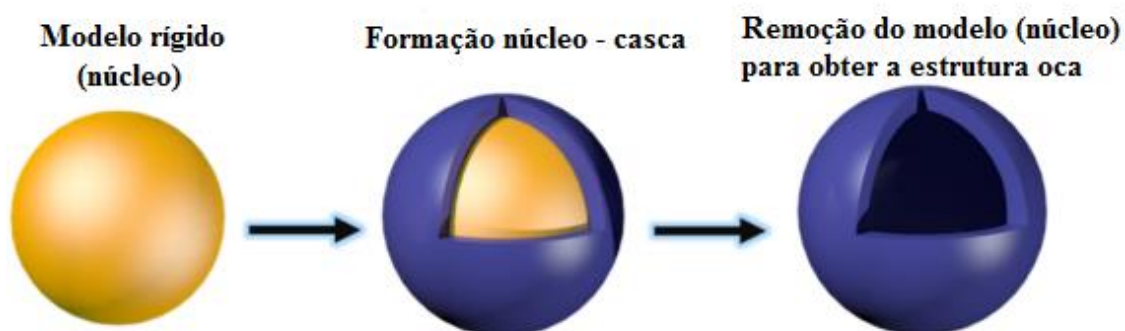
Existem várias técnicas para obter esferas ocas. De modo geral, essas técnicas envolvem o revestimento de materiais precursores em uma superfície sólida a fim de formar uma estrutura núcleo-casca (*core-shell*), sendo a superfície sólida o núcleo, e a casca o material alvo. Ao remover o núcleo, obtém-se uma estrutura oca com apenas a casca do material de interesse. Em síntese,

é possível preparar estruturas ocas com cascas múltiplas (LAI; HALPERT; WANG, 2011). Outro ponto importante a se destacar é que para obter esferas ocas são necessárias etapas complementares para a remoção do núcleo (IMHOF, 2001).

Em geral, existem três métodos para obtenção das estruturas ocas: modelagem rígida, modelagem suave e modelagem de sacrifício ou automodelagem (WANG *et al.*, 2016).

O método de modelagem rígida envolve: (i) a preparação dos modelos rígidos, (ii) funcionalização e ou modificação do modelo para obtenção de propriedades superficiais favoráveis, (iii) revestimento do modelo com materiais ou precursores por várias metodologias para formação das esferas e (iv) a remoção seletiva para obtenção das esferas ocas (Figura 1.3.1), podendo ser remoção por calcinação ou por meio de solventes (LOU; ARCHER; YANG, 2008). Os modelos rígidos mais usados incluem sílica (ZOU; WU; SHEN, 2008), carbono (DESHMUKH; MHLANGA; COVILLE, 2010) e látex polimérico (IMHOF, 2001); os métodos de revestimento mais utilizados são sol gel e hidrotérmicos (LIU; HU, 2020). As vantagens dessa metodologia são que os modelos rígidos possuem faixas de tamanhos restritos, simplicidade de síntese, morfologias definidas e disponibilidade de tamanhos (LOU; ARCHER; YANG, 2008).

Figura 1.3.1. Ilustração esquemática da síntese de modelagem rígida.



Fonte: Tradução WANG *et al.*, 2016.

O método de modelagem suave consiste em formar estruturas ocas a partir de surfactantes, polímeros de cadeia longa e vírus, que são geralmente moléculas anfílicas. Sob determinadas condições esses materiais agrupam-se formando aglomerados bem definidos como micelas, emulsões, vesículas que

limitam e direcionam o crescimento de estruturas hospedes. As espécies precursoras reagem no espaço confinado ou na superfície externas dos modelos moles produzindo estruturas semelhantes a bolhas ou tubos, imitando a forma original dos modelos. Esse tipo de modelagem permite como vantagem a formação de estruturas porosas, tornando viável preencher seu interior oco com espécies funcionais ou para encapsulamento (ZHANG *et al.*, 2009).

No método de sacrifício ou de automodelagem o modelo está envolvido diretamente no processo de formação da esfera oca como um reagente. Diferentemente dos métodos de modelagem rígida e suave, o modelo de sacrifício desempenha o papel de suporte e precursor da direção para a formação da estrutura oca, determinando a sua forma e tamanho. Esse método emprega duas etapas: a síntese de materiais modelo e a transformação do modelo em estrutura oca. O resultado desse método é que o modelo é consumido parcialmente ou completamente durante o processo de formação da esfera oca. A vantagem desse método é possuir baixo custo de produção e controle sobre espessura e uniformidade das estruturas (WANG *et al.*, 2016).

1.4 Estruturas cristalinas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e Fe_3O_4

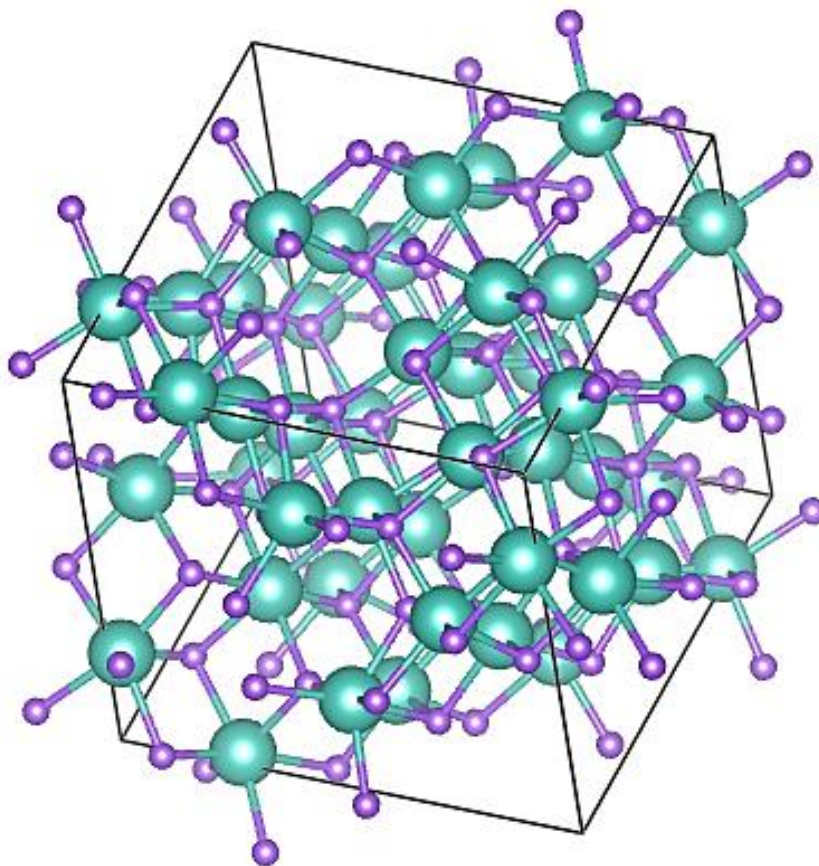
Óxidos de metais de transição tem despertado interesse devido as suas propriedades únicas, que estão relacionadas a interação do elétron, carga e orbital para produção de dispositivos spintrônicos, nanoeletrônicos, e optoeletrônicos e multifuncionais (HOU; WANG; MI, 2018).

Entre os óxidos dos metais de transição, os óxidos de ítrio e os óxidos de ferro merecem destaque devido as suas propriedades. O óxido de ítrio é uma matriz hospedeira promissora para elementos terras raras (TR) como európio, samário, érbio e gadolínio devido as suas propriedades como excelente estabilidade química e térmica, boa condutividade térmica, baixa energia de fônon (380 cm^{-1}) (UNAL; KAYA; KAZMANLI, 2019), alto ponto de fusão (2450°C), band gap (5,5 eV), ampla faixa de transparência ótica (0,2 a $8 \mu\text{m}$), baixa absorção (ultravioleta próximo à região infravermelha) (ĆIRIĆ; STOJADINOVIĆ, 2020).

Sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de corpo centrado, na qual os átomos de Y^{3+} estão situados no centro do cubo rodeado por seis íons O^{2-} que

estão nos vértices, sendo que dois dos vértices estão desocupados, indicando que as vacâncias podem estar na diagonal do cubo ou diagonal da face, (ANTIC-FIDANCEV; HÖLSÄ; LASTUSAARI, 2003) como é possível observar na Figura 1.4.1.

Figura 1.4.1. Estrutura cristalina do Y_2O_3 . (Em azul Y^{3+} e em roxo O^{2-})

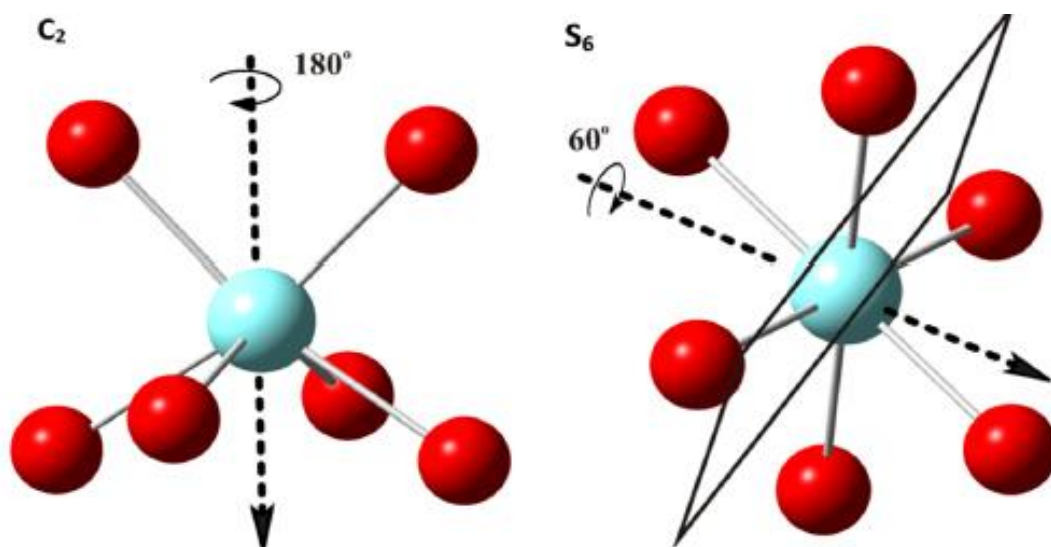


Fonte: MOMMA; IZUMI, 2011.

Devido as propriedades químicas semelhantes e a proximidade do raio iônico do Y^{3+} e dos íons terras raras, os íons Y^{3+} podem ser facilmente substituídos por íons TR^{3+} na matriz de Y_2O_3 . A baixa energia de fônon da matriz aumenta a probabilidade das transições radioativas entre os níveis de energia eletrônicas dos íons incorporados na matriz hospedeira (ĆIRIĆ; STOJADINOVIĆ, 2020).

Embora os íons de Y^{3+} sejam rodeados por 6 íons O^{2-} , há também duas vacâncias que podem estar em posições diferentes, originando as simetrias C_2 e $C_{3i}(S_6)$ (Figura 1.4.2).

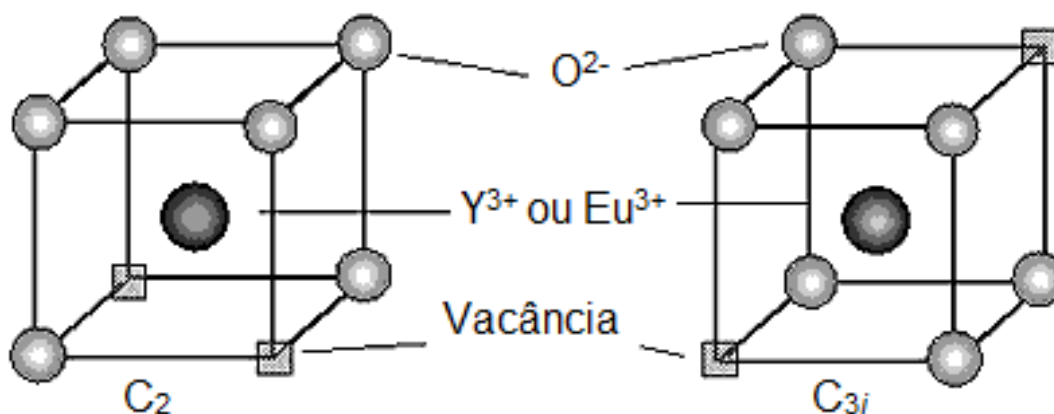
Figura 1.4.2. Simetrias C_2 e S_6 (equivalente a C_{3i}) para a matriz de Y_2O_3 . (Em azul Y^{3+} e em vermelho O^{2-}).



Fonte: DE MAYRINCK *et al.*, 2015.

A adição de Eu^{3+} na matriz de Y_2O_3 confere propriedades luminescentes para o material formado. Quando a matriz de Y_2O_3 é dopada com íons Eu^{3+} existem duas possibilidades para sua introdução no cristal (Figura 1.4.3), sendo as posições de simetria C_2 e C_{3i} . A incorporação do Eu^{3+} em sítios C_2 favorece as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Quando em maior quantidade, a incorporação do íon Eu^{3+} em sítios C_{3i} promove a diminuição da luminescência (DE MAYRINCK *et al.*, 2015; JADHAV *et al.*, 2014; SATOH *et al.*, 2005).

Figura 1.4.3. Posição do Ítrio e inserção de Európio na matriz Y_2O_3

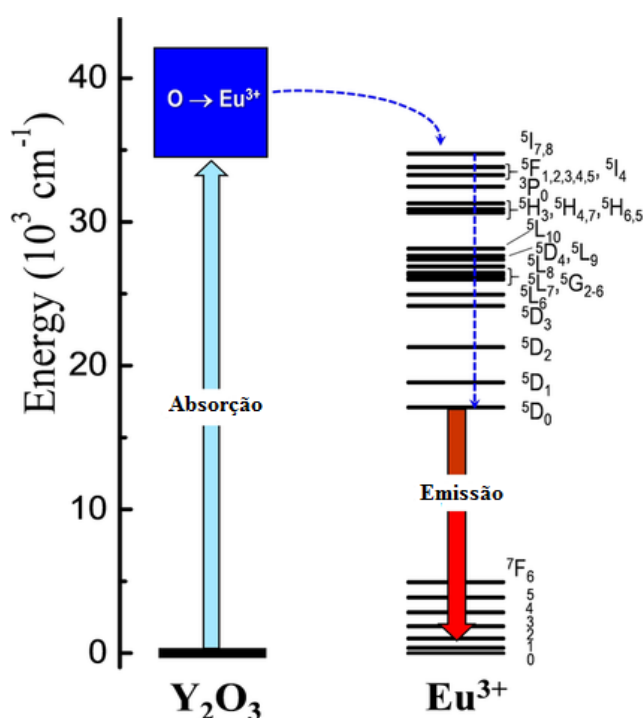


Fonte: Traduzido SATOH *et al.*, 2005.

Para ativar a luminescência do cátion Eu^{3+} na matriz de compostos inorgânicos é necessário que haja uma transferência de energia para o cátion, rompendo a simetria e favorecendo assim o aumento do poder de emissão. O fenômeno de transferência é caracterizado por uma faixa de absorção entre 350 e 405nm na região do ultravioleta. Nesse comprimento de onda, o sistema absorve a energia que é transferida da matriz para o íon Eu^{3+} e emite em 612nm (AUBOUY *et al.*, 2006).

As transições mais importantes para o espectro de fotoluminescência do íon Eu^{3+} são do estado eletrônico excitado $^5\text{D}_0$ para o estado eletrônico fundamental $^7\text{F}_J$ ($^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$ e $^7\text{F}_4$), sendo que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ geralmente apresenta o pico de maior intensidade (TU *et al.*, 2019). A Figura 1.4.4 ilustra os processos de absorção, transferência e emissão do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, apontando que a transição que possui o pico de maior intensidade é a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

Figura 1.4.4. Diagrama de energia do $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e os processos de absorção, transferência e emissão.



Fonte: Traduzido KHAN *et al.*, 2018.

A cor vermelha proveniente da emissão luminescente do íon Eu^{3+} é observada tanto para complexos de Eu^{3+} quanto para fósforos inorgânicos que

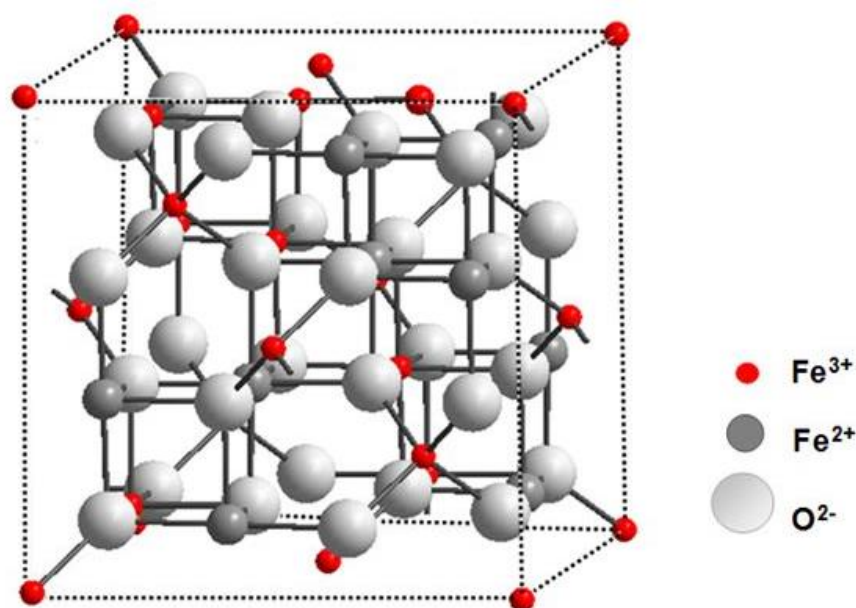
contenham Eu^{3+} como dopante ou em sua rede, como $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Ao serem comparados com os complexos de Eu^{3+} , os fósforos inorgânicos com Eu^{3+} como ativador exibem propriedades superiores como alta foto estabilidade, baixa toxicidade e faixas de emissão acentuadas, o que os tornam adequados para serem utilizados como biossensores e estudados em outras aplicações médicas (TU *et al.*, 2019).

Dessa forma, a junção dos elementos Y^{3+} e Eu^{3+} permite a formação de um luminóforo $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ que é um dos principais materiais com emissão na cor vermelha do espectro eletromagnético, possuindo diversas aplicações como fabricação de telas planas, displays de cristal líquido, telas de plasma, lâmpadas e lasers (NAZAROV *et al.*, 2003), marcadores biológicos (KASZEWSKI *et al.*, 2016), entre outros.

Os óxidos de ferro estão presentes na natureza em diferentes formas, como óxido de ferro (FeO), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e também como magnetita (Fe_3O_4) (YEW *et al.*, 2018).

Propriedades consideradas como extraordinárias fazem com que a magnetita seja um dos compostos magnéticos mais amplamente estudados (PETROV *et al.*, 2020). A magnetita é um óxido de ferro misto, sua estrutura cristalina é denominada de espinélio inverso, cujo sistema é cúbico de face centrada (NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017).

Figura 1.4.5. Estrutura espinélio inverso da magnetita (Fe_3O_4)



Fonte: NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017.

Na célula unitária de 56 átomos, 32 são íons oxigênicos e 24 são de cátions ferro. Dos 24 cátions ferro, 16 estão na forma férrica (Fe^{3+}) e 8 na forma ferrosa (Fe^{2+}). Os íons de oxigênio (O^{2-}) formam uma rede cúbica no centro da face e os cátions de ferro são alojados nas posições intersticiais, de forma que os 8 cátions Fe^{3+} estão nas posições tetraédricas e 8 cátions Fe^{3+} e 8 cátions Fe^{2+} nas posições octaédricas (PETROV *et al.*, 2020; YAN *et al.*, 2009).

As posições tetraédricas e octaédricas formam a base de sub-redes cúbicas, intercaladas com as contribuições dos momentos magnéticos desiguais e antiparalelos resultando no comportamento ferrimagnético, abaixo da *Temperatura de Currie*, que para a magnetita é de $T_C=585^\circ\text{C}$. Acima da T_C o comportamento do Fe_3O_4 torna-se paramagnético. Quando em escala nanométrica suas propriedades magnéticas são modificadas. A magnetização de saturação (M_s), remanência (M_r) e a força coercitiva (H_c) diminuem radicalmente, e, como consequência, é exibido o comportamento superparamagnético para a magnetita (NOVAL; PUENTES; CARRIAZO, 2017).

Os vários métodos de síntese da magnetita, como método de coprecipitação (HABIB *et al.*, 2019), síntese hidrotérmica (AHMADI *et al.*, 2012), sol gel (HU *et al.*, 2019), decomposição térmica (EOM *et al.*, 2016), bem como o tamanho e a morfologia das nanopartículas de magnetita possuem influência em seu comportamento magnético (YEW *et al.*, 2018).

Nanopartículas de Fe_3O_4 também são consideradas potencialmente não tóxicas a saúde humana (MOUSAVI *et al.*, 2019), possuem boa biodegradabilidade, comportamento superparamagnético (YEW *et al.*, 2018), campo de alta saturação e irreversibilidade de alta magnetização de campo (ZHANG; DONG; SUN, 2013). Em áreas médicas, os materiais magnéticos, principalmente as nanopartículas, possuem aplicações diretas. Devido ao seu tamanho elas podem entrar diretamente no corpo, sangue e tecidos, o que garante boa biocompatibilidade (SETHULAKSHMI *et al.*, 2019).

A combinação de propriedades luminescentes e magnéticas em um nanocompósito permitem que nanocompósitos multifuncionais sejam utilizados em uma gama de aplicações em sistemas biológicos, tais como, diagnóstico, terapia, medicamentos direcionados e como bioimagem (WANG *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2017).

1.5 Luminescência e magnetismo

O termo luminescência tem origem da palavra “lumen” em latim, que significa luz, sendo introduzido pela primeira vez como luminescência em 1888 por Eilhardt Wiedemann, alemão, físico e historiador da ciência. (VALEUR, 2001).

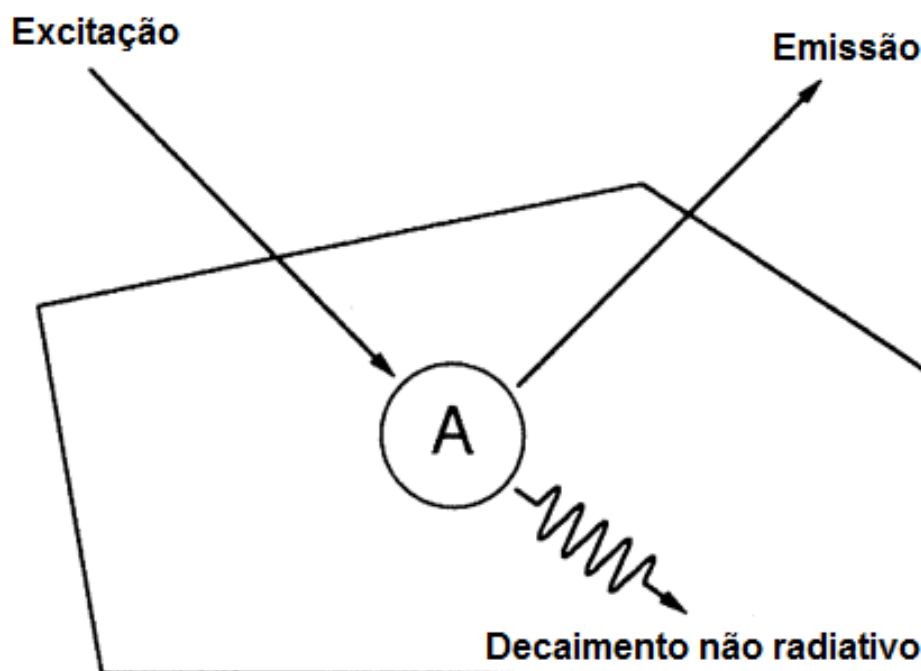
A luz pode ser gerada através de alterações vibracionais de moléculas quando aquecidas eletricamente ou pela transição dos elétrons nos átomos. Esse primeiro fenômeno é chamado de incandescência, enquanto que o último é chamado de luminescência (KALYANI; SWART; DHOBLE, 2017).

O processo de emissão luminescente é resultado das transições eletrônicas entre os estados eletrônicos do composto. O fenômeno luminescente é basicamente uma emissão espectroscópica, em que o espectro de emissão geralmente não depende da fonte de excitação para muitos compostos (DE LUCENA *et al.*, 2004).

As emissões fotoluminescentes ocorrem quando o método de excitação é proveniente da absorção de fótons. O fenômeno de fotoluminescência pode ser dividido em duas categorias, a fluorescência e a fosforescência, uma vez que ambas dependem da natureza do estado excitado, porém envolvem transições eletrônicas diferentes (SOTOMAYOR *et al.*, 2008).

Na fluorescência o decaimento radiativo de um estado excitado é da mesma multiplicidade que o estado fundamental, por isso a transição é permitida por *spin* e sua emissão é considerada rápida. Já na fosforescência o decaimento radiativo de um estado excitado é de multiplicidade diferente devido a mudança na direção do *spin* em relação ao estado fundamental, logo, é uma transição proibida por *spin*, resultando em uma emissão considerada lenta (SHRIVER; ATKINS, 2003). A Figura 1.5.1 é utilizada para ilustrar o processo de fotoluminescência de um material luminescente.

Figura 1.5.1. Mecanismo de excitação de emissão de um processo luminescente para um material hipotético. “A” é sinalizado com íon ativador.



Fonte: Adaptado BLASSE; GRABMAIER, 1994.

Na Figura 1.5.1 tem-se uma matriz hospedeira e um íon ativador como centro luminescente. A radiação de excitação é absorvida pelo íon ativador, elevando o sistema ao estado excitado e ao retornar ao estado fundamental, há emissão da radiação (decaimento radiativo). Competindo com o processo de decaimento radiativo acontece o processo de decaimento não radiativo, que é a perda de calor. Exemplos de materiais luminescentes com esse tipo de emissão são $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (rubí), sendo Eu^{3+} e Cr^{3+} os íons ativadores, e Y_2O_3 e Al_2O_3 como matrizes hospedeiras (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

Os materiais sólidos inorgânicos luminescentes também podem ser chamados de fósforos. Esses materiais consistem em uma rede hospedeira, que na maioria das vezes é dopada intencionalmente com impurezas (dopantes) ou com defeitos estruturais (vacâncias) (RONDA, 2007; DE LUCENA *et al.*, 2004). Geralmente, utiliza-se elementos terras raras (ETR) como dopantes, já que estes materiais empregam vários tipos de energia como fonte de excitação (AITASALO *et al.*, 2003).

Além do fenômeno de luminescência, outro fenômeno que merece destaque é o magnetismo. O magnetismo é o fenômeno relacionado com a possibilidade de um objeto atrair, repelir e influenciar outro objeto (MARTINS; TRINDADE, 2012). Os materiais magnéticos possuem uma importante função na tecnologia moderna, pois possuem aplicações em diversos setores (RODRÍGUEZ, 1998).

As propriedades magnéticas de um material são dependentes da forma em que seus elétrons (*spin*) estão emparelhados. Naturalmente, os materiais podem ser classificados em dois tipos, materiais que possuem o momento dipolo magnético atômico finito ($\mu_{at} \neq 0$) ou momento dipolo magnético ($\mu_{at} = 0$). Os momentos de dipolo magnéticos são originados do momento angular orbital (L) e do momento angular de *spin* (S), logo o momento angular total ($S+L$) depende da estrutura eletrônica de cada átomo. Metais de transição possuem $L=0$, logo o momento de dipolo magnético é coloquialmente chamando de *spin* do átomo. (FRANCISQUINE; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014).

A origem de seus dipolos e natureza da interação frente a um campo magnético externo determinam o comportamento de um material magnético. Quando um material magnético é posicionado na presença de um campo magnético externo (H), os momentos dipolos irão favorecer a formação de um campo magnético induzido (B) (FRANCISQUINE; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014), conforme a Equação 1.5.1.

$$B = m_0(H + M) \quad \text{(Equação 1.5.1)}$$

para a qual m_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e M é a magnetização, podendo ser definida como a densidade do momento de dipolo magnético atômico (μ_{at}) por unidade de volume (V), visto na Equação 1.5.2.

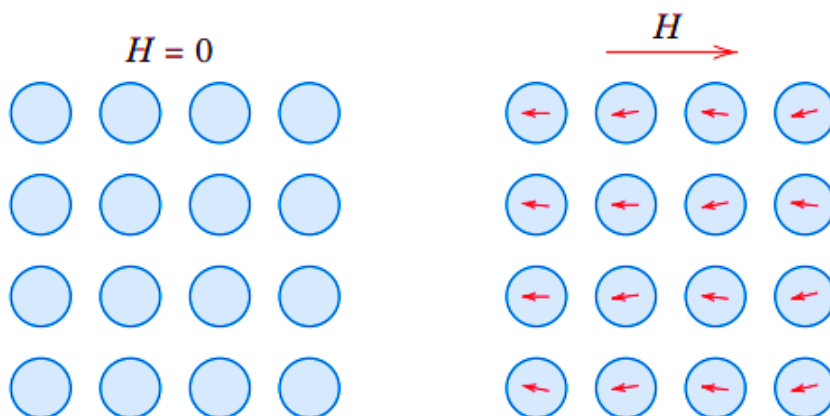
$$M = \frac{1}{V} \sum_i^N \mu_{ati} \quad \text{(Equação 1.5.2)}$$

Sendo N o número de átomos. A partir de M , define-se também a susceptibilidade magnética (χ), que é a resposta magnética de um material frente à aplicação de um campo magnético. (Equação 1.5.3)

$$M = \chi H \quad \text{(Equação 1.5.3)}$$

Materiais que possuem $\mu_{at}=0$ por muitas vezes são chamados de não magnéticos e pertencem a família dos diamagnéticos (FRANCISQUINE; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014). Um material diamagnético é assim chamado quando não possui dipolos magnéticos na ausência de um campo magnético externo, mas, após sua exposição surgem dipolos magnéticos fracos. A magnetização de um material diamagnético ocorre em direção oposta ao campo, o que resulta em uma força repulsiva fraca (MARTINS; TRINDADE, 2012), de acordo com a Figura 1.5.2.

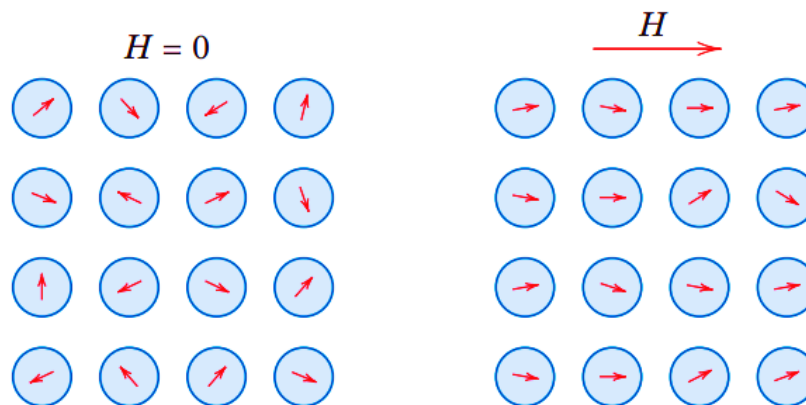
Figura 1.5.2. Configuração do dipolo atômico não exposto ao campo magnético e exposto ao campo magnético para um material diamagnético.



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2010.

Materiais que possuem $\mu_{at} \neq 0$ são magnéticos e pertencem a família dos paramagnéticos (FRANCISQUINE; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014). Em ausência de campos magnéticos externos, os materiais os dipolos magnéticos são orientados aleatoriamente, porém ao serem expostos pelo campo magnético tornam-se ordenados (Figura 1.5.3). De acordo com sua forma de ordenação, esses materiais podem ser ferromagnéticos (alinhamento paralelo), ferrimagnéticos (alinhamento antiparalelo descompensado) e antiferromagnéticos (alinhamento antiparalelo) (MARTINS; TRINDADE, 2012).

Figura 1.5.3. Configuração do dipolo atômico não exposto ao campo magnético e exposto ao campo magnético para um material paramagnético.



Fonte: CALLISTER; RETHWISCH, 2010.

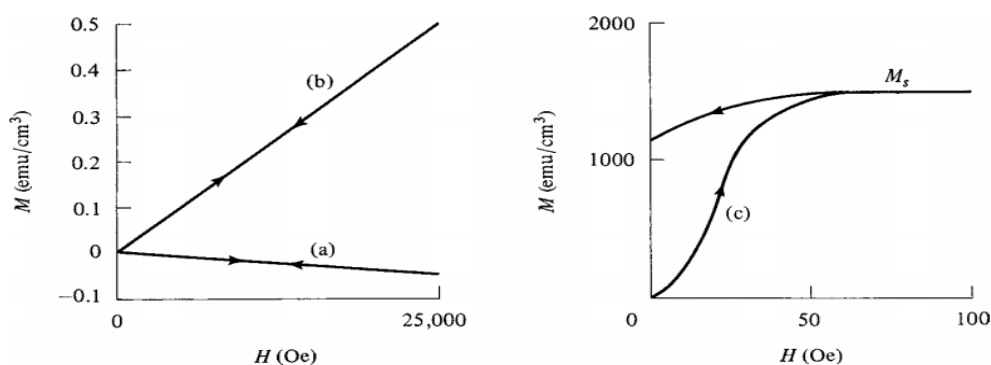
A temperatura pode influenciar no magnetismo das moléculas, uma vez que ao se elevar a temperatura há um aumento das vibrações térmicas dos átomos. Com isso, o aumento do movimento térmico dos átomos tende a tornar aleatórias as direções de qualquer momento magnético que antes estariam alinhados. É característico que o estado paramagnético está presente em materiais que possuem $\mu \neq 0$ em altas temperaturas. A *Temperatura de Curie* T_C é então a temperatura em que o estado ferromagnético ou ferrimagnético passa para paramagnético. Já a *Temperatura de Néel* (T_N) é a temperatura em que o estado antiferromagnético passa para paramagnético. Lembrando que para cada material a T_C e a T_N podem variar (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

Quaisquer materiais ferrimagnéticos ou ferromagnéticos possuem magnetização espontânea abaixo da T_C . Esses materiais possuem regiões de pequeno volume em que todos os momentos de dipolo magnéticos estão alinhados em uma única direção. Essa região passa a ser chamada de domínio. Em uma amostra policristalina cada grão pode consistir em mais do que um único domínio. Ou seja, em um material podem existir vários domínios que poderão ter orientações diferentes (CALLISTER; RETHWISCH, 2010).

A curva de magnetização ou histerese magnética, são curvas de $M \times H$, em que M é magnetização e H é o campo magnético induzido. Compostos diamagnéticos, paramagnéticos ou antiferromagnéticos possuem curvas de

magnetização lineares, pois não sustentam o magnetismo quando o campo magnético é cessado. O comportamento em materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos são parecidos e demonstram uma curva não linear. Em altos valores de H a magnetização torna-se constante (M_s) (CULLITY; GRAHAM, 2009), de acordo com a Figura 1.5.4.

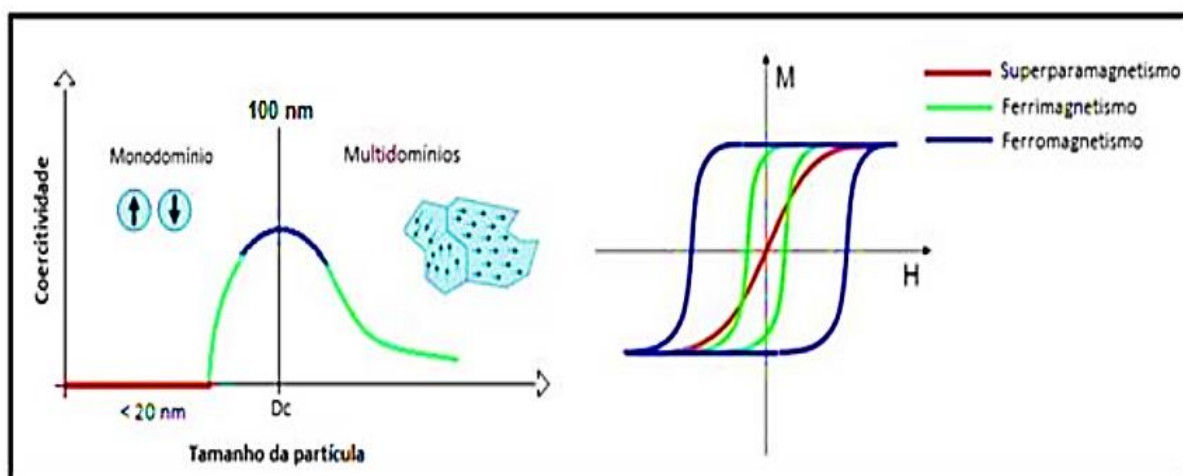
Figura 1.5.4. Curva de magnetização típica a) diamagnética b) paramagnética ou antiferromagnética e c) ferromagnética ou ferrimagnética.



Fonte: CULLITY; GRAHAM, 2009.

A curva de histerese magnética é baseada na curva de magnetização, de forma que após a saturação (M_s) uma diminuição de H para 0 não reduz M a 0. A magnetização aparece após um H ser induzido, modificando e eventualmente eliminando as microestruturas de domínios ferromagnéticos em direções diferentes até chegar a saturação (M_s). Quando o campo H é restaurado a zero a magnetização que permanece é chamada de remanência (M_r) e a coercividade (H_c) é o campo reverso necessário para reduzir a magnetização a zero, originando uma curva fechada (COEY, 2010). A curva de histerese pode ser observada na Figura 1.5.5.

Figura 1.5.5. Relação dos domínios e tamanho de partícula com a curva de histerese em materiais magnéticos.



Fonte: SILVA, 2017.

1.6 Efeito da “nanociência”

Nas últimas décadas, com o progresso da tecnologia moderna, os cientistas descobriram que as propriedades dos materiais podem ser ajustadas de acordo com a redução do seu tamanho ao invés de alterar sua composição química. Em síntese, a escala nano pode influenciar notavelmente o desempenho dos materiais (ZHAO; JIANG, 2009). O desenvolvimento de materiais em escala nano abre novas possibilidades de tamanho e morfologias controladas, além de explorar propriedades físicas e químicas dos materiais (JIA *et al.*, 2009).

Considera-se um nanomaterial, um material cujo tamanho pertença a escala de 1-100nm. Quando as dimensões de um material são menores que 100nm, podem ocorrer alterações drásticas em suas propriedades e, portanto, esses materiais podem fornecer um desempenho específico ou novas propriedades além das alterações relacionadas a sua estrutura e tamanho (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2019).

Os nanomateriais podem apresentar três dimensões (nanopartículas, nanocompósitos), duas dimensões (filmes nanométricos), uma dimensão

(nanofios) e nenhuma dimensão ou zero dimensão (quantum dots, nanopós) (ZHANG, 2018). Podem existir em formas únicas, fundidas, agregadas ou aglomeradas com formas esféricas, tubulares e irregulares (HONG, 2019).

As propriedades mais desejáveis podem ser obtidas com base no domínio da restrição de tamanho, distribuição e morfologia, fenômenos interfaciais e efeitos quânticos. Portanto, os materiais nanoestruturados podem ser desenvolvidos para criar novas propriedades e proporcionar um desempenho aprimorado (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2019).

Em nanomateriais, quanto menor o tamanho da partícula maior a relação área/superfície, aumentando a reatividade química (HONG, 2019). Ainda com base no tamanho, é sabido que a diminuição do tamanho da partícula faz com que haja mais área específica, em contrapartida, quanto menor o tamanho das partículas mais elas tendem a se agregar, diminuindo sua interface, o que resulta em uma queda na atividade (ZHAO; JIANG, 2009).

Portanto, as propriedades dos nanomateriais agregam valor ao estudo de estruturas ocas, visto que, por causa de sua espessura, e dependendo da sua composição elas podem ser utilizadas em aplicações como materiais cerâmicos, nanocompósitos, sistemas eletroquímicos, armazenamento de hidrogênio, aplicações químicas e biológicas, eletrônicos (RAO; MÜLLER, CHEETHAM, 2006).

1.7 Potencial aplicação do $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$

Compósitos núcleo-casca $Fe_3O_4@Y_2O_3:Eu^{3+}$ utilizando Fe_3O_4 como núcleo e $Y_2O_3:Eu^{3+}$ como casca foram produzidas em vários estudos (MA *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2011; GOWD *et al.*, 2013). Os pesquisadores Ma *et al.* (2009) promoveram a biofuncionalização do composto $Fe_3O_4@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e testes de separação celular. Os resultados obtidos sugeriram aplicações biomédicas como separação celular, direcionamento e bioimagem.

Os estudiosos Wang *et al.* (2011) relataram em seu trabalho a influência da luz ultravioleta nos comportamentos óticos e magnéticos. Embora seu trabalho não tenha feito testes para sua aplicação, sugere-se as mesmas

aplicações que Ma *et al.* (2009). Dois anos depois, Gowd *et al.* (2013) estudaram características estruturais. Nesse trabalho, não há análises para possíveis aplicações, mas, sugere-se o campo de aplicações biomédicas.

Tong *et al.* (2014) produziram compósitos ocos, utilizando Fe_3O_4 e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Foi obtido o compósito oco mesoporoso $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{HM-SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e o sólido $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. As aplicações potenciais são em campos biomédicos e fotocatalise magnética. No ano seguinte, Tong *et al.* (2015) obtiveram $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ com duplas cascas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e núcleo de Fe_3O_4 com aplicações em campos biológicos.

Embora todos os trabalhos citados acima possuam $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ como material luminescente e Fe_3O_4 como material magnético, suas estruturas finais são diferentes da estrutura proposta nesse estudo, porém com o mesmo campo de aplicação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir nanocompósitos ocos de $Y_{2-x}Eu_xO_3@Fe_3O_4$ que possuam propriedades luminescentes e magnéticas simultaneamente.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar esferas de carbono sob condições hidrotérmicas;
- Sintetizar esferas ocas de Y_2O_3 dopadas com íons terras-raras ($Y_2O_3:Eu^{3+}$) utilizando esferas de carbono como suporte e recobrir com Fe_3O_4 ;
- Caracterizar as amostras de $Y_{2-x}Eu_xO_3@Fe_3O_4$ por difração de raios X (DRX);
- Caracterizar as amostras de $Y_{2-x}Eu_xO_3@Fe_3O_4$ por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG);
- Avaliar as propriedades magnéticas e luminescentes do $Y_{2-x}Eu_xO_3@Fe_3O_4$;

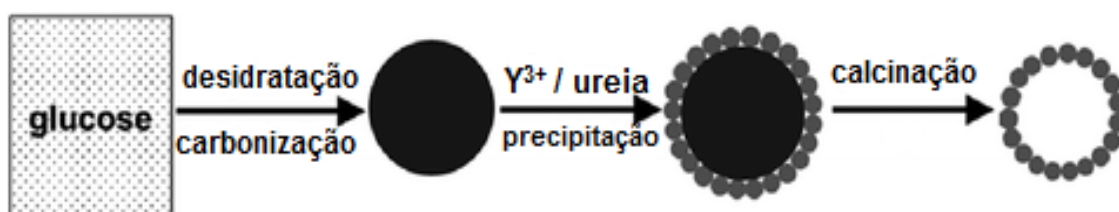
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Método de modelagem rígida

O método de modelagem rígida foi escolhido neste trabalho devido a sua fácil execução, com a utilização de poucos reagentes e sem uso de solventes, sendo considerado um método verde. Além disso, esse método fornece a possibilidade de controle de tamanho, uniformidade das partículas e a morfologia, sendo ideal para o desenvolvimento desse trabalho.

Aliado ao modelo rígido (esferas de carbono), a síntese de precipitação utilizando a ureia como agente precipitante permite a precipitação do luminóforo $Y_2O_3:Eu^{3+}$ recobrindo as esferas de carbono, formando um precursor com estrutura núcleo-casca (Figura 3.1.1). A utilização da ureia é de suma importância na formação do invólucro que recobre as esferas de carbono, pois permite maior uniformidade nas partículas devido à precipitação homogênea (JIA *et al.*, 2009).

Figura 3.1.1. Esquema ilustrativo do processo de obtenção das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$.



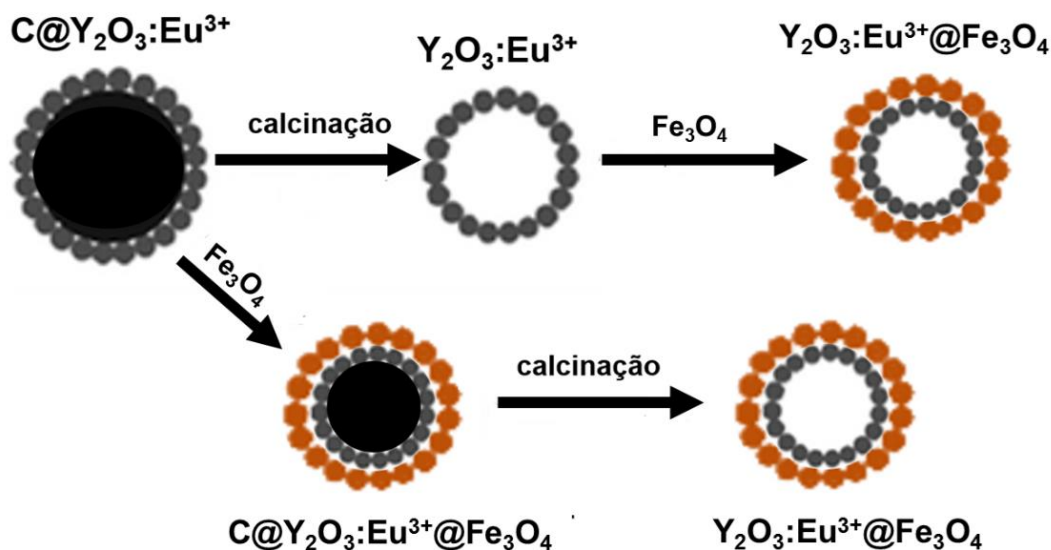
Fonte: Traduzido JIA *et al.*, 2009.

O processo de formação de uma segunda casca (Figura 3.1.2) utilizando o material magnético Fe_3O_4 será produzido de dois modos distintos: (i) precipitação sobre esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e (ii) precipitação sobre esferas núcleo-casca de $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Os cloretos férrico e ferroso quando solubilizados em água formam uma mistura de cátions que ao serem submetidos ao gotejamento de hidróxido promovem sua precipitação, formando Fe_3O_4 por cima dos materiais. Ressalta-se que o material Fe_3O_4 não necessita de tratamento térmico. A etapa de

tratamento térmico é aplicada somente para remoção do modelo rígido de esferas de carbono.

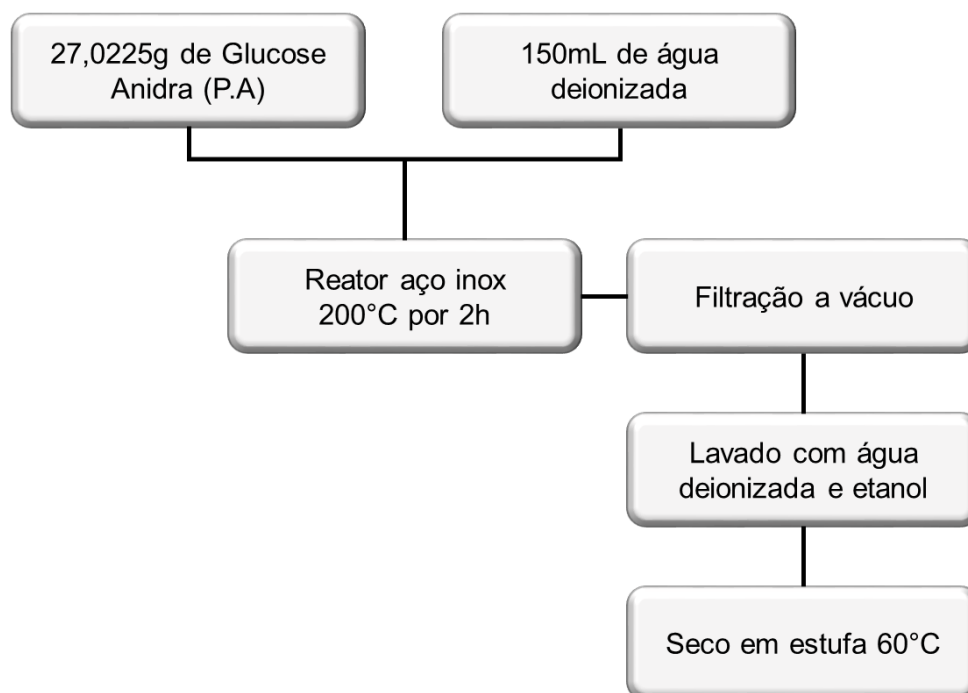
Figura 3.1.2. Ilustração esquemática da obtenção das esferas ocas de dupla casca $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$.



3.2 Síntese das esferas de carbono (C)

Para a síntese das esferas de carbono foi utilizado o método hidrotérmico. Uma solução aquosa de glucose 1mol/L foi preparada através da dissolução da glucose em água deionizada e transferida para um reator inox, com a programação de temperatura 200°C por 2 horas. Nessas condições, em temperaturas determinadas e pressões autogeradas, ocorre a carbonização do material, sendo a reação exotérmica e espontânea. O material formado foi filtrado a vácuo, lavado inicialmente com água deionizada, depois com etanol e seco em estufa a 60°C. A Figura 3.2.1 apresenta o fluxograma do processo de síntese.

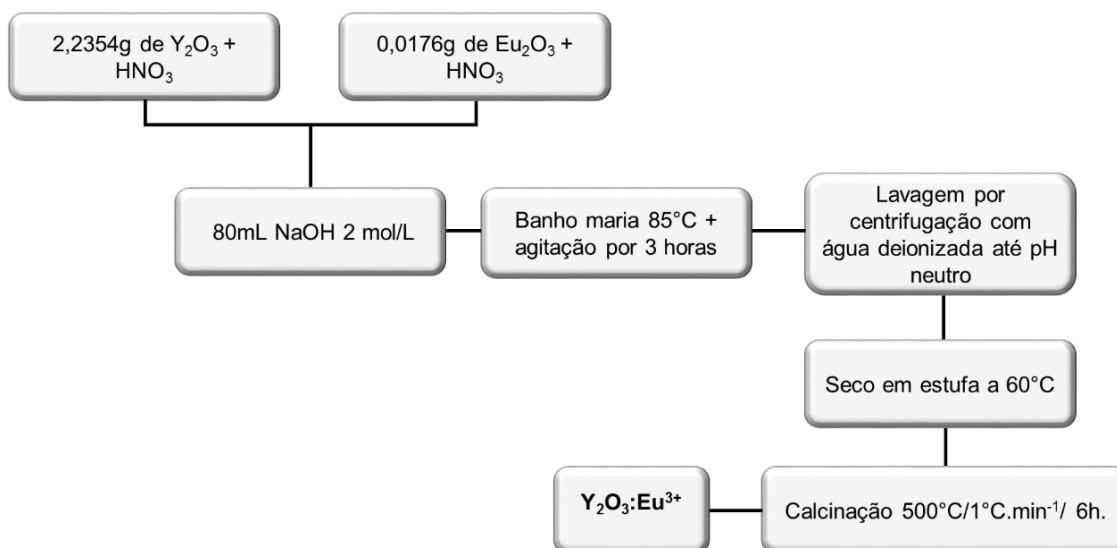
Figura 3.2.1 – Fluxograma do processo de síntese para obtenção das esferas de carbono (C).



3.3 Síntese do $Y_2O_3:Eu^{3+}$

Os óxidos de ítrio e európio foram dissolvidos em HNO_3 65%, formando os respectivos nitratos. O nitrato de európio foi incorporado ao nitrato de ítrio na proporção de 1:99 seguido de adição de NaOH para precipitação do nitrato formado. Após a precipitação, o material foi deixado em banho maria a 85°C e em agitação por 3 horas. Posteriormente, o material foi coletado via centrifugação e lavagem com água deionizada até atingir pH neutro e colocado em estufa a 60°C para secagem do material. Após a secagem, o material foi submetido ao tratamento térmico em forno tubular com atmosfera N_2 com temperatura de 500°C com taxa de aquecimento de 1°C por minuto, por 6 horas, obtendo o material $Y_2O_3:Eu^{3+}$. O fluxograma da síntese se está na Figura 3.3.1.

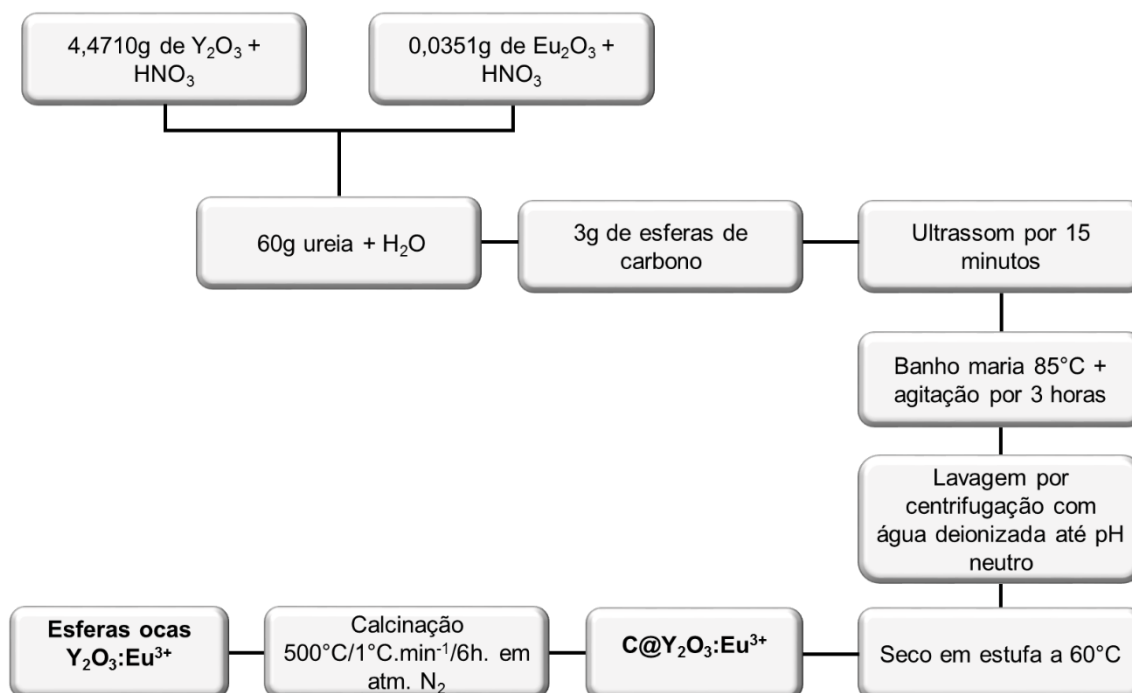
Figura 3.3.1. Fluxograma do processo de síntese para obtenção do $Y_2O_3:Eu^{3+}$.



3.4 Síntese do $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$

O processo de revestimento das esferas de C com $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (Figura 3.4.1) deu-se inicialmente com a transformação dos óxidos de ítrio e európio em seus respectivos nitratos, pela adição pequenas porções de HNO_3 separadamente, uma vez que os nitratos são solúveis em água. Em seguida, adicionou-se o nitrato de európio ao béquer com nitrato de ítrio, para a dopagem do material. Sob agitação, foi adicionado água deionizada e uréia; após a completa dissolução da uréia foram adicionadas as esferas de carbono. A mistura resultante foi colocada em banho ultrassom por 15 minutos para maior dispersão do material, seguidos de agitação em banho maria por 3 horas com temperatura de 85°C. As esferas de carbono recobertas com $Y_2O_3:Eu^{3+}$ foram coletadas via centrifugação e lavagem com água deionizada até atingir pH neutro e secas em estufa a 60°C. Para a obtenção das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ o material foi submetido ao tratamento térmico em forno tubular com fluxo de N_2 na temperatura de 500°C com taxa de aquecimento de 1°C por minuto por 6 horas.

Figura 3.4.1. Fluxograma do processo de síntese para obtenção das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas de $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$.



3.5 Síntese do $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$

O recobrimento das esferas núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ com 10% de Fe_3O_4 (Figura 3.5.2 e Figura 3.5.3) foi feita com a dissolução dos cloretos de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ e $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ em água deionizada. Em seguida, a solução de $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ foi adicionada a solução de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e, posteriormente, foi adicionado o $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$. Após a homogeneização da mistura foi gotejado NaOH em excesso sobre agitação vigorosa para a precipitação da magnetita sob as esferas núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$. A solução resultante foi deixada em repouso por 24 horas, depois lavado por precipitação magnética até atingir pH 7 e seco em estufa a $60^\circ C$. O material obtido $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, foi submetido ao tratamento térmico em forno tubular com fluxo de N_2 na temperatura de $500^\circ C$ com rampa de aquecimento de $1^\circ C$ por minuto por 6 horas, para obtenção do material oco $Fe_3O_4@Y_2O_3:Eu^{3+}$.

O mesmo procedimento foi feito com as esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e sem as esferas, produzindo somente Fe_3O_4 (Figura 3.5.1).

A equação balanceada para obtenção da magnetita é dada abaixo:



Figura 3.5.1. Fluxograma da síntese de Fe_3O_4 .

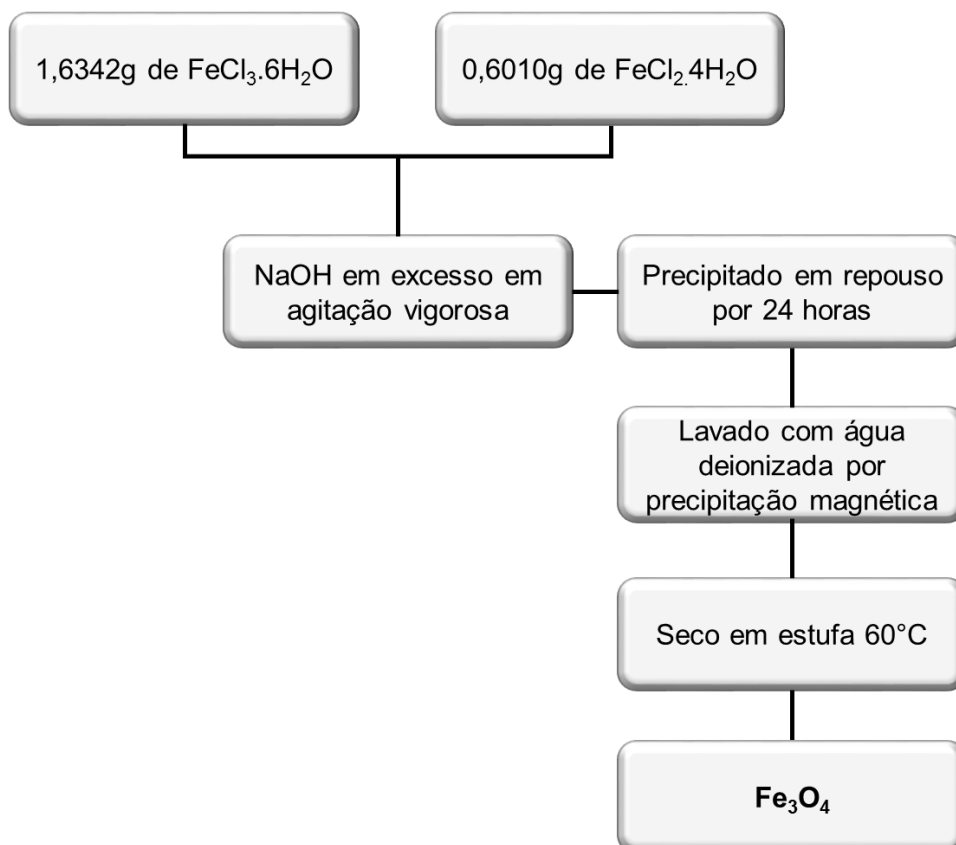


Figura 3.5.2. Fluxograma da síntese de recobrimento esferas núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ com 10% de Fe_3O_4 .

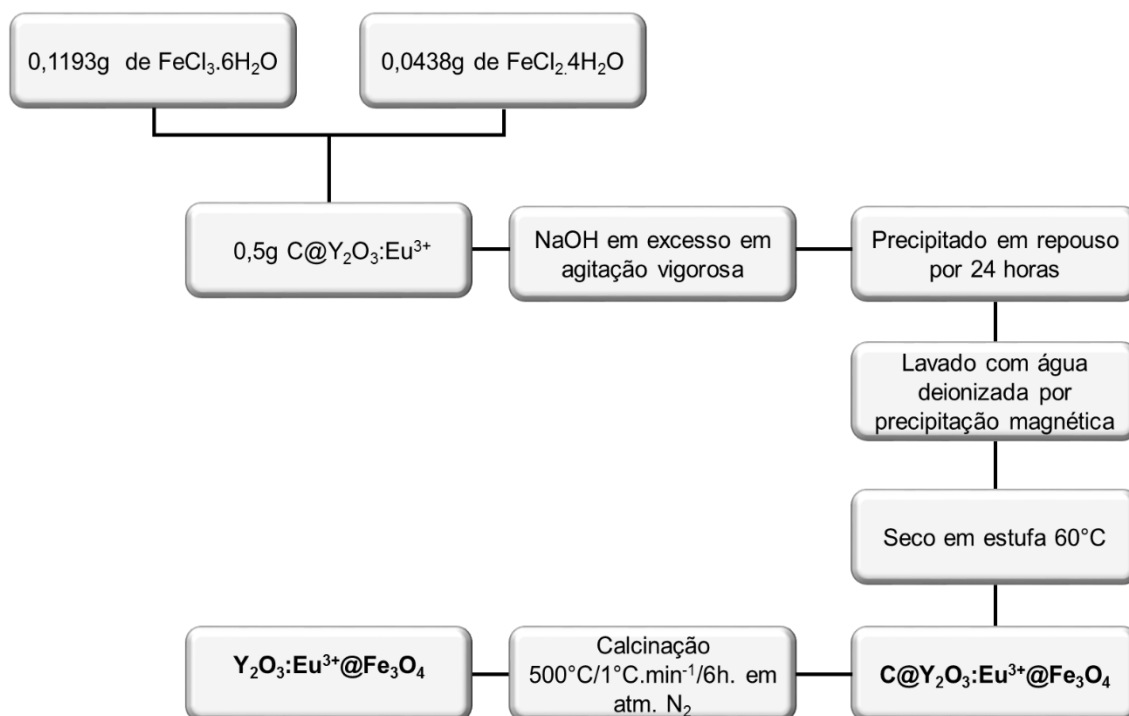
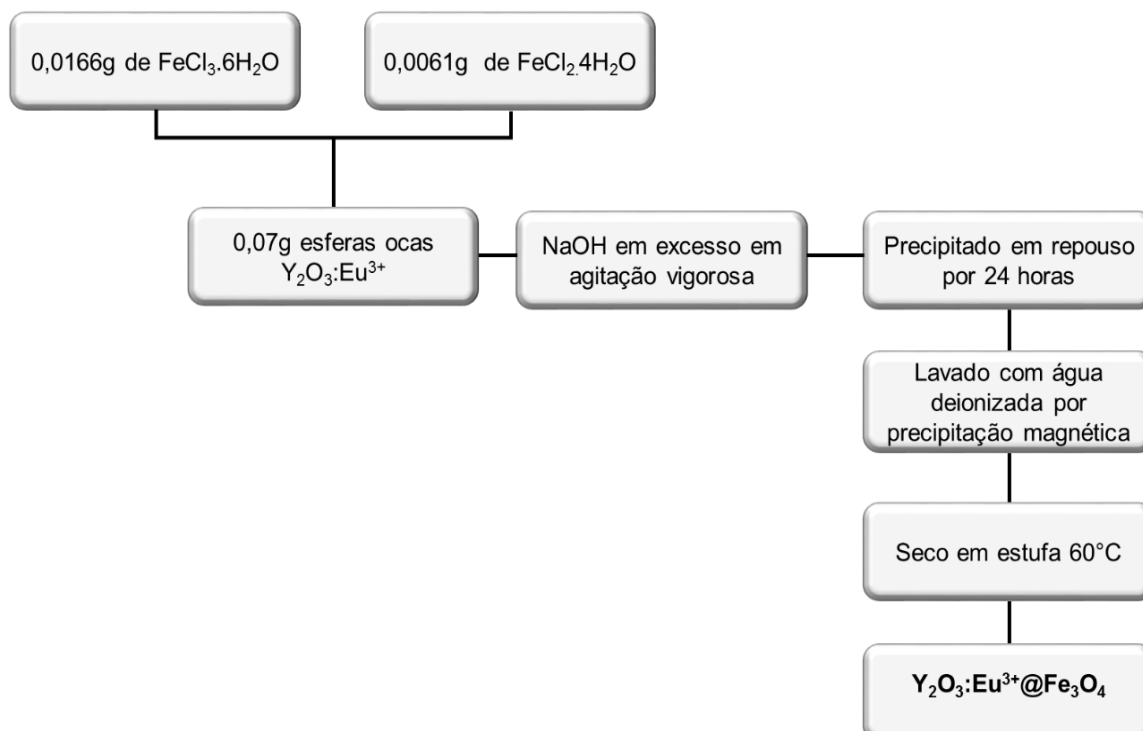


Figura 3.5.3. Fluxograma da síntese de recobrimento das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ com 10% de Fe_3O_4 .



3.6 Difração de raios X (DRX)

Os materiais sintetizados foram caracterizados via difração de raios X para averiguar presença de fases cristalinas e tamanho médio de cristalito. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Caracterização de raios X da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre (1,5418Å), variando os ângulos de 2θ de 10° a 70° . Também foram feitas análises de difração de raios X no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelo difratômetro Rigaku, modelo D-max 2500, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre (1,5418Å), variando os ângulos de 2θ de 10° a 70° . Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pelo método computacional, com base na ficha cristalográfica ICDD n° 01.076.8044 para Y_2O_3 , ICDD n° 01.075.0449 para Fe_3O_4 e ICDD n° 01.076.8398 e ICDD n° 01.076.8398 para Fe_2O_3 .

O difratograma é obtido através de uma série de picos conhecidos como padrão de difração de um material. Para cada material, existe um padrão de difração diferente. O padrão de difração está relacionado com os planos cristalinos do material. Quando o feixe de raios X é incidido sobre a amostra em ângulos variáveis permite que haja a construção de um gráfico do ângulo e a onda incidente e onda espalhada X a intensidade do pico gerado em consequência das interferências construtivas das ondas espalhadas.

As interferências construtivas resultam em um conjunto de linhas/picos de difração que podem ser relacionados ao espaçamento entre os planos do retículo cristalino e à intensidade da reflexão, em um ângulo de difração igual ao de incidência, permitindo assim caracterizar a fase. Mas, para que o material difrate, é necessário que a lei de Bragg, Equação 3.6.1, seja satisfeita:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{(Equação 3.6.1)}$$

Em que d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência do raio X, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Através da difração de raios X também é possível obter parâmetros como tamanho médio de cristalito, que pode ser dado pela equação de Scherrer (Equação 3.6.2):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{(Equação 3.6.2)}$$

Onde, D é o tamanho médio de cristalito, K é uma constante que depende da morfologia do material, sendo 0,9 para morfologias esféricas e 1,0 para demais morfologias, λ é o comprimento de onda do feixe da radiação (1,5418Å), θ é o ângulo de difração no determinado pico e β é a largura meio altura do pico de maior intensidade (FWHM). Esse último é normalizado pela diferença entre FWHM da amostra e FWHM do padrão de silício, submetido as mesmas condições de análise do equipamento. A Equação 3.6.3 representa a normalização de β :

$$\beta = \sqrt{FWHM_{amostra}^2 - FWHM_{padrão}^2} \quad \text{(Equação 3.6.3)}$$

3.7 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV-FEG)

As micrografias foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão por campo (MEV-FEG), modelo Zeiss Supra 35, em diferentes ampliações, no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Centro de Desenvolvimento de Materiais funcionais (CDMF) na Universidade Federal de São Carlos.

3.8 Emissão Fotoluminescente

As análises de emissão fotoluminescente foram feitas no Laboratório de Fotoquímica e Ciência dos Materiais (LAFOT-CM) da Universidade Federal de Uberlândia. As medidas de espectroscopia de emissão estacionária foram

realizadas em um espectrofluorímetro Horiba modelo Fluoromax-4 em temperatura ambiente. As emissões foram realizadas em um único comprimento de onda de excitação, sendo este de 254nm. Todas as medidas foram realizadas em conjunto com medidas de um branco utilizando as mesmas condições experimentais.

Devido a quantidade de material obtido, foi utilizado KBr como matriz de ancoragem para produção das pastilhas sólidas para as análises de emissão fotoluminescente na proporção de 99% de Kbr e 1% do material.

3.9 Magnetização

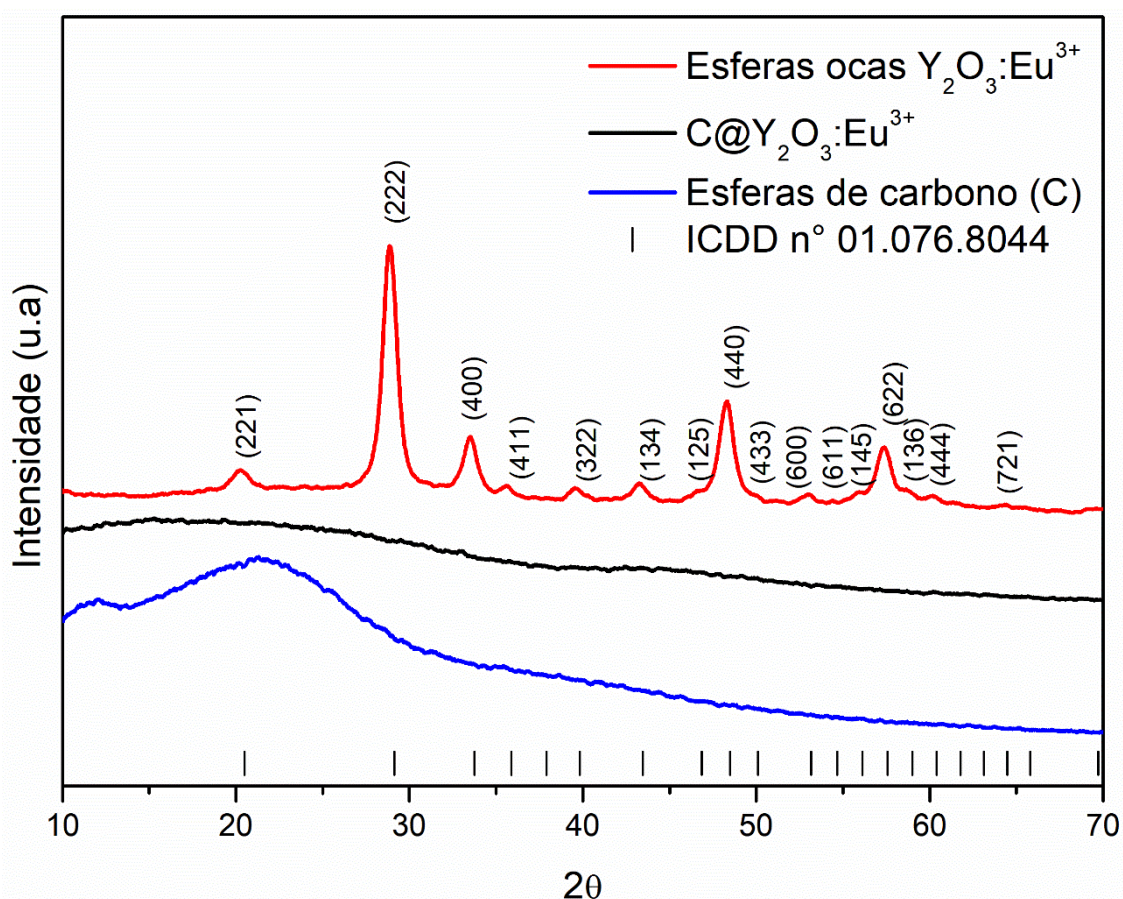
As análises de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), marca ADE Magnetics, modelo EV-9, utilizando um porta amostra de vidro, obtendo curvas de histerese pela aplicação do campo magnético de 2 T em temperatura ambiente no Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte (LMM) da Universidade Federal de Goiás – Campus Samambaia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de raios X

As esferas de carbono, $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ foram submetidos a análise de difração de raios X para averiguação da cristalinidade do material (Figura 4.1.1). É possível notar no difratograma que não há nenhum pico para as esferas de carbono, podendo ser consideradas amorfas. Com o recobrimento das esferas de carbono com o $Y_2O_3:Eu^{3+}$, observa-se que o material continua amorfo. Quando o material $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ foi submetido ao tratamento térmico à $500^\circ C$, ocorreu a eliminação do carbono e a formação da fase cristalina do $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Figura 4.1.1. Difratograma dos materiais: esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinado a $500^\circ C/6h$, $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas de carbono.



Os picos de difração foram comparados com a ficha cristalográfica ICDD n° 01.076.8044 do Y_2O_3 . Conforme os estudos de Packiyaraj e Thangadurai

(2014), concentrações com até 5% de íons európio são incorporados na rede hospedeira do Y_2O_3 sem provocar alterações drásticas na mesma. Acima de cada pico de difração é encontrado o plano cristalino referente à difração observada, em acordo com à estrutura cúbica de corpo centrado, com grupo espacial Ia-3.

No trabalho de Jia *et al.* (2009) foram produzidas esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ com temperaturas de calcinação de 700°C e 800°C. No presente trabalho, a estrutura cristalina foi conseguida com tratamento térmico a 500°C. Com isso, é possível perceber que temperaturas mais brandas de calcinação, como 500°C podem ser suficientes para obtenção do material cristalino e oco. A temperatura de 500°C torna-se atrativa devido a formação de fase do Y_2O_3 e devido a *Temperatura de Curie* para a magnetita, que é de 585°C, o que será discutido posteriormente.

Foi calculado o tamanho médio de cristalito do material $Y_2O_3:Eu^{3+}$ conforme a equação de Scherrer, obtendo o tamanho médio de 8,9nm. No trabalho de Jia *et al.* (2009) os tamanhos médios de cristalito das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ foram 16,7nm para o tratamento térmico de 700°C e 19nm para o tratamento térmico de 800°C. O tratamento térmico possui influência no tamanho de cristalito, pois ao elevar-se a temperatura as partículas tendem a aglomerar-se formando cristalitos maiores.

Após o recobrimento com magnetita obtém-se os materiais:

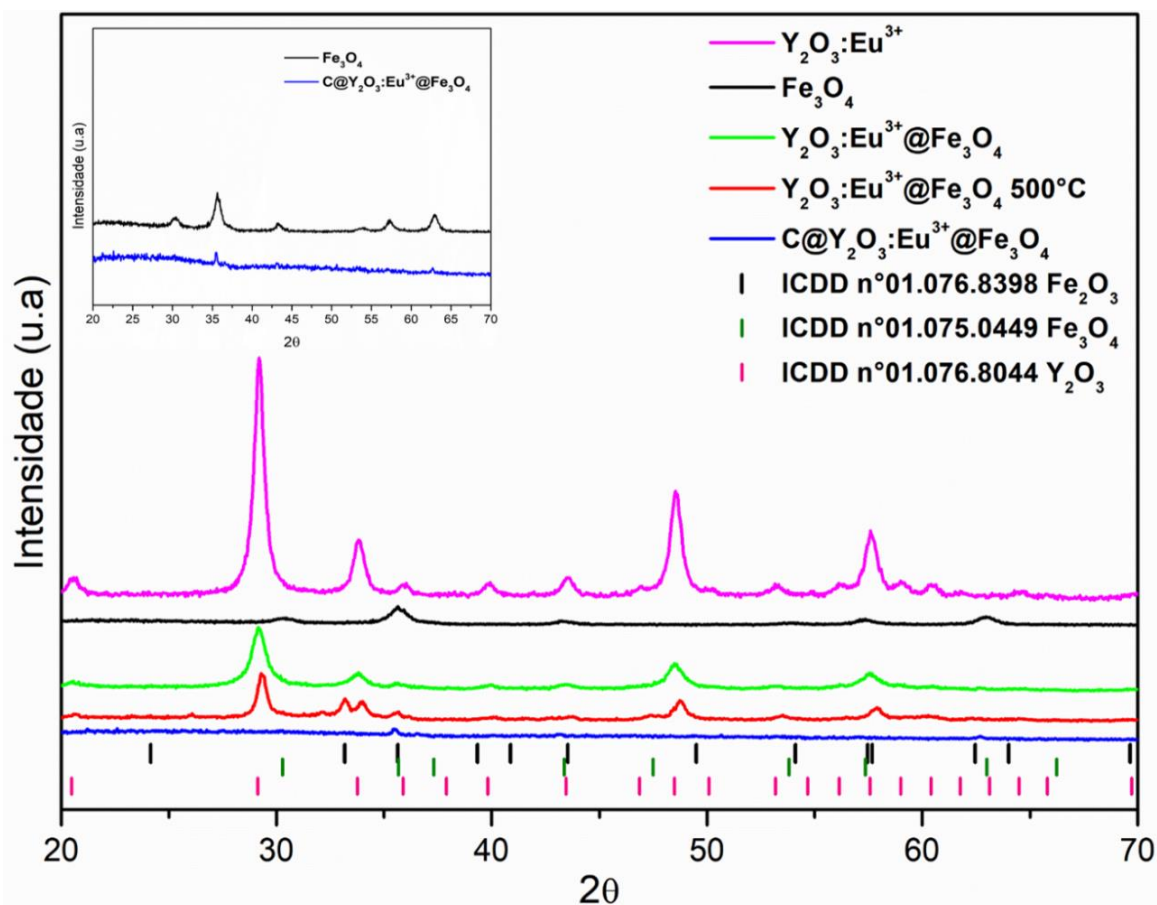
Tabela 4.1.1 – Nomenclatura dos materiais obtidos

Material de partida	Material final
C@ $Y_2O_3:Eu^{3+}$	C@ $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C
Esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$

Através do difratograma (Figura 4.1.1) é possível ver que o material C@ $Y_2O_3:Eu^{3+}$ é amorfo em temperatura ambiente. Quando recoberto com Fe_3O_4 apresenta um pico em 35,5°, pico esse referente ao plano (311) da magnetita, uma vez que na temperatura ambiente não há formação de fase do Y_2O_3 (Figura 4.1.2). Esse material ao ser calcinado a 500°C ($Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C) apresenta picos referentes à fase Y_2O_3 , porém esses picos sobrepõem-se aos

picos referentes aos planos da fase da magnetita. Além disso, é possível observar que o material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C possui um pico em $33,1^\circ$ (2θ) que é o pico de maior intensidade da hematita (Fe_2O_3), correspondente ao plano cristalino (104). Embora a *Temperatura de Curie* para a magnetita seja $585^\circ C$, Diniz *et al* (2015) indica que temperaturas acima de $300^\circ C$ já são suficientes para apresentar a fase da hematita. Outra característica da fase hematita é a coloração alaranjada-avermelhada que o composto $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C apresenta, diferentemente da coloração cinza do material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$.

Figura 4.1.2. Difratoograma dos materiais: $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinado a $500^\circ C/6h$, Fe_3O_4 , $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ calcinado a $500^\circ C/6h$ e $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$.



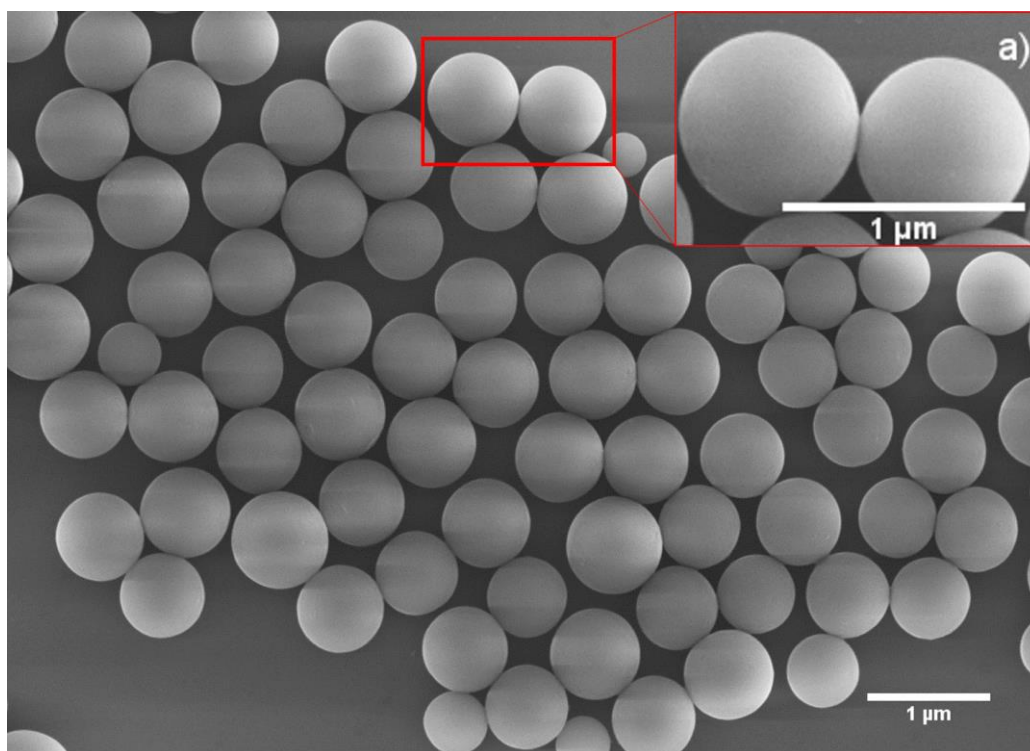
Um comportamento similar é observado para o material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ que já havia sido previamente calcinado e depois recoberto com magnetita. Ele apresenta picos referentes ao Y_2O_3 e, como já mencionado, os picos de Y_2O_3 sobrepõem se aos picos de Fe_3O_4 , pois é o material majoritário

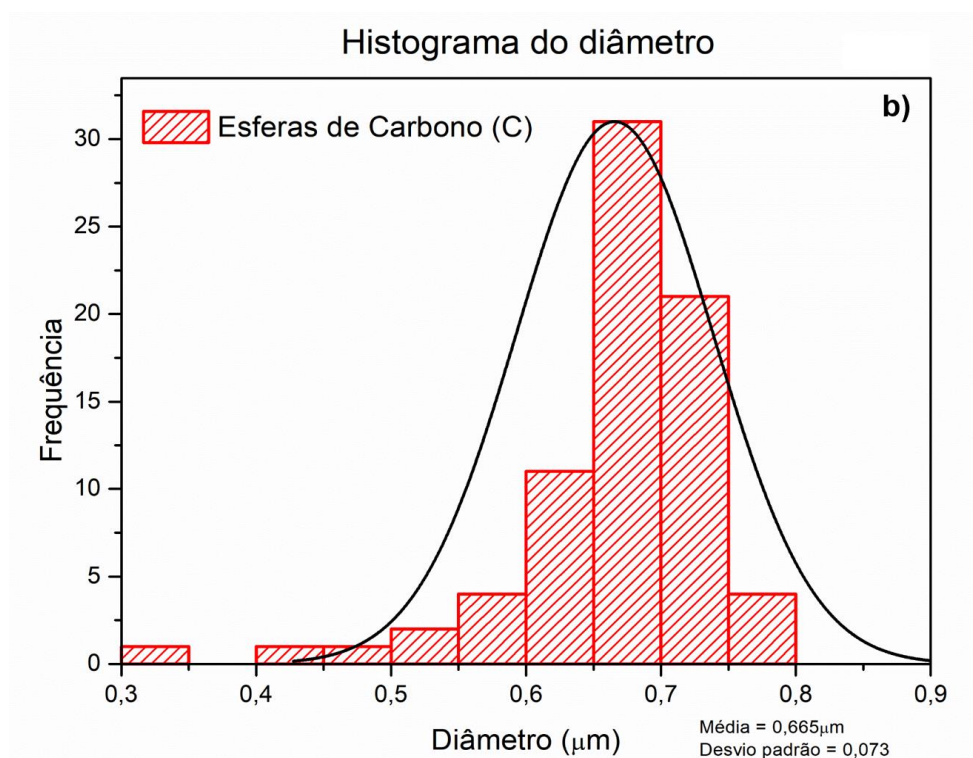
em estudo. O tamanho médio de cristalito foi calculado apenas para o material Fe_3O_4 , sendo de 8,6nm.

4.2 Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia obtida pelo modelo rígido utilizado. A micrografia apresentada na Figura 4.2.1 ilustra as esferas de carbono obtidas por síntese hidrotérmica. É possível ver na micrografia que as esferas possuem uniformidade, são regulares e apresentam superfícies lisas com tamanhos médios de 665nm.

Figura 4.2.1. a) Micrografia das esferas de carbono obtidas por síntese hidrotérmica e inset das esferas de carbono. b) histograma do diâmetro das esferas de carbono.

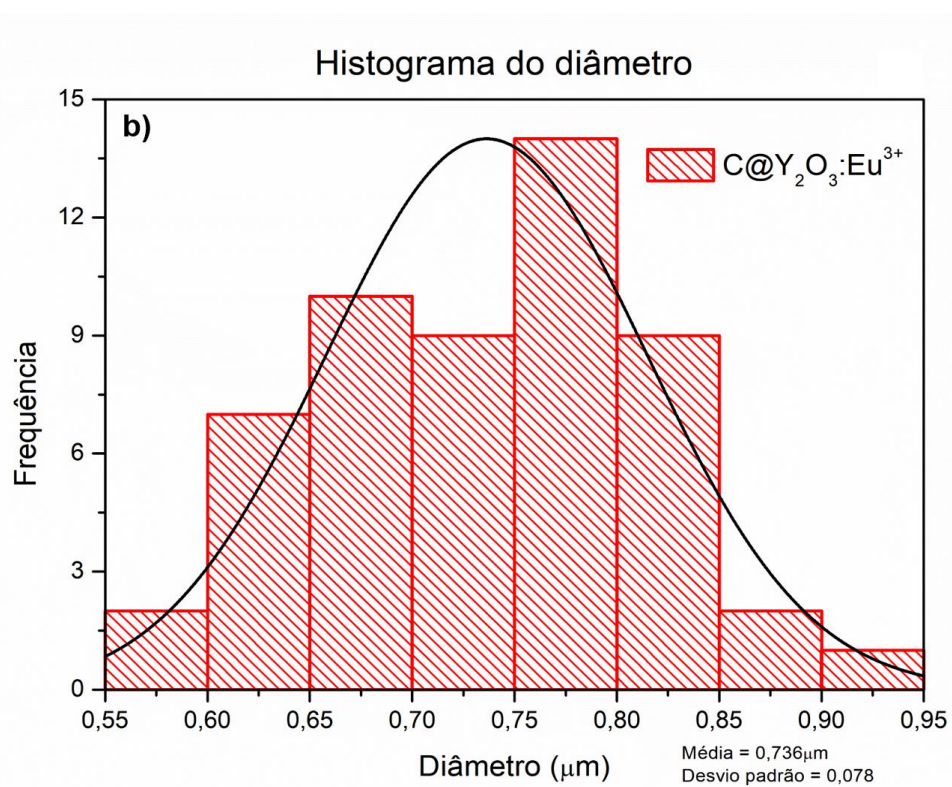
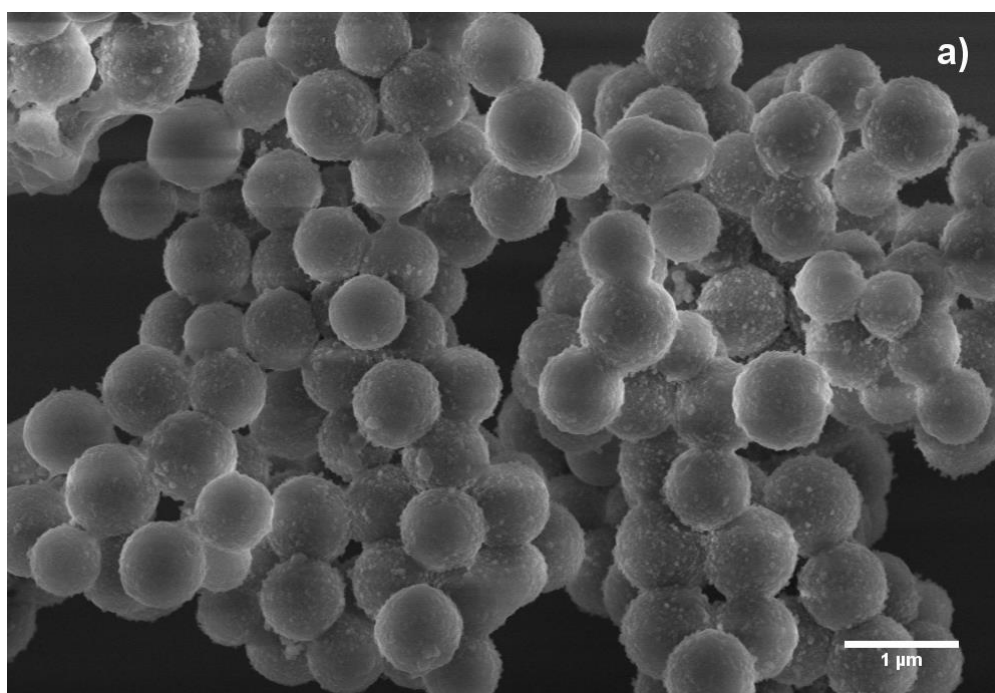




Quando revestidas com $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ as esferas $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ possuem superfícies irregulares, indicando que houve o recobrimento (Figura 4.2.2 e Figura 4.2.3). Observa-se que a formação da superfície do involucro é irregular, essa formação dá-se pela aglomeração das partículas nanométricas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, formando um filme rugoso sob as esferas de carbono. Também houve o aumento de 10,62% das esferas após recobertas com $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

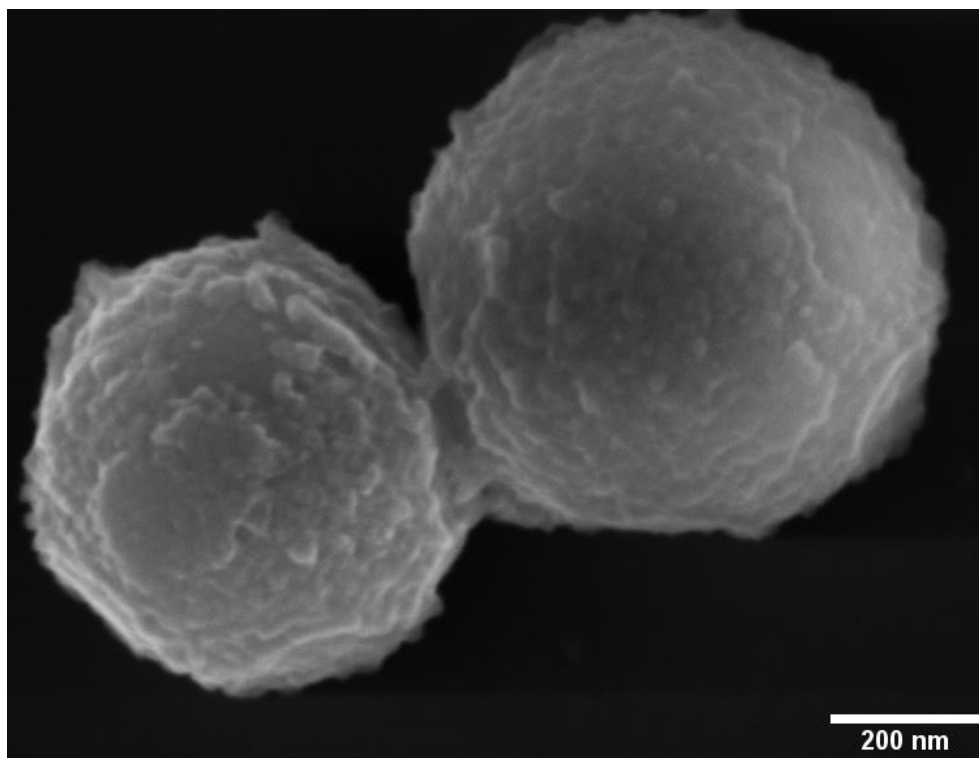
O uso da ureia para precipitação permite que haja maior controle da nucleação e crescimento, permitindo um involucro mais estável. O tamanho das esferas de $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ também aumenta, devido à camada $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ recobrindo o núcleo, podendo ser confirmado pelo histograma (Figura 4.2.2), indicando tamanhos médios de 736nm.

Figura 4.2.2. a) Micrografia das esferas núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ b) Histograma do diâmetro das esferas $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$.



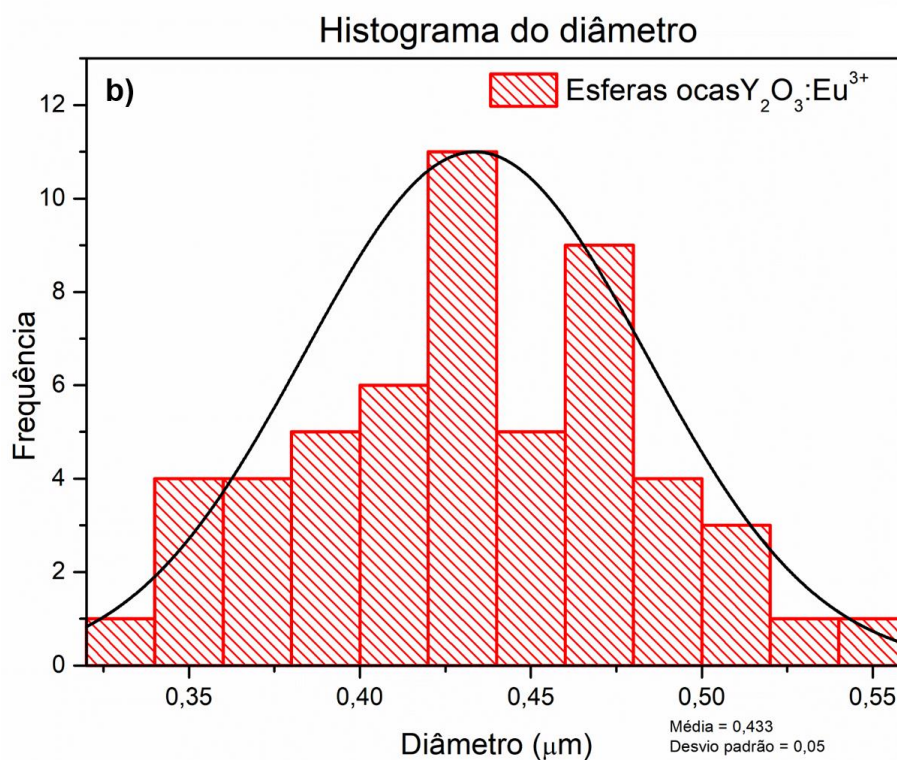
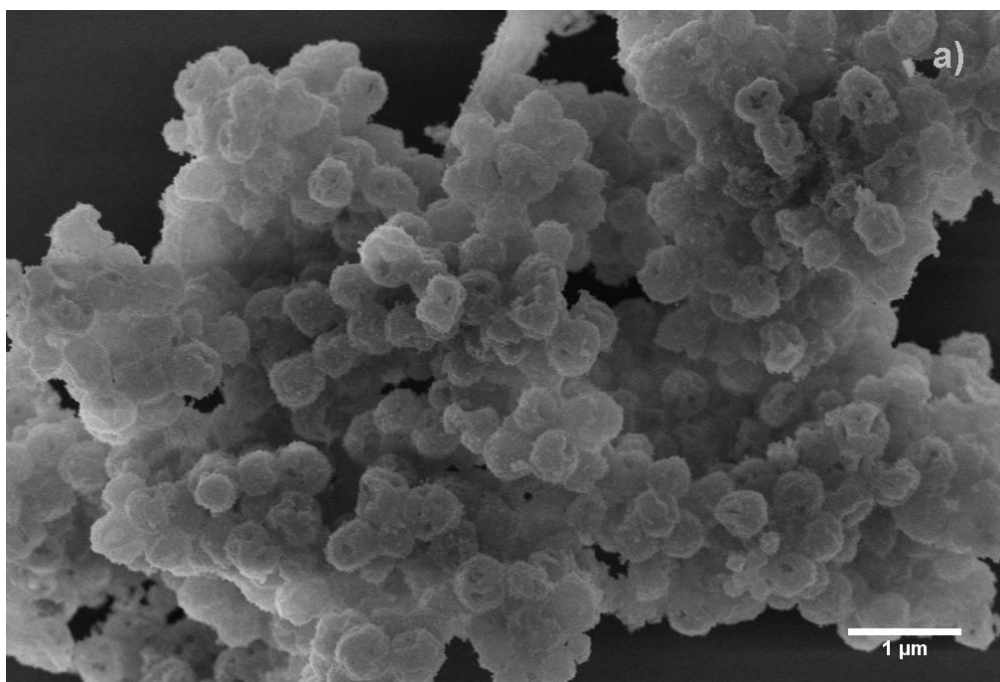
As micrografias obtidas revelam esferas núcleo-casca de $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ aglomeradas. As esferas por estarem muito próximas ao serem recobertas, se mostram interligadas, devido ao processo de agregação e condensação de subunidades pequenas formando um filme fino interligando as esferas, devido à proximidade entre uma e outra. Essas cadeias podem ser formadas no início do processo de síntese, e não necessariamente pós síntese.

Figura 4.2.3. Micrografia do material núcleo-casca $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$.



Após a calcinação do material $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ é possível observar as esferas ocas (Figura 4.2.4). Essas esferas possuem morfologia esférica, porém diferentemente das anteriores, são irregulares, possuem poros e tamanhos menores de acordo com o histograma. O histograma confirma uma distribuição das esferas ocas com tamanhos médios de 433nm após a remoção do carbono, provocada pelo tratamento térmico.

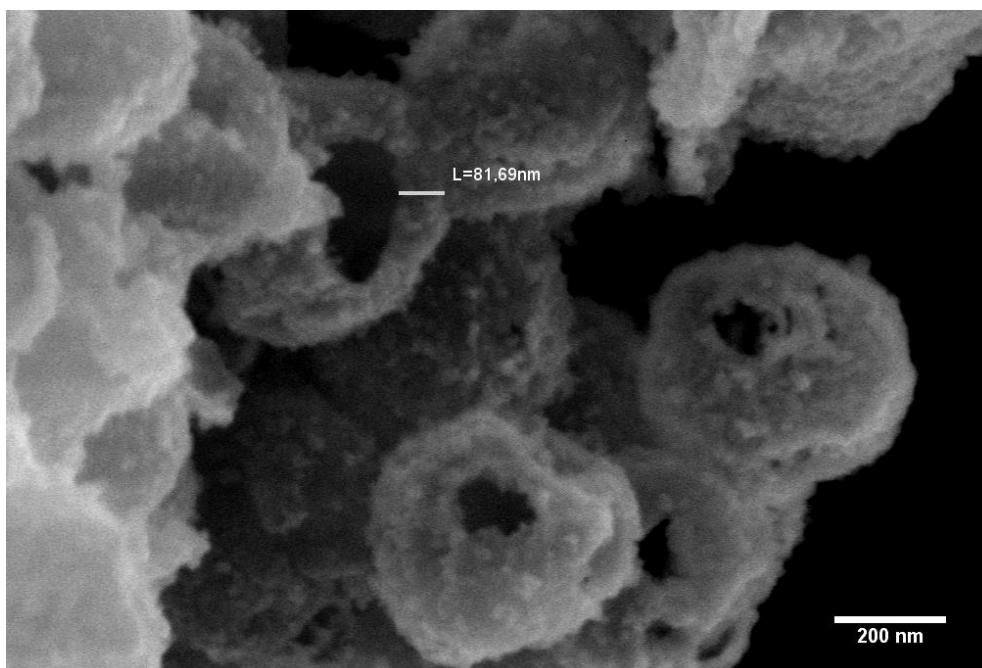
Figura 4.2.4. a) Micrografia das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ calcinadas a $500^\circ C/6h$.
b) Histograma do diâmetro das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$.



As micrografias mostram esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ aglomeradas devido aos processos iniciais de síntese. Como as esferas já estavam interligadas inicialmente pelos processos de síntese, após a remoção do carbono da

estrutura por meio do tratamento térmico, as cascas se mantiveram unidas. O tamanho dos poros demonstrou-se variável. Também foi feita a medida da espessura da casca de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, obtendo 81,69nm de espessura (Figura 4.2.5).

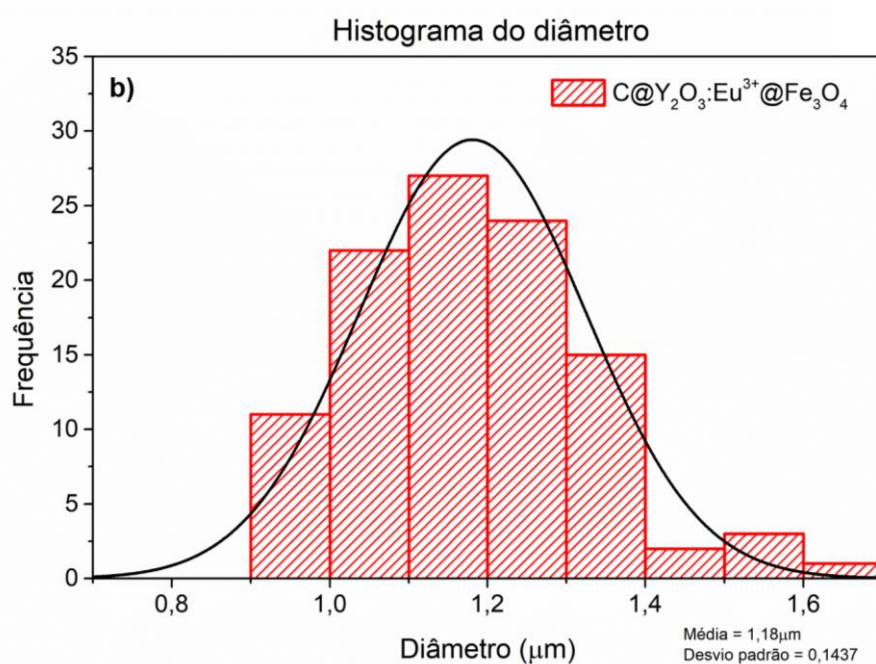
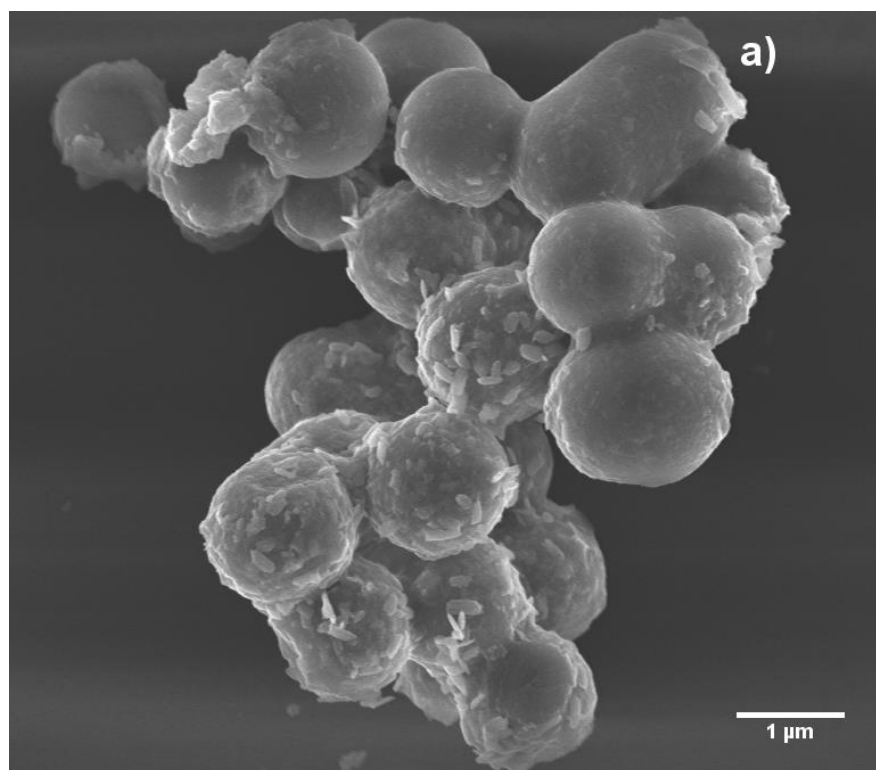
Figura 4.2.5. Esferas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcinadas a $500^\circ\text{C}/6\text{h}$.



Os pesquisadores Jia *et al.* (2009) obtiveram em seu trabalho esferas ocas com tamanhos médios de 250nm com a largura média da casca de 35nm. As variações dos tamanhos de partículas provêm das condições iniciais de síntese, tamanhos das esferas de carbono e condições de calcinação. É citado no trabalho a redução de 30% do tamanho após a calcinação, nesse trabalho obteve-se em média 41,10% de redução do tamanho das esferas precursoras núcleo casca $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ para as esferas ocas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$.

As esferas $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ originadas do recobrimento com Fe_3O_4 (Figura 4.2.6) apresentam-se com a morfologia esférica e possuem a superfície rugosa e com pequenos cristais incorporados na superfície. Houve um crescimento de 60,37% das esferas precursoras de $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Esse se deve ao segundo recobrimento sobre as esferas previamente recobertas com $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. De acordo com o histograma de diâmetro das partículas, as esferas $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ apresentam tamanho médio de $1,18\mu\text{m}$.

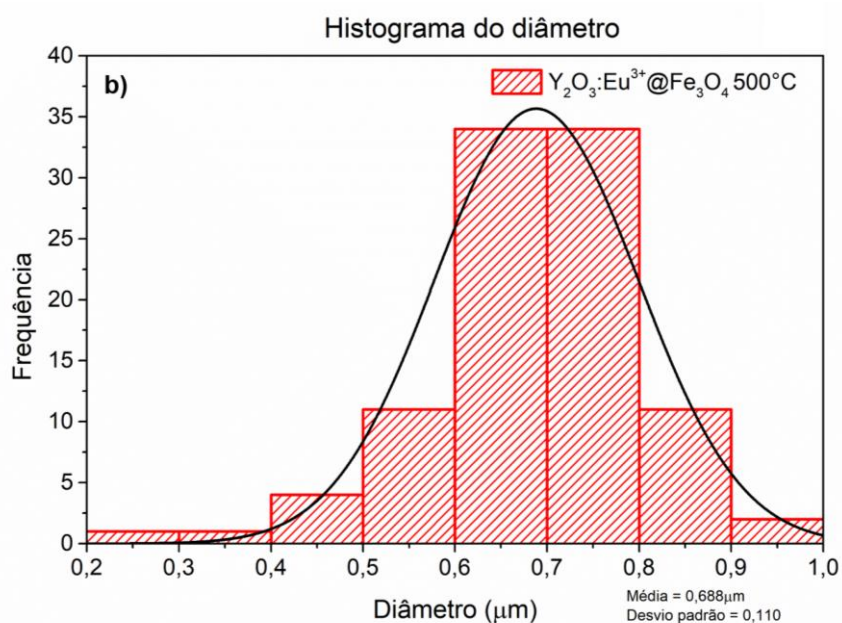
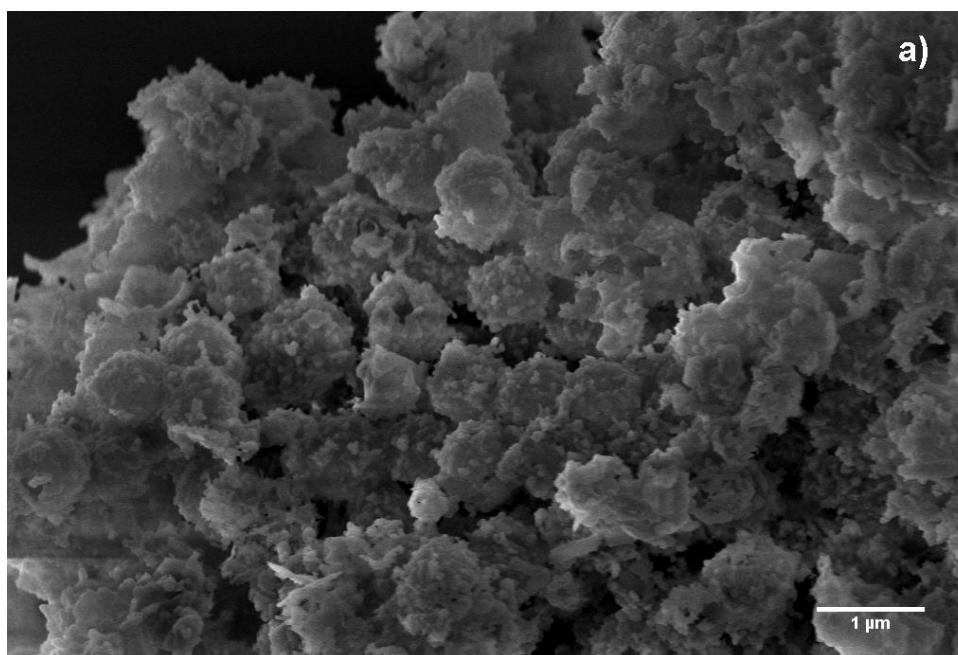
Figura 4.2.6. a) Micrografia das esferas $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$. b) Histograma do diâmetro das esferas $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$.



A Figura 4.2.7 apresenta a morfologia das esferas obtidas após o tratamento térmico à 500°C do material $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, originado do material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C. É possível observar que após a etapa de calcinação as esferas apresentam-se ocas sem degradação da sua morfologia. Enquanto seu interior apresenta-se oco, seu exterior se apresenta rugoso com

muitos cristais pequenos em sua superfície, devido as nanopartículas de Fe_3O_4 depositadas na segunda camada de revestimento. A espessura da casca é de 137nm (Figura 4.2.8) indicando que houve aumento na espessura da casca devido ao recobrimento com Fe_3O_4 .

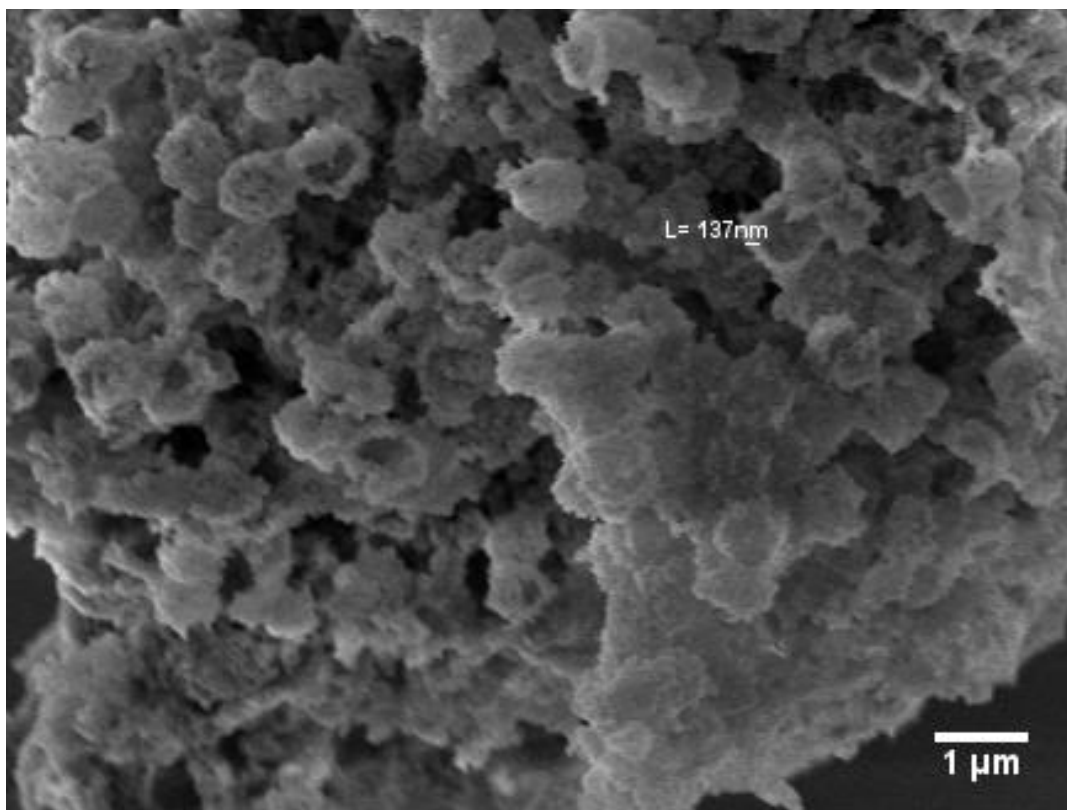
Figura 4.2.7. a) Micrografia das esferas ocas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ calcinadas a 500°C . b) Histograma do diâmetro das esferas ocas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500°C .



Após calcinadas, o tamanho das esferas também diminuiu consideravelmente, a média de tamanhos apresentou 688nm. Uma redução média de 41,70% das esferas recobertas em relação às esferas de $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ é observada.

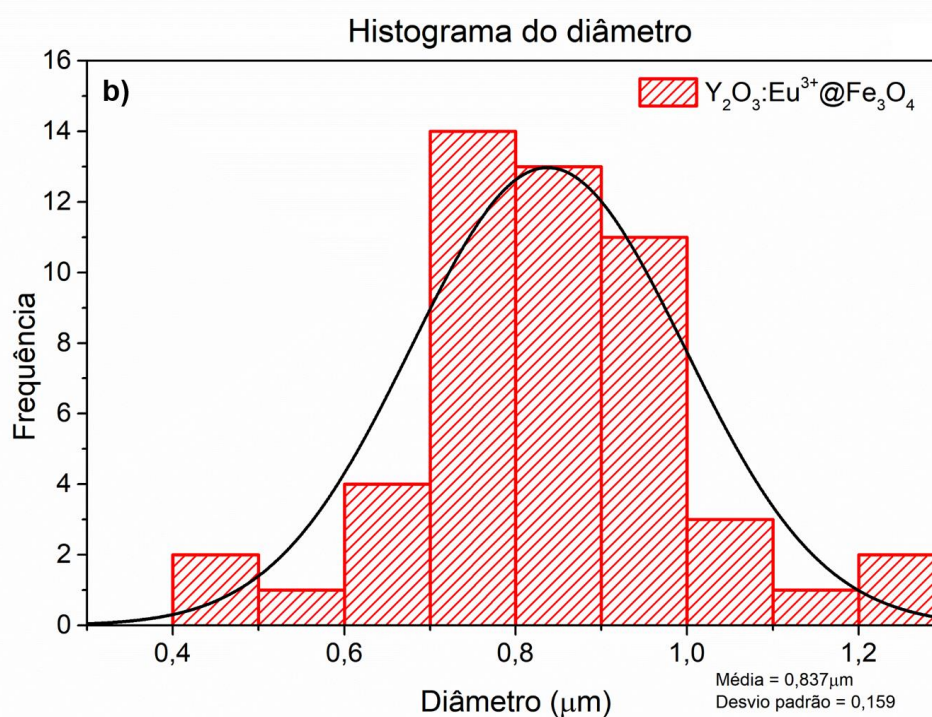
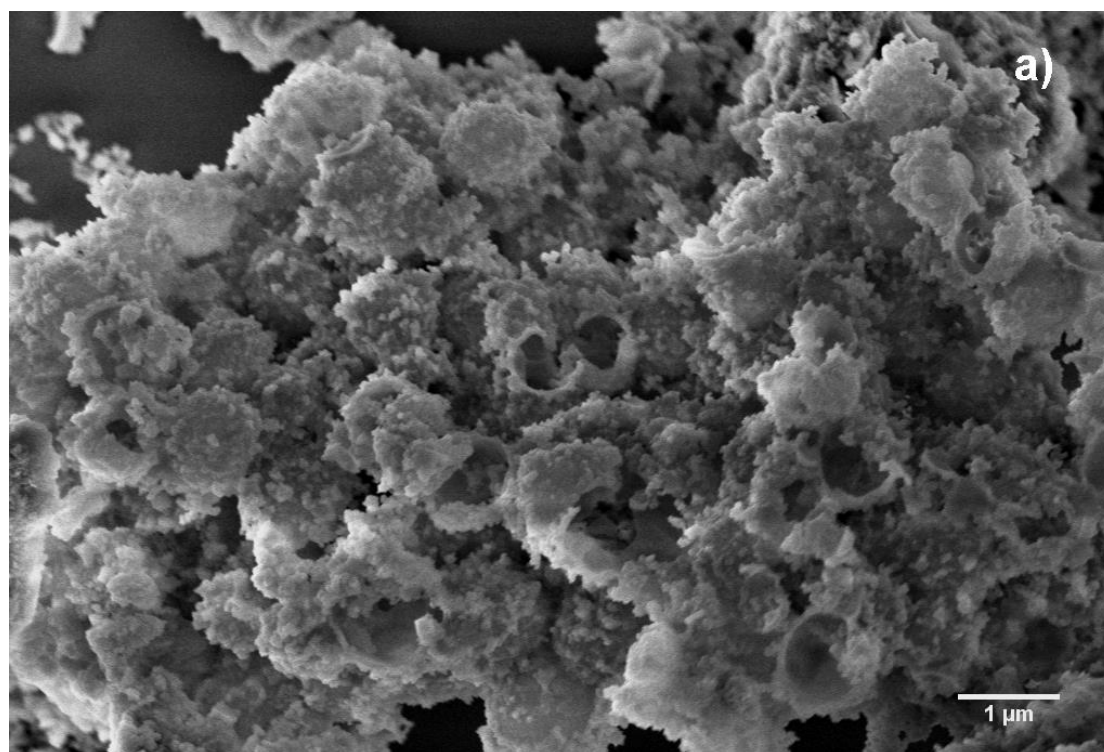
O tamanho médio das esferas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500°C aumentou cerca de 58,74% quando comparado às esferas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Os tamanhos maiores sugerem que houve o revestimento do Fe_3O_4 nas esferas $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. O tamanho da casca apresenta uma largura de 137nm, indicando que houve um aumento na espessura da casca de 67,7%.

Figura 4.2.8. a) Largura da casca das esferas ocas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500°C.



O material $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 4.2.9) foi obtido através do recobrimento de Fe_3O_4 após a obtenção das esferas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. É possível observar a semelhança entre as esferas ocas obtidas pelos dois caminhos diferentes seguidos na síntese. Esferas ocas, extremamente rugosas e com aglomerações sobre suas cascas devido as nanopartículas de Fe_3O_4 . O histograma aponta tamanhos médios de 837nm, sendo assim, há um aumento no tamanho das esferas ocas após o revestimento com Fe_3O_4 nas esferas ocas iniciais.

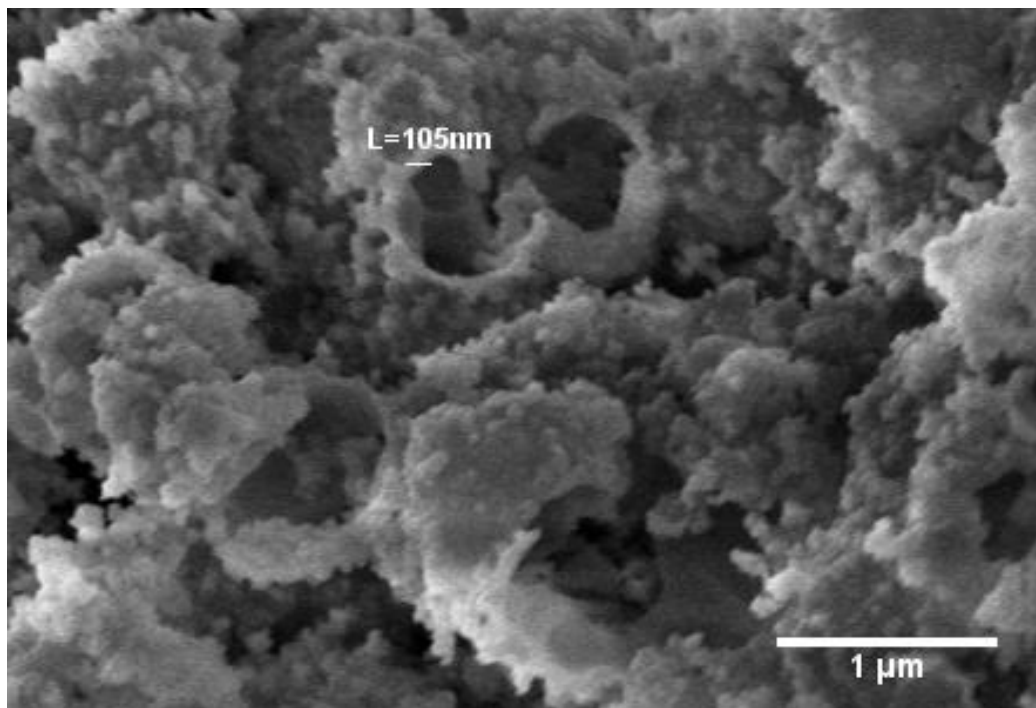
Figura 4.2.9. a) Micrografia das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$. b) Histograma do diâmetro das esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$.



Houve um aumento de 48,71% nos tamanhos das esferas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ após o recobrimento com Fe_3O_4 . Quando comparadas com as esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C houve um aumento no tamanho das esferas ocas de

$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ de 21,63%. Porém, embora o tamanho tenha aumentado, é observado uma diminuição na espessura das esferas de ocos $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ (Figura 4.2.10).

Figura 4.2.10. Largura da casca das do material oco $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$.

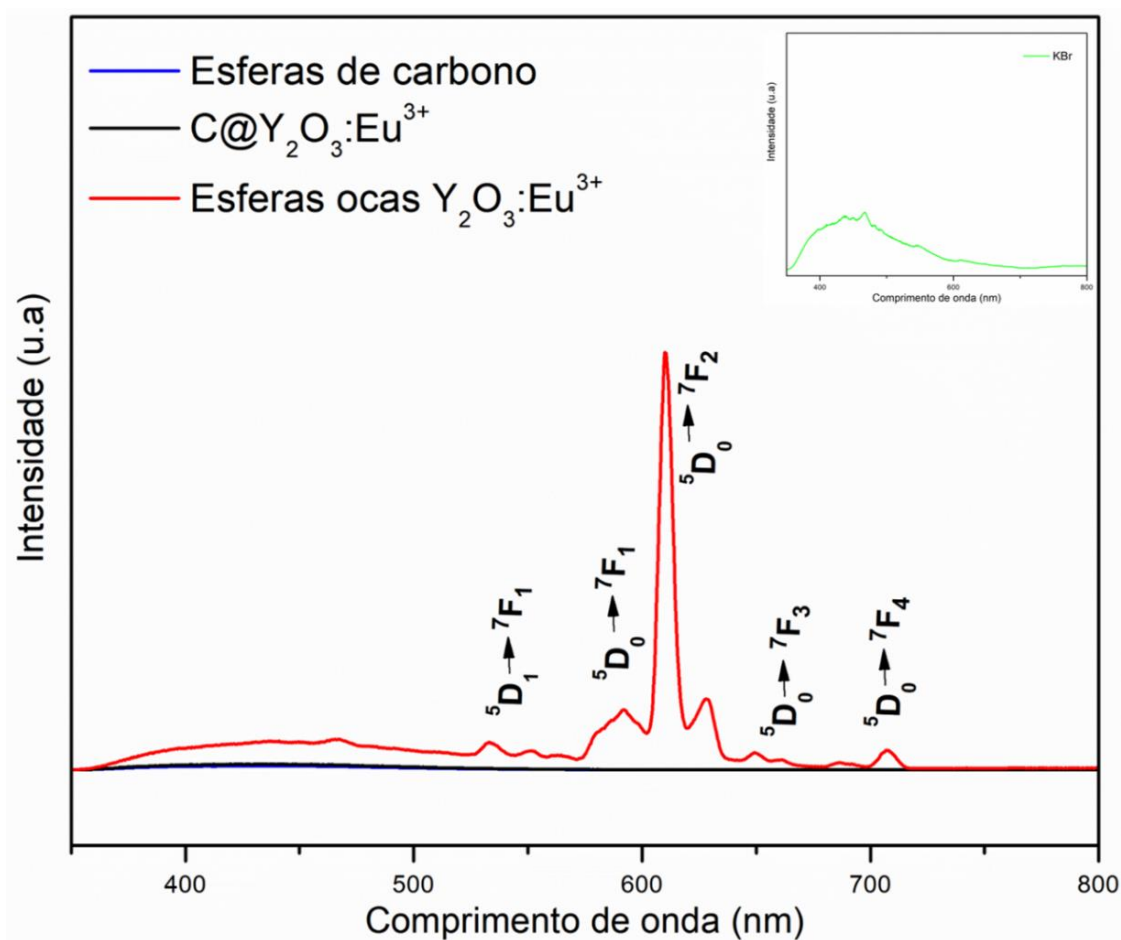


4.3 Emissão fotoluminescente

Com a finalidade de estudar as propriedades luminescentes dos materiais, foram feitas análises de emissão fotoluminescente (FL) das amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ e esferas de carbono. Os resultados das análises são apresentados na Figura 4.3.1.

As esferas de carbono e $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ apresentam-se totalmente desordenadas e amorfas conforme a difração de raios X (Figura 4.1.1). Na Figura 4.3.1 não se observa pico de luminescência atribuído ao elemento európio para os materiais que contem carbono na composição. O material $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ao ser calcinado torna-se oco devido à remoção do carbono, obtendo-se o material cristalino $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Esse material apresenta picos de luminescência, atribuídos às transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, sendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ responsável pelo pico de maior intensidade.

Figura 4.3.1. Espectro de excitação dos materiais $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas de C. $\lambda_{ex.}=254nm$.



A **Tabela 4.3.1** traz a atribuição das transições e os comprimentos de ondas referentes aos picos, comparando com a literatura em relação ao mesmo material, comprimento de onda de emissão e a mesma morfologia.

Tabela 4.3.1. Comprimentos de onda e transições correspondentes a luminescência das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

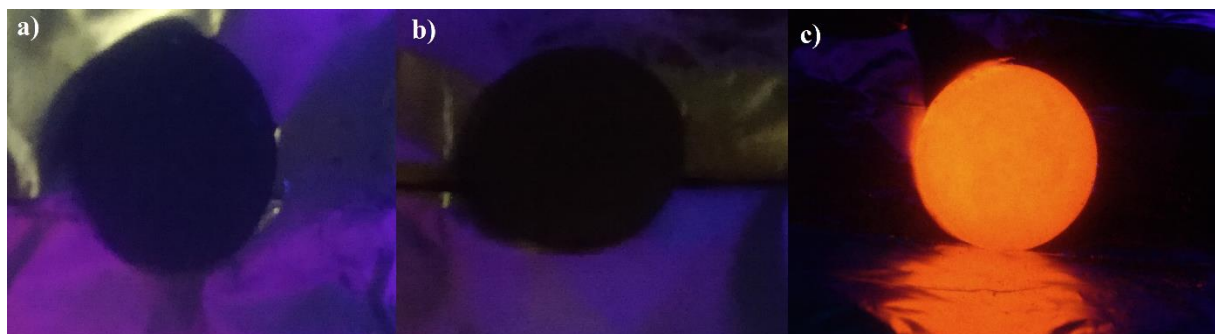
Transições	Atribuição desde trabalho	Referência JIA <i>et al</i> , 2009	Referência XU <i>et al</i> , 2012
$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	533, 548, 562	533	537
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	592	587, 592, 598	593
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610, 628	610	613, 632
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650, 660	649	-
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	685, 708	705	-

Já as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ indicam transições relacionadas a simetria C_2 . A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é comumente relatada como transição de referência, já que é permitida por dipolo magnético e independente da matriz hospedeira. A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ permitida por dipolo elétrico, alia-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ sendo consideradas as transições mais importantes do espectro luminescente para o íon Eu^{3+} . O pico de maior intensidade é o referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ que é sensível ao ambiente químico, fornecendo informações do ambiente ao qual os íons európio (III) estão inseridos, e responsável pela cor emissão vermelha quando excitado a 254nm. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ são transições também permitidas por dipolo elétrico e possuem baixa intensidade. A transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ é uma transição com caráter de dipolo elétrico, sendo uma transição pouco intensa.

Os pesquisadores Jia *et al.* (2009) e Jia *et al.* (2010) evidenciaram as transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ para esferas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. No presente trabalho não foi observado a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, pois houve um envelopamento de bandas, possivelmente sobrepondo a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

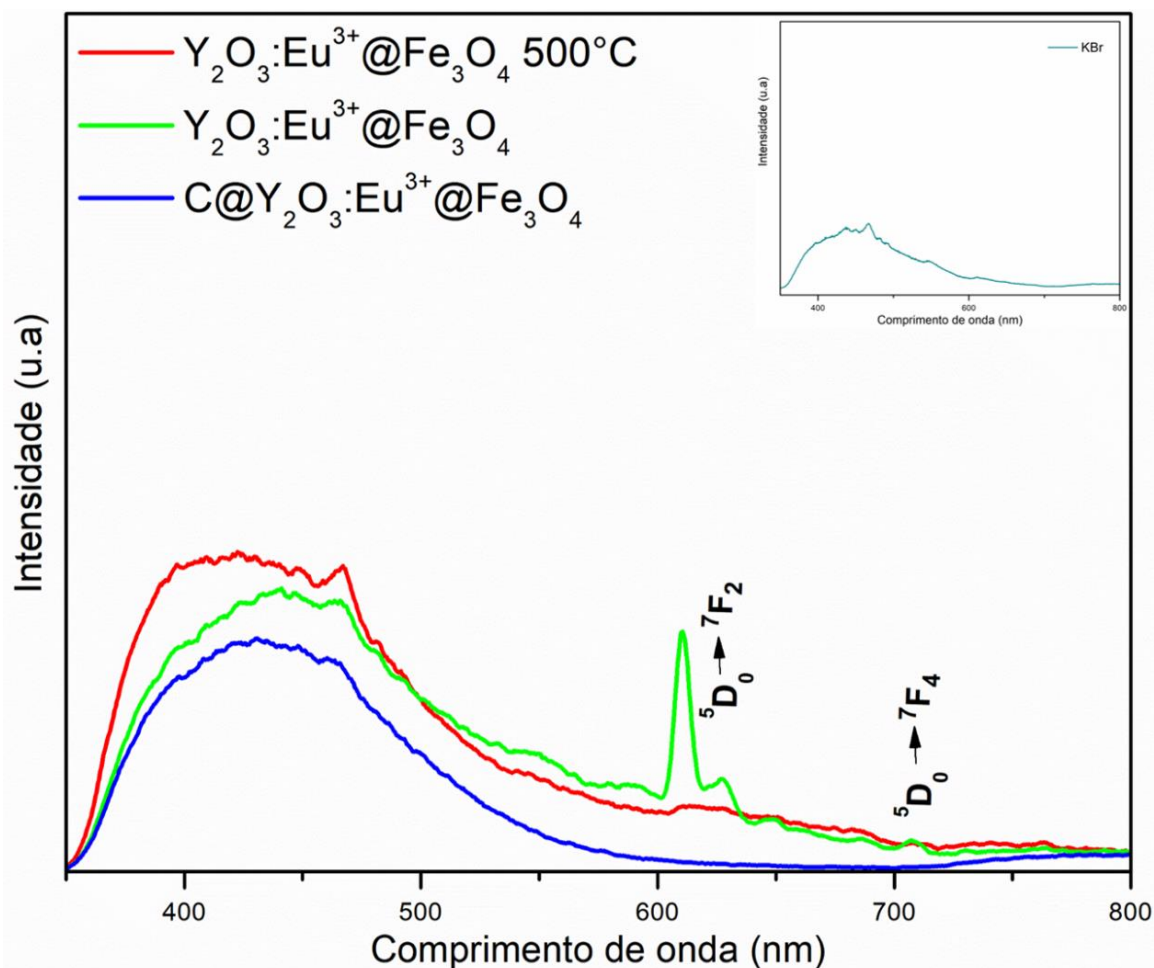
Há uma banda entre 350-500nm para todas as estruturas (Figura 4.3.1 e Figura 4.3.3), essa banda é referente a matriz de KBr. Quando excitada no $\lambda=254\text{nm}$, a luminescência das esferas ocas de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ possui coloração alaranjada-avermelhada intensa. As esferas de C e $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ não apresentam luminescência, conforme a Figura 4.3.2.

Figura 4.3.2. Espectros de emissão luminescentes dos dos materiais: a) Esferas de carbono b) $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ c) Esferas ocas $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ calcinadas a 500°C . $\lambda_{\text{ex.}} = 254\text{nm}$.



Os materiais $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, após serem recobertos com Fe_3O_4 são modificados em relação a luminescência. O material $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ se encontra amorfo e totalmente desordenado, por isso é reforçado que não há luminescência. O material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C após ser calcinado apresenta somente uma banda pouco intensa relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. O material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ revestido com Fe_3O_4 após a calcinação teve sua luminescência reduzida, porém ainda apresenta os picos referentes as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

Figura 4.3.3. Espectros de emissão luminescentes dos materiais $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $\lambda_{ex.}=254nm$.



Os autores Wang *et al.* (2011) observaram em seus materiais *core-shell* $Fe/Fe_3O_4@Y_2O_3:Eu$ uma diminuição da luminescência quando comparada com o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ puro. O mesmo efeito foi observado nesse trabalho. Os íons

magnéticos diminuem a energia ultravioleta de absorção dos íons devido a um forte efeito de *quenching* na intensidade luminescente (WANG *et al.*, 2011). Além do efeito de *quenching* há também a contribuição do recobrimento com Fe_3O_4 , pois ocasiona a diminuição do número de centros que estão recebendo os fótons e com isso há uma diminuição da luminescência.

4.4 Magnetização

Os domínios magnéticos do tipo ferrimagnético, possuem um ordenamento antiparalelo descompensado e são orientados mediante a presença de um campo magnético externo. A curva obtida após a influência do campo externo possui o ponto máximo sendo o ponto de magnetização de saturação do material, o qual é devido aos momentos dipolo estarem totalmente alinhados ao campo externo. Embora a magnetita apresente comportamento do tipo ferrimagnético, em nanopartículas esse comportamento é observado como superparamagnético. A diminuição no tamanho das partículas favorece a formação de monodomínios enquanto que partículas maiores favorecem multidomínios. As nanopartículas tendem a formar monodomínios e por isso favorecem a obtenção de curvas com comportamento superparamagnético.

A síntese de coprecipitação é a técnica mais comum, rápida e fácil para a obtenção de partículas magnéticas. Uma grande quantidade de nanopartículas pode ser sintetizada através desse método (Laurent *et al.*, 2008). Como já mencionado anteriormente, o tamanho médio das partículas de Fe_3O_4 sintetizadas pelo método de coprecipitação indicam tamanhos abaixo de 100nm, e por isso o comportamento superparamagnético é observado para todos os materiais que possuem Fe_3O_4 , já que foram obtidos pela mesma forma de síntese (Figura 4.4.1).

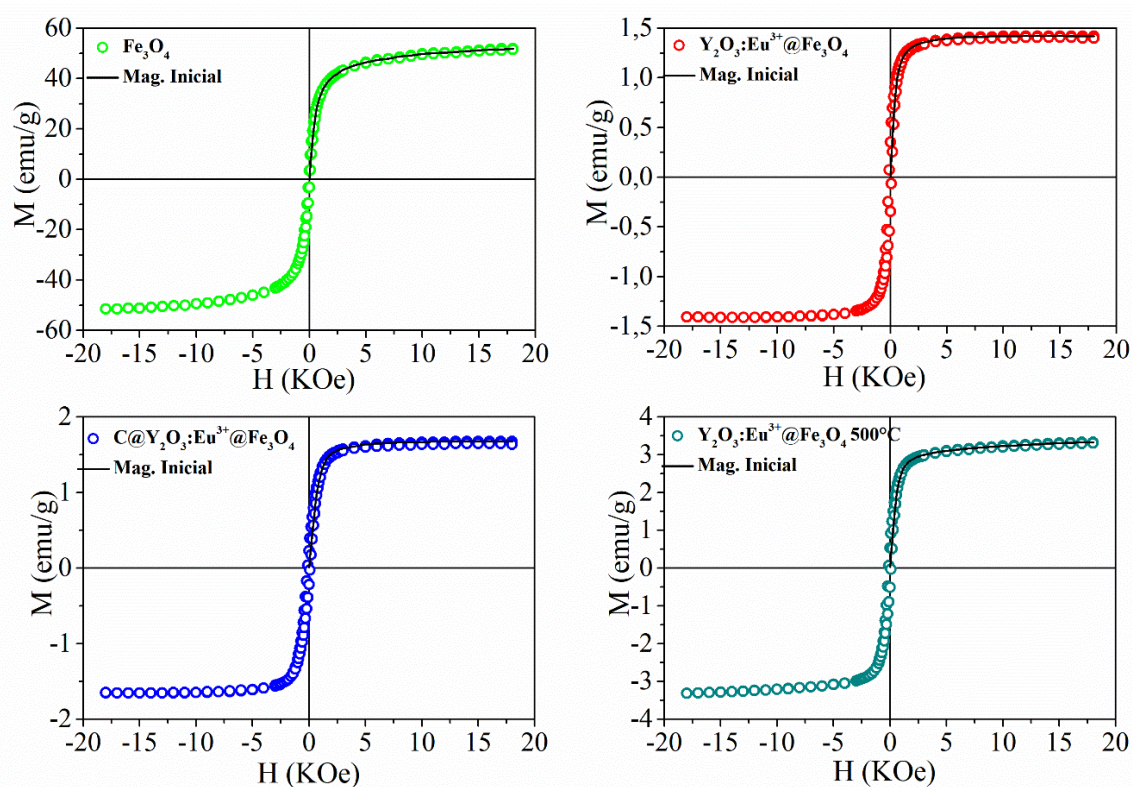
No comportamento superparamagnético para os compostos Fe_3O_4 , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{C}@\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 500°C os dipolos magnéticos são orientados de acordo com a orientação do campo magnético, mas, quando o campo magnético é cessado, não há magnetismo residual.

Os pesquisadores Yazdani e Seddigh (2016) produziram nanopartículas de Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação utilizando cloretos. Em seu estudo

obtiveram tamanho de partícula de 10,03nm e magnetização de saturação de 53,38 emu/g. No presente estudo, valores próximos para os mesmos parâmetros de síntese foram encontrados, tamanho de partícula de 8,6nm e 51,80 emu/g.

Na desmagnetização do material, ocorrida pela inversão do campo, a abertura da curva gera a coercitividade (H_c). Em materiais ferrimagnéticos o comportamento da histerese é dado como uma curva estreita com baixa coercitividade. Quanto menor os valores de H_c , menor a permanência do magnetismo no material e maior seu caráter superparamagnético. Os baixos valores de H_c e M_r dos materiais obtidos evidenciam o comportamento de que os materiais se magnetizam e desmagnetizam com grande facilidade (Tabela 4.4.1).

Figura 4.4.1. Curva de magnetização dos materiais Fe_3O_4 , $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C.



Os materiais recobertos com Fe_3O_4 tiveram grande diminuição em seus valores de magnetização de saturação, podendo ser vistos na Tabela 4.4.1. Gowd *et al.* (2013) ao produzirem nanopartículas do core-shell $Fe_3O_4@Y_2O_3:Eu^{3+}$, obtiveram uma redução nos valores de M_s após a formação da estrutura core-shell. Os valores relatados são menores que 1 meu/g, e são

valores menores do que os encontrados neste estudo. A M_s é diretamente proporcional a massa de Fe_3O_4 depositada, portanto acredita-se que há influência entre a espessura das cascas e a magnetização do material. O material com menor espessura de casca $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ obteve menor M_s , enquanto que o material com maior casca $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4 500^\circ C$ obteve maior M_s , que pode estar relacionado ao método de recobrimento dos materiais: esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $C@Y_2O_3:Eu^{3+}$.

A fase de hematita obtida no composto $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4 500^\circ C$ não foi significativa para alterar a magnetização do material. Nos estudos de Diniz *et al.* (2015) fases com hematita estiveram presentes na obtenção de magnetita, porém não alteraram o caráter superparamagnético na curva de magnetização da magnetita.

Tabela 4.4.1. Parâmetros de magnetização dos materiais: magnetização de saturação (M_s), coercitividade (H_c), magnetização remanescente (M_r).

Materiais	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_r (emu/g)	Comportamento magnético
Fe_3O_4	51,80	0,04	3	Superparamagnético
$Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	1,42	0,1	0,3	Superparamagnético
$C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$	1,67	0,1	0,2	Superparamagnético
$Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4 500^\circ C$	3,33	0,1	0,5	Superparamagnético

Embora os materiais $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4 500^\circ C$ tenham tido uma grande diminuição de magnetização quando comparados com Fe_3O_4 , eles apresentaram comportamento superparamagnético, sendo atraídos quando submetidos a proximidade de ímãs de neodímio (Figura 4.4.2.).

Figura 4.4.2. Magnetização dos materiais $C@Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$, $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ 500°C frente a ímãs de neodímio.



Mesmo com diminuição das suas propriedades magnéticas, o material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ foi o único que apresentou propriedades luminescentes e magnéticas simultaneamente, além de ser oco. Com isso, o material possivelmente pode ser estudado em áreas biomédicas.

Com esse intuito, estudos preliminares de armazenamento/liberação de fármacos foram feitos inicialmente com o luminóforo $Y_2O_3:Eu^{3+}$ com tratamento térmico a 500 °C. Foram testados duas versões do medicamento Ibuprofeno: comprimido e suspensão oral. Os resultados iniciais indicam que o composto IBU- $Y_2O_3:Eu^{3+}$ derivado do comprimido obteve melhores resultados que o composto IBU- $Y_2O_3:Eu^{3+}$ derivado da suspensão oral.

5. CONCLUSÕES

- As esferas de carbono obtidas através da síntese hidrotérmica são rígidas e uniformes, tornando-se um ótimo modelo para ancoragem dos compostos $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e Fe_3O_4 .
- O método de precipitação homogênea com adição de uréia e coprecipitação se mostraram eficientes para o recobrimento das esferas de carbono com $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e Fe_3O_4 .
- A temperatura de calcinação de $500^\circ C$ foi suficiente para a obtenção das esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$ sem severas degradações nas morfologias dos compostos e para obter a fase cristalina dos materiais.
- As esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ foram cerca de 21,63% maiores que as esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$. Ainda que maiores, as esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ obtiveram espessura de cascas 23,35% menores que as esferas ocas de $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$.
- Em relação ao magnetismo dos materiais, os materiais $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$ apresentaram-se magnéticos, embora após o recobrirem os materiais com $Y_2O_3:Eu^{3+}$ suas magnetizações foram diminuídas.
- O material com maior magnetização foi $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$, mas, quando submetidos a imãs de neodímio os materiais apresentaram-se magnéticos, sem diferenciação a olho nu.
- Apesar da maior magnetização do material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ $500^\circ C$ ele não apresenta luminescência. Mesmo com uma magnetização menor, o material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ possui luminescência.
- Portanto, o material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ de morfologia esférica e oca foi o único que apresentou propriedades luminescentes e magnéticas, e pode ser considerado promissor para estudos com aplicações biológicas, visando carreamento de fármacos.

6. TRABALHOS FUTUROS

Os materiais: esferas ocas $Y_2O_3:Eu^{3+}$ e $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ possuem sua estrutura oca, o que possibilita o armazenamento do fármaco em seu interior. Também são identificadas propriedades luminescentes nos dois compostos permitindo sua visualização, e por fim, propriedades magnéticas no material $Y_2O_3:Eu^{3+}@Fe_3O_4$ que possibilitam o seu rastreamento. Dessa forma, o último composto se torna completo para estudos relacionados a carreamento, armazenamento e liberação de medicamentos.

Como os materiais mencionados são promissores e em função do tempo para conclusão dessa dissertação, recomenda-se para trabalhos futuros o estudo desses materiais e os testes:

- (1) Teste de Citotoxicidade *In Vitro*;
- (2) Teste de Armazenamento/Liberação de Fármacos;
- (3) Teste de Imageamento *In Animal*.

7. REFERÊNCIAS

AHMADI, S.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S.; SAEEDFAR, K.; ASIM, N. Synthesis of Fe₃O₄ nanocrystals using hydrothermal approach. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 24, p. 4147-4150, 2012.

AITASALO, T.; DEREN, P.; HÖLSÄ, J.; JUNGNER, H.; KRUPA, J. C.; LASTUSAARI, M.; LEGENDZIEWICZ, J.; NIITTYKOSKI, U. M.; STREK, W. Persistent luminescence phenomena in materials doped with rare earth ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1-2, p. 114-122, 2003

ANTIC-FIDANCEV, E.; HÖLSÄ, J.; LASTUSAARI, M. Crystal field energy levels of Eu³⁺ and Yb³⁺ in the C₂ and S₆ sites of the cubic C-type R₂ O₃. **Journal of physics: Condensed matter**, v. 15, n. 6, p. 863-876 2003.

AUBOUY, L. DELA VARGA, M.; BAUTISTA, L.; BRIZ, A.; DE LA FUENTE, M.; GARCÍA, O.; TZVETKOVA, M.; PARRA, J. Europio: Naturaleza, luminiscencia y aplicaciones. **Real Sociedad Española de Química**, n. 4, p. 40-45, 2006.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C **Luminescent materials**. Berlin: Springer Verlag, 1994.

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: an introduction**. 8 ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2010.

CAO, S. W.; ZHU, Y. J.; MA, M. Y.; LI, L.; ZHANG, L. Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe₃O₄ and γ -Fe₂O₃: preparation and potential application in drug delivery. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 6, p. 1851-1856, 2008.

CARUSO, F.; CARUSO, R. A.; MÖHWALD, H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. **Science**, v. 282, n. 5391, p. 1111-1114, 1998.

CARUSO, F. S.; SHI, X.; CARUSO, R. A.; SUSHA, A. Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles. **Advanced Materials**, v.13, n. 10, p. 740-744, 2001.

CASTILLO, S. I.; KRANS, N. A.; POMPE, C. L.; DEN OTTER, J. A.; THIES-WEESIE, D. M.; PHILIPSE, A. P. Synthesis method for crystalline hollow titania micron-cubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 504, p. 228-233, 2016.

CHEN, J.; MCLELLAN, J. M.; SIEKKINEN, A.; XIONG, Y.; LI, Z. Y.; XIA, Y. Facile synthesis of gold– silver nanocages with controllable pores on the surface. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 46, p. 14776-14777, 2006.

CHEN, L.; ZHANG, H.; LI, L.; YANG, Y.; LIU, X.; XU, B. Thermoresponsive hollow magnetic microspheres with hyperthermia and controlled release properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 40, 2015.

CHEN, Y.; CHEN, F.; ZHANG, S.; CAI, Y.; CAO, S.; LI, S.; ZHAO, W.; YUAN, X.; FENG, X.; CAO, A.; MA, X.; WANG, B. Facile Fabrication of Multifunctional Metal–Organic Framework Hollow Tubes To Trap Pollutants. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 46, p. 16482-16485, 2017.

ĆIRIĆ, A.; STOJADINOVIĆ, S. Structural and photoluminescence properties of Y₂O₃ and Y₂O₃: Ln³⁺ (Ln= Eu, Er, Ho) films synthesized by plasma electrolytic oxidation of yttrium substrate. **Journal of Luminescence**, v. 217, p. 116762, 2020.

COEY, J. M. D. **Magnetism and magnetic materials**. New York: Cambridge university press, 2010.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

DAS, S.; SOM, S.; YANG, C. Y.; CHAVHAN, S.; LU, C. H. Structural evaluations and temperature dependent photoluminescence characterizations of Eu³⁺-activated SrZrO₃ hollow spheres for luminescence thermometry applications. **Scientific reports**, v. 6, p. 25787, 2016.

DE LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; ÁZARO, S. L.; SOUZA, A. G.; DOS SANTOS, I. M. G. . Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138, 2004.

DE MAYRINCK, C.; SCHIAVON, M. A.; NASCIMENTO JR, C. S.; GUIMARÃES, L.; DAVOLOS, M. R.; DE SOUSA GÓES, M.; GONÇALVES, R. R.; PIRES, A. M.; RIBEIRO, S. J. L.; FERRARI, J. L. Spherical-shaped Y₂O₃: Eu³⁺ nanoparticles with intense photoluminescence emission. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1189-1195, 2015.

DENG, D. R.; AN, T. H.; LI, Y. J.; WU, Q. H.; ZHENG, M. S.; DONG, Q. F. Hollow porous titanium nitride tubes as a cathode electrode for extremely stable Li–S batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 41, p. 16184-16190, 2016.

DESHMUKH, A. A.; MHLANGA, S. D.; COVILLE, N. J. Carbon spheres. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 70, n. 1-2, p. 1-28, 2010.

DING, Y.; HU, Y.; JIANG, X.; ZHANG, L.; YANG, C. Polymer–monomer pairs as a reaction system for the synthesis of magnetic Fe₃O₄–polymer hybrid hollow nanospheres. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6369-6372, 2004.

- DING, Y.; HU, Y.; ZHANG, L.; CHEN, Y.; JIANG, X. Synthesis and magnetic properties of biocompatible hybrid hollow spheres. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 6, p. 1766-1772, 2006.
- DINIZ, V. C. S.; DANTAS, B. B.; FIGUEIREDO, A. R.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Avaliação microestrutural e magnética de Fe₃O₄ sintetizada pelo método de reação de combustão. **Cerâmica**, v. 61, n. 359, p. 298-302, 2015.
- DO KIM, K.; KIM, S. S.; CHOA, Y. H.; KIM, H. T. Formation and surface modification of Fe₃O₄ nanoparticles by co-precipitation and sol-gel method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 1137-1141, 2007.
- DU, W.; LIU, R.; JIANG, Y.; LU, Q.; FAN, Y.; GAO, F. Facile synthesis of hollow Co₃O₄ boxes for high capacity supercapacitor. **Journal of Power Sources**, v. 227, p. 101-105, 2013.
- EOM, Y., ABBAS, M., NOH, H., & KIM, C. Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ nanoparticles using a facile thermal decomposition method. **RSC Advances**, v. 6, n. 19, p. 15861-15867, 2016.
- FRANCISQUINE, E., SCHOENMAKER, J., & SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, p. 269-289, 2014.
- FU, X.; LIU, L.; YU, Y.; LV, H.; ZHANG, Y.; HOU, S.; CHEN, A. Hollow carbon spheres/hollow carbon nanorods composites as electrode materials for supercapacitor. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 101, p. 244-250, 2019.
- GAO, Q.; LI, H. T.; LING, Y.; HAN, B.; XIA, K. S.; ZHOU, C. G. Synthesis of MnSiO₃ decorated hollow mesoporous silica spheres and its promising application in environmental remediation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 241, p. 409-417, 2017.
- GAO, M.; ZHAO, Y.; ZENG, S.; SU, H. Multishell hollow CeO₂/CuO microbox catalysts for preferential CO oxidation in H₂-rich stream. **Catalysis Communications**, v. 72, p. 105-110, 2015.
- GOSWAMI, M. M.; DEY, C.; BANDYOPADHYAY, A.; SARKAR, D.; AHIR, M. Micelles driven magnetite (Fe₃O₄) hollow spheres and a study on AC magnetic properties for hyperthermia application. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 417, p. 376-381, 2016.
- GOWD, G. S.; PATRA, M. K.; MATHEW, M.; SHUKLA, A.; SONGARA, S.; VADERA, S. R.; KUMAR, N. Synthesis of Fe₃O₄@ Y₂O₃: Eu³⁺ core-shell multifunctional nanoparticles and their magnetic and luminescence properties. **Optical Materials**, v. 35, n. 9, p. 1685-1692, 2013.

HABIB, S. A.; MOHAMED, M. B.; SAAFAN, S. A.; MEAZ, T. M. Synthesis, characterization and promising properties of Fe₃O₄/CdSe nanocomposite. **EPJ Web of Conferences**. EDP Sciences, v. 201, n. 02002, 2019.

HONG, N. H. Introduction to Nanomaterials: Basic Properties, Synthesis, and Characterization. In: **Nano-Sized Multifunctional Materials**. Elsevier, p. 1-19, 2019.

HOU, X.; WANG, X.; MI, W. Progress in Fe₃O₄-based multiferroic heterostructures. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 765, p. 1127-1138, 2018.

HU, P.; CHANG, T.; CHEN, W. J.; DENG, J.; LI, S. L.; ZUO, Y. G.; KANG, L.; YANG, F.; HOSTETTER, M.; VOLINSKY, A. A. Temperature effects on magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by the sol-gel explosion-assisted method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 773, p. 605-611, 2019.

IM, S. H.; JEONG, U.; XIA, Y. Polymer hollow particles with controllable holes in their surfaces. **Nature materials**, v. 4, n. 9, p. 671, 2005.

IMHOF, A. Preparation and characterization of titania-coated polystyrene spheres and hollow titania shells. **Langmuir**, v. 17 n.12, p. 3579-3585, 2001.

JADHAV, A. P.; PAWAR, A. U.; PAL, U.; KANG, Y. S. Red emitting Y₂O₃: Eu³⁺ nanophosphors with > 80% down conversion efficiency. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 3, p. 496-500, 2014.

JIA, C.; ZHANG, X.; YANG, P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 430, p. 457-465, 2018.

JIA, G.; YANG, M.; SONG, Y.; YOU, H.; ZHANG, H. General and facile method to prepare uniform Y₂O₃: Eu hollow microspheres. **Crystal Growth and Design**, v. 9, n. 1, p. 301-307, 2009.

JIA, G.; YOU, H.; LIU, K.; ZHENG, Y.; GUO, N.; ZHANG, H. Highly uniform Gd₂O₃ hollow microspheres: template-directed synthesis and luminescence properties. **Langmuir**, v. 26, n. 7, p. 5122-5128, 2010.

JIA, G.; YOU, H.; SONG, Y.; HUANG, Y.; YANG, M.; ZHANG, H. Facile synthesis and luminescence of uniform Y₂O₃ hollow spheres by a sacrificial template route. **Inorganic chemistry**, v. 49, n. 17, p. 7721-7725, 2010.

JIA, G.; ZHANG, C.; WANG, L.; DING, S.; YOU, H. Preparation and luminescence properties of lutetium oxide hollow spheres by a template-directed route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 22, p. 6418-6422, 2011.

JIANG, G.; WANG, X.; WEI, Z.; LI, X.; XI, X.; HU, R.; TANG, B.; WANG, R.; WANG, S.; WANG, T.; CHEN, W. Photocatalytic properties of hierarchical structures based on Fe-doped BiOBr hollow microspheres. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 7, p. 2406-2410, 2013.

KALYANI, N. T.; SWART, H. C.; DHOBLE, S. J. **Principles and applications of organic light emitting diodes (OLEDs)**. Woodhead Publishing, 2017.

KASZEWSKI, J.; GODLEWSKI, M. M.; WITKOWSKI, B. S.; SŁOŃSKA, A.; WOLSKA-KORNIO, E.; WACHNICKI, Ł.; PRZYBYLIŃSKA, H.; KOZANKIEWICZ, B.; SZAL, A. DOMINO, A. M.; MIJOWSKA, E.; GODLEWSKI, M. Y2O3: Eu nanocrystals as biomarkers prepared by a microwave hydrothermal method. **Optical Materials**, v. 59, p. 157-164, 2016.

KHAN, L. U.; ZAMBON, L. F.; SANTOS, J. L.; RODRIGUES, R. V.; COSTA, L. S.; MURACA, D.; PIROTA, K. R.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L.; BRITO, H. F. Red-Emitting Magnetic Nanocomposites Assembled from Ag-Decorated Fe3O4@ SiO2 and Y2O3: Eu3+: Impact of Iron-Oxide/Silver Nanoparticles on Eu3+ Emission. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 4, p. 1157-1167, 2018.

KAWAHASHI, N.; MATIJEVIC, E. Preparation of hollow spherical particles of yttrium compounds. **Journal of colloid and interface science**, v. 143, n. 1, p. 103-110, 1991.

KAWAHASHI, N.; PERSSON, C.; MATIJEVIĆ, E. Zirconium compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 1, n. 4, p. 577-582, 1991.

KORHONEN, J. T.; HIEKKATAIPALE, P.; MALM, J.; KARPPINEN, M.; IKKALA, O.; RAS, R. H. Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates. **ACS nano**, v. 5, n. 3, p. 1967-1974, 2011.

LAI, X.; HALPERT, J. E.; WANG, D. Recent advances in micro-/nano-structured hollow spheres for energy applications: From simple to complex systems. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 2, p. 5604-5618, 2012.

LAI, X.; LI, J.; KORGEL, B. A.; DONG, Z.; LI, Z.; SU, F.; DU, J.; WANG, D. General synthesis and gas-sensing properties of multiple-shell metal oxide hollow microspheres. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 12, p. 2738-2741, 2011.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; VANDER ELST, L.; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.

LIAN, Y.; WANG, D.; HOU, S.; BAN, C.; ZHAO, J.; ZHANG, H. Construction of T-Nb2O5 nanoparticles on/in N-doped carbon hollow tubes for Li-ion hybrid supercapacitors. **Electrochimica Acta**, v. 330, p. 135204, 2020.

LIANG, J.; YU, X. Y.; ZHOU, H.; WU, H. B.; DING, S.; LOU, X. W. Bowl-like SnO₂@ carbon hollow particles as an advanced anode material for lithium-ion batteries. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 47, p. 12803-12807, 2014.

LI, H.; YUE, F.; XIE, H.; YANG, C.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; WANG, J. Hollow shell-in-shell Ni₃S₄@Co₉S₈ tubes derived from core-shell Ni-MOF-74@Co-MOF-74 as efficient faradaic electrodes. **CrystEngComm**, v.20 n.7, p. 889–895, 2018.

LI, R.; LI, L.; LIANG, Y.; ZHANG, N.; LIU, Y.; GAN, S. A novel synthetic route towards monodisperse LaOF: Ln³⁺(Ln= Eu, Tb) hollow spheres with multicolor luminescence properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 33, p. 21485-21491, 2015.

LI, S.; JIANG, T.; XU, Z.; ZHAO, Y.; MA, X.; WANG, S. The Mn-promoted double-shelled CaCO₃ hollow microspheres as high efficient CO₂ adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 53-64, 2019.

LIU, B; HU, X. Hollow Micro-and Nanomaterials: Synthesis and Applications. In: **Advanced Nanomaterials for Pollutant Sensing and Environmental Catalysis**. Elsevier, p. 1-38, 2020.

LIU, Y.; YANG, P.; WANG, W.; DONG, H.; LIN, J. Fabrication and photoluminescence properties of hollow Gd₂O₃: Ln (Ln= Eu³⁺, Sm³⁺) spheres via a sacrificial template method. **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3717-3723, 2010.

LOU, X. W.; ARCHER, L. A.; YANG, Z. Hollow micro-/nanostructures: Synthesis and applications. **Advanced Materials**, v. 20, n. 21, p. 3987-4019, 2008.
MA, F. X.; HU, H.; WU, H. B.; XU, C. Y.; XU, Z.; ZHEN, L.; LOU, X. W. Formation of uniform Fe₃O₄ hollow spheres organized by ultrathin nanosheets and their excellent lithium storage properties. **Advanced materials**, v. 27, n. 27, p. 4097-4101, 2015.

MA, Z. Y.; DOSEV, D.; NICHKOVA, M.; GEE, S. J.; HAMMOCK, B. D.; KENNEDY, I. M. Synthesis and bio-functionalization of multifunctional magnetic Fe₃O₄@ Y₂O₃: Eu nanocomposites. **Journal of materials chemistry**, v. 19, n. 27, p. 4695-4700, 2009.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of applied crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272-1276, 2011.

MOREAU, J. J.; VELLUTINI, L.; WONG CHI MAN, M.; BIED, C. Shape-Controlled Bridged Silsesquioxanes: Hollow Tubes and Spheres. **Chemistry–A European Journal**, v. 9, n. 7, p. 1594-1599, 2003.

MOUSAVI, S. M.; HASHEMI, S. A.; RAMAKRISHNA, S.; ESMAEILI, H.; BAHRANI, S.; KOOSHA, M.; BABAPOOR, A. Green synthesis of supermagnetic Fe₃O₄–MgO nanoparticles via Nutmeg essential oil toward superior anti-bacterial and anti-fungal performance. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v.27, p. 101352, 2019.

NAKAMURA, H.; MATSUI, Y. The preparation of novel silica gel hollow tubes. **Advanced Materials**, v. 7, n. 10, p. 871-872, 1995.

NASROLLAHZADEH, M.; ISSAABADI, Z.; SAJJADI, M.; SAJADI, S. M.; ATAROD, M. et al. Types of nanostructures. In: **Interface Science and Technology**. Elsevier, p. 29-80, 2019.

NAZAROV, M. BUKESOV, S., KANG, J. H., JEON, D. Y., POPOVICI, E. J., MURESAN, L., & AKMAEVA, T. Synthesis and luminescent performances of red emitted phosphors in systems Y₂O₃-LA₂O₃-GD₂O₃, Y₂O₂S-LA₂O₂S-GD₂O₂S AND YVO₄-GDVO₄ doped by EU³⁺. **Moldavian Journal of the Physical Sciences**, v. 2, n. 3/4, p. 311–326, 2003.

NOVAL, V. E.; PUENTES, C. O.; CARRIAZO, J. G. Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con multiples aplicaciones en catálisis heterogénea. **Revista Colombiana de Química**, v. 46, n. 1, p. 42-59, 2017.

PACKIYARAJ, P.; THANGADURAI, P. Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped cubic Y₂O₃ nanophosphors. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 997-1003, 2014.

PETROV, D. A.; IVANTSOV, R. D.; ZHARKOV, S. M.; VELIKANOV, D. A.; MOLOKEEV, M. S.; LIN, C. R.; TSO, C. T.; HSU, H. S.; TSENG, Y. T.; LIN, E. S. EDELMAN, I. S. Magnetic and magneto-optical properties of Fe₃O₄ nanoparticles modified with Ag. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 493, p. 165692, 2020.

QI, H.; WANG, L.; ZUO, T.; DENG, S.; LI, Q.; LIU, Z. H.; HE, X. Hollow Structure VS₂@ Reduced Graphene Oxide (RGO) Architecture for Enhanced Sodium-Ion Battery Performance. **ChemElectroChem**, v. 7, n. 1, p. 78-85, 2020.

RAJABZADEH, M.; KHALIFEH, R.; ESHGHI, H.; BAKAVOLI, M. A facile hydrothermal synthesis of novel hollow triple-shell CuNiFe₂O₄ nanospheres with robust catalytic performance in the Suzuki–Miyaura coupling reaction. **Journal of Catalysis**, v. 360, p. 261-269, 2018.

RAO, C. N. R.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. K. Nanomaterials – An Introduction. In: **The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications**. John Wiley & Sons, 2006.

RÉTI, B.; KISS, G. I.; GYULAVÁRI, T.; BAAN, K.; MAGYARI, K.; HERNADI, K. Carbon sphere templates for TiO₂ hollow structures: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Catalysis Today**, v. 284, p. 160-168, 2017.

RIVALDO-GÓMEZ, C. M.; FERREIRA, F. F.; LANDI, G. T.; & SOUZA, J. A. New route for hollow materials. **Scientific reports**, v. 6, p. 32107, 2016.

RODRIGUEZ, G. J. B. O porque de estudarmos os materiais magnéticos. **Revista Brasileira de Ensino de Física vol**, v. 20, n. 4, p. 315, 1998.

RONDA, C. Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors *In*: RONDA, C. **Luminescence: from theory to applications**. John Wiley & Sons, p. 1-34, 2007.

SATOH, Y.; NAJAFOV, H.; OHSHIO, S.; SAITOH, H. Luminescence properties from C 2 site of C-type cubic Y₂O₃: Eu whiskers. **Advances in Technology of Materials and Materials Processing Journal**, v. 7, n. 1, p. 43-46, 2005.

SETHULAKSHMI, N.; MISHRA, A.; AJAYAN, P. M.; KAWAZOE, Y.; ROY, A. K.; SINGH, A. K.; TIWARY, C. S. Magnetism in two-dimensional materials beyond graphene. **Materials Today**, v.27, p. 107-122, 2019.

SHANG, B.; ZHANG, X.; JI, R.; WANG, Y.; HU, H.; PENG, B.; DENG, Z. Preparation of colloidal polydopamine/Au hollow spheres for enhanced ultrasound contrast imaging and photothermal therapy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 106, p. 110174, 2020.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 3ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2003.

SILVA, J. M.; DUARTE, A. R. C.; CUSTÓDIO, C. A.; SHER, P.; NETO, A. I.; PINHO, A. C.; FONSECA, J.; REIS, R. L; MANO, J. F. Nanostructured hollow tubes based on chitosan and alginate multilayers. **Advanced healthcare materials**, v. 3, n. 3, p. 433-440, 2014.

SILVA, Rafael Lucas de Sousa. **Síntese do Fe₃O₄ @ SiO₂: phen: Eu³⁺: um nanocompósito magnético luminescente visando aplicações biomédicas**. 2017. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2017.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; DIAS, I. L. T.; LANZA, M. R.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1755-1774, 2008.

SUN, B.; ZHOU, W.; LI, H.; REN, L.; QIAO, P.; XIAO, F.; WANG, L.; JIANG, B.; FU, H. Magnetic Fe₂O₃/mesoporous black TiO₂ hollow sphere heterojunctions with wide-spectrum response and magnetic separation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 235-242, 2018.

SUN, H.; WANG, L.; CHU, D.; MA, Z.; WANG, A. Facile fabrication of multishelled Cr₂O₃ hollow microspheres with enhanced gas sensitivity. **Materials Letters**, v. 140, p. 158-161, 2015.

SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Metal nanostructures with hollow interiors. **Advanced Materials**, v. 15, n. 7-8, p. 641-646, 2003.

TIONGCO, D. C. M.; JADHAV, H. S.; ROY, A.; SEO, J. G. Solvothermal Synthesis of Mesoporous 3D-CuCo₂O₄ Hollow Tubes as Efficient Electrocatalysts for Methanol Electro-Oxidation. **ChemCatChem**, 2019.

TONG, L.; DING, X.; REN, X.; YANG, X.; YANG, H. Double-shell structured nanocomposites with magnetic and fluorescent properties. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 117-120, 2015.

TONG, L.; REN, X.; CHEN, X.; DING, H.; YANG, X.; YANG, H. Magnetic and luminescent Fe₃O₄/Y₂O₃: Eu³⁺ composites with hollow spheres and mesoporous silica. **Dyes and Pigments**, v. 106, p. 182-187, 2014.

TU, D.; ZHENG, W.; HUANG, P.; CHEN, X. Europium-activated luminescent nanoproboscopes: From fundamentals to bioapplications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 378, p. 104-120, 2019.

UNAL, F.; KAYA, F.; KAZMANLI, K. Effects of dopant rate and calcination parameters on photoluminescence emission of Y₂O₃: Eu³⁺ phosphors: A statistical approach. **Ceramics International**, v. 45, n. 14, p. 17818-17825, 2019.

VALEUR, B. Introduction: On the origin of the terms fluorescence, phosphorescence, and luminescence. *In*: VALEUR, B.; BROCHON, J. C. **New Trends in Fluorescence Spectroscopy**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001.

XU, Z.; GAO, Y.; LIU, T.; WANG, L.; BIAN, S.; LIN, J. General and facile method to fabricate uniform Y₂O₃: Ln³⁺ (Ln³⁺ = Eu³⁺, Tb³⁺) hollow microspheres using polystyrene spheres as templates. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 40, p. 21695-21703, 2012.

WANG, Q.; YANG, X.; YU, L.; YANG, H. Magnetic and luminescent properties of Fe/Fe₃O₄@ Y₂O₃: Eu nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 37, p. 9098-9104, 2011.

WANG, T.; XU, H.; WANG, Y.; ZENG, Y.; LIU, B. Porous SnO₂ triple-shelled hollow nanoboxes for high sensitive toluene detection. **Materials Letters**, p. 127320, 2020.

WANG, X.; FENG, J. I.; BAI, Y.; ZHANG, Q.; YIN, Y. Synthesis, properties, and applications of hollow micro-/nanostructures. **Chemical reviews**, v. 116, n. 18, p. 10983-11060, 2016.

WANG, Z.; TANG, Y.; FAN, D.; LIU, X.; WANG, Y.; LI, J. G. One-step microwave synthesis of (Gd, Eu) PO₄ urchin-like hollow spheres: Enhanced luminescence and pH-sensitive drug delivery properties. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 153809, 2020.

YAN, H.; ZHANG, J.; YOU, C.; SONG, Z.; YU, B.; SHEN, Y. Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 46-52, 2009.

YANG, X.; FU, J.; JIN, C.; CHEN, J.; LIANG, C.; WU, M.; ZHOU, W. Formation mechanism of CaTiO₃ hollow crystals with different microstructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 40, p. 14279-14287, 2010.

YANG, X.; LI, Y.; ZHANG, P.; SUN, L.; REN, X.; MI, H. Hierarchical hollow carbon spheres: Novel synthesis strategy, pore structure engineering and application for micro-supercapacitor. **Carbon**, v. 157, p. 70-79, 2020.

YANG, Z.; LI, M.; YANG, L.; LIU, J.; WANG, Y.; HE, Q. Constructing uniform Fe₃O₄@ C@ MnO₂ microspheres with yolk-shell interior toward enhancement in microwave absorption. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 152795, 2019.

YAZDANI, F.; SEDDIGH, M. Magnetite nanoparticles synthesized by co-precipitation method: The effects of various iron anions on specifications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 184, p. 318-323, 2016.

YEW, Y. P.; SHAMELI, K.; MIYAKE, M.; KHAIRUDIN, N. B. B. A.; MOHAMAD, S. E. B.; NAIKI, T.; LEE, K. X. Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

YU, L.; HU, H.; WU, H. B.; LOU, X. W. Complex hollow nanostructures: synthesis and energy-related applications. **Advanced Materials**, v. 29, n. 15, p. 1604563, 2017.

ZHANG, B. **Physical fundamentals of nanomaterials**. Elsevier, p.1-18, 2018.

ZHANG, L.; DONG, W. F.; SUN, H. B. Multifunctional superparamagnetic iron oxide nanoparticles: design, synthesis and biomedical photonic applications. **Nanoscale**, v. 5, n. 17, p. 7664-7684, 2013.

ZHANG, Q.; WANG, W.; GOEBL, J.; YIN, Y. Self-templated synthesis of hollow nanostructures. **Nano Today**, v. 4, n. 6, p. 494-507, 2009.

ZHAO, Y.; HUANG, Y.; WANG, Q.; WANG, K.; ZONG, M.; WANG, L.; SUN, X. Hollow Zn₂SnO₄ boxes coated with N-doped carbon for advanced lithium-ion batteries. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 2275-2280, 2014.

ZHAO, Y.; JIANG, L. Hollow micro/nanomaterials with multilevel interior structures. **Advanced Materials**, v. 21, n. 36, p. 3621-3638, 2009.

ZENG, Y.; GUO, N.; LI, H.; WANG, Q.; XU, X.; YU, Y.; HAN, X. YU, H. A novel route to manufacture WO₃@ MoS₂ p–n heterostructure hollow tubes with enhanced photocatalytic activity. **Chemical communications**, v. 55, n. 5, p. 683-686, 2019.

ZOU, H.; WU, S.; SHEN, J. Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications. **Chemical reviews**, v. 108, n. 9, p. 3893-3957, 2008.