



Universidade Federal de Goiás  
Regional de Catalão  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



**Síntese e Caracterização do *core-shell*  
 $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+} @\text{TiO}_2$**

**Paula Daiany Gonçalves Silva**

**\*Bolsa Capes**

**Catalão – GO**

**Março/ 2016**

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS 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 nº 9610/98, 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.

**1. Identificação do material bibliográfico:**     **Dissertação**     **Tese**

**2. Identificação da Tese ou Dissertação**

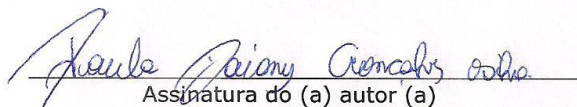
Nome completo do autor: Paula Daiany Gonçalves Silva

Título do trabalho: Síntese e caracterização do *core-shell*  $ZrO_2:Y^{3+}@TiO_2$

**3. Informações de acesso ao documento:**

Concorda com a liberação total do documento  SIM     NÃO<sup>1</sup>

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

  
Assinatura do (a) autor (a)

Data: 24 / 10 / 2016.

<sup>1</sup> Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.



Universidade Federal de Goiás  
Regional de Catalão  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização do *core-shell*  $ZrO_2:Y^{3+}@TiO_2$**

**Paula Daiany Gonçalves Silva**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão em cumprimento as exigências para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientador: Professor Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

**Catalão – GO**

**Março/ 2016**



Relatório de Defesa de Dissertação  
 Candidata: **Paula Daiany Gonçalves Silva**

Aos 21/03/2016 às 09:00 horas realizou-se na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão nas formas e termos do Regimento Interno do Programa de Pós-Graduação em Química a Defesa de Dissertação de Mestrado sob o título: “**Síntese e Caracterização do Core-Shell  $ZrO_2:Y^{3+}@TiO_2$** ” apresentada pela candidata: **Paula Daiany Gonçalves Silva**. Ao final dos trabalhos a banca examinadora reuniu-se em sessão reservada para o julgamento tendo os membros chegado ao seguinte resultado:

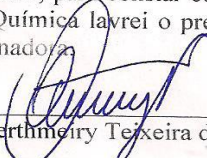

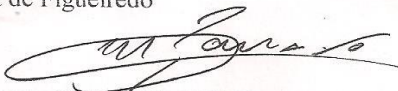
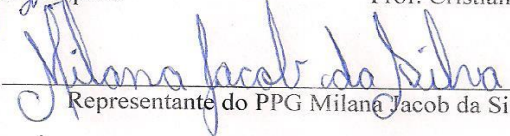
Participantes da Banca:	Função	Instituição
Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo	Presidente	UFG – Catalão
Prof. Dr. Marcelo Zampieri	Titular	UFPR
Prof. Dr. Cristiano Morita Barrado	Titular	UFG – Catalão

Resultado Final: APROVADA

Parecer da Comissão Julgadora:

FORAM INDICADAS ALTERAÇÕES A SEREM FEITAS PARA O TRABALHO FINAL.

Encerrada a sessão reservada, o presidente informou ao público presente o resultado. Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada e, para constar eu Milana Jacob da Silva representante do Programa de Pós Graduação em Química lavrei o presente relatório que será assinado por mim e pelos membros da banca examinadora.

  
 Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo  
  
 Prof. Dr. Marcelo Zampieri  
  
 Prof. Cristiano Morita Barrado  
  
 Representante do PPG Milana Jacob da Silva

Não houve alteração no título.                      (    ) Houve. O novo título passa a ser:

\_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

*Dedico esse trabalho aos meus pais Jtaulo e Lourdes,  
a minha irmã Gabriela e ao meu esposo Robson, que  
sempre me apoiaram em todos os momentos e me  
amparam nas dificuldades.*

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado à oportunidade de estar realizando o mestrado e principalmente por me dar forças e amparo nos momentos difíceis.

Aos meus pais Paulo e Lourdes pelo apoio e incentivo em todos os momentos. A minha irmã Gabriela pelo carinho e por sempre escutar os meus choros.

Ao meu esposo Robson por sempre me incentivar e me falar palavras de apoio, nunca deixando que eu desanimasse mesmo nos momentos difíceis, afinal são nove anos de cumplicidade e companheirismo.

Ao professor Dr. Máximu Siu Li pela realização das medidas de fotoluminescência.

A Dra. Tatiane Oliveira do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução pela realização das medidas de MET e pela receptividade no laboratório.

Ao meu orientador Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo muito obrigada pelo apoio, pelos ensinamentos, pela paciência no decorrer desses dois anos e principalmente pelo incentivo para a realização da prova do mestrado. Só tenho a agradecer por tudo que me ensinou.

As minhas amigas de mestrado Maria Aparecida, Francielle, Rafaela por todas as ajudas, pelos dias de estudo juntas, pelas risadas e choros, foi muito bom conhecer vocês e conviver nesses dois anos.

Aos meus colegas Larissa, Rívia, Márcia, Nara, Guilherme, Weber pelo apoio.

Aos colegas do grupo Rafael, Ana Carolina, Aline, Maria Elisa. Em especial quero agradecer de coração a Ariadne e o Murillo por me ajudarem e por transmitir novos ensinamentos.

Aos técnicos e estagiários do curso de Química: Márcia, Glenda, Régis, Carol e Marina.

A todos os professores do Curso de Química pelos ensinamentos passados durante os anos de graduação.

A Universidade Federal de Goiás Regional Catalão e ao Curso de Química que permitiram a realização deste trabalho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

*“Ser Feliz é encontrar forças no perdão,  
esperança nas batalhas, segurança no palco  
do medo, amor nos desencontros.*

*É agradecer a Deus a cada minuto pelo milagre da vida.”*

*Fernando Pessoa.*

## Resumo

Desde o início da década de 90 pesquisadores vêm investigando a combinação de nanocompósitos constituídos por multicamadas, os quais apresentam melhor eficiência do que suas partículas individuais correspondentes, podendo apresentar em alguns casos, novas propriedades. A estrutura obtida é denominada *core-shell*. No presente trabalho, foram sintetizados  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  recobertos com  $\text{TiO}_2$ , obtendo nanocompósitos  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  com espessura de 10, 20 e 50% de *shell*. Foi estudada a propriedade fotoluminescente (FL) dos nanocompósitos. Tal interesse deve-se ao fato de que a ordem/desordem estrutural na interface dos sistemas do tipo *core-shell* pode ser possibilitar processos de recombinação responsáveis pela emissão fotoluminescente destes materiais. As nanopartículas do *core* e do *shell* foram obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos. As amostras foram caracterizadas por difração de Raios X (DRX) a fim de se identificar a formação do nanocompósito e avaliar a ordem estrutural nos materiais sintetizados. O *core* foi obtido com estrutura tetragonal e o *shell* com estrutura anatase. A partir dos difratogramas foram realizados cálculos do tamanho de cristalito e parâmetros de rede. Na caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), não foi possível diferenciar o *core* do *shell* pelas imagens, uma vez que ambos encontram-se estruturalmente ordenados, sendo necessária a análise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX), na qual verificou-se a presença dos elementos Zr e Ti que compõem o nanocompósito *core-shell*. Os resultados de emissão FL foram explicados em função da espessura do *shell*, bem como pelo efeito da temperatura de calcinação na ordem-desordem estrutural do material. Para avaliar o desempenho da emissão FL dos nanocompósitos foram calculadas as coordenadas de cromaticidade, baseado nos espectros de emissão FL.

Palavras-Chave: *Core-shell*, Método dos Precursores Poliméricos, Emissão Fotoluminescente.

### Abstract

Since the early 90's researchers have investigated the combination of nanocomposites comprised of multilayers, which have better efficiency than their corresponding individual particles, may present in certain cases, new properties. The resulting structure is called a *core-shell*. In this study, were synthesized  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  coated with  $\text{TiO}_2$ , obtaining nanocomposites  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  with a thickness of 10, 20 and 50% *shell*. The photoluminescent property (FL) of the nanocomposites was studied. Such interest is due to the fact that the order/disorder structural at the interface of the *core-shell* type systems may be possible recombination processes responsible for the photoluminescence emission of these materials. Nanoparticles of the *core* and the *shell* were obtained by the Method of Polymeric Precursors. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) to identify the formation of the nanocomposite and evaluate the structural order in the synthesized materials. The *core* was obtained with tetragonal structure and the *shell* with anatase structure. From the diffractograms have been carried out calculations of the crystallite size and lattice parameters. The characterization by Transmission Electron Microscopy (TEM), it was not possible to differentiate the *core* of the *shell* by the images, since both are structurally ordered, requiring analysis by Energy Dispersive X-ray (EDX), which was verified the presence of Zr and Ti elements that comprise the *core-shell* nanocomposite. The FL emission results were explained as a function of the *shell* thickness, as well as the effect of calcination temperature on the order-disorder structural material. To evaluate the performance of the FL issuing nanocomposites were calculated chromaticity coordinates, based on the FL emission spectra.

Keywords: *Core-shell*, Method of Polymeric Precursors, Photoluminescent emission.

### **Lista de Abreviaturas**

BANP - Par elétron buraco armadilhado em estados profundos de energia

BANR - Buraco armadilhado em estado raso de energia

BL - Buraco livre

CIE - Diagrama de cromaticidade

DRX - Difração de raios X

EANP - Elétron armadilhado em um estado de energia raso

EANP - Elétron armadilhado em um estado profundo de energia

EDS - Energia dispersiva de Raios X

EL - Elétron livre

FL - Fotoluminescência

FWHM - Cálculo da largura à meia altura

MET- Microscopia eletrônica de transmissão

MPP - Método dos precursores poliméricos

TC - Tamanho médio do cristalito

TR - Terras-raras

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação esquemática das formas polimórficas da $ZrO_2$ : a) monoclinico b) tetragonal c) cúbico .....	3
Figura 1.2: Ilustração das estruturas dos polimorfos do $TiO_2$ .....	5
Figura 1.3: Reação de esterificação entre um álcool polihidróxido e um ácido carboxílico.....	8
Figura 1.4 : Representação esquemática do método dos precursores. ....	9
Figura 1.5: Ilustração do sistema do tipo <i>core-shell</i> a) $ZrO_2@TiO_2$ , b) $ZrO_2@Al_2O_3$ .....	10
Figura 1.6: Publicações com sistema <i>core-shell</i> durante 1999 e novembro de 2015, dados coletados no banco Science Direct.....	12
Figura 1.7: Diferentes tipos de nanopartículas do tipo <i>core-shell</i> : a) partículas esféricas concêntricas; b) partículas não esféricas; c) sistemas com múltiplos núcleos revestidos com a mesma camada; d) múltiplas camadas concêntricas; e) núcleo pequeno e móvel com núcleo vazio.....	13
Figura 1.8: Ilustração esquemática para a obtenção do sistema <i>core-shell</i> com estrutura em forma de lágrima.....	14
Figura 1.9: Processo de excitação e emissão para um material hipotético .....	17
Figura 1.10: Diagrama de cromaticidade CIE.....	19
Figura 1.11: Funções $X_c, Y_c$ e $Z_c$ utilizados para obtenção das coordenadas de cromaticidade.....	20
Figura 3.1. Fluxograma das sínteses utilizadas na obtenção dos materiais em estudo.....	28
Figura 3.2: Na técnica de difração de pó, a amostra espalhada sobre uma placa é exposta a um feixe de raios X monocromático. O padrão de difração é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos .....	31
Figura 4.1: Digratograma do tratamento térmico do <i>core</i> $ZrO_2:Y^{3+}$ nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C .....	35
Figura 4.2: Digratograma do tratamento térmico do <i>shell</i> $TiO_2$ nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C. ....	36
Figura 4.3: Difrátogramas de raios X para o <i>core-shell</i> $ZrO_2:Y^{3+}@TiO_2$ , com espessura de <i>shell</i> de 10% e temperaturas de calcinação 400, 500 e 600 °C..	37
Figura 4.4: Difrátogramas de raios X para o <i>core-shell</i> $ZrO_2:Y^{3+}@TiO_2$ , com espessura de <i>shell</i> de 20% e temperaturas de calcinação 400, 500 e 600 °C..	38

Figura 4.5: Difratoogramas de raios X para o <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ , com espessura de <i>shell</i> de 50% e temperaturas de calcinação 400, 500 e 600 °C..	39
Figura 4.6: Difratoograma de raios X comparando $\text{ZrTiO}_4$ ; $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$ e <i>core-shell</i> .....	40
Figura 4.7: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> calcinado à 500 °C com visão ampliada.....	44
Figura 4.8: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> calcinado à 500 °C com zoom em uma região .....	45
Figura 4.9: EDS da região selecionada do sistema <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> tratado calcinado à 500 °C.....	46
Figura 4.10: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> calcinado à 600 °C com visão ampliada .....	47
Figura 4.11: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> calcinado à 600 °C com zoom em uma região .....	48
Figura 4.12: EDS da região selecionada do sistema <i>core-shell</i> $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> tratado calcinado à 600 °C.....	49
Figura 4.13: Relação de ordem-desordem estrutural do nanocompósito do tipo <i>core-shell</i> à temperatura de 400 °C. ....	50
Figura 4.14: Relação de ordem-desordem estrutural do nanocompósito do tipo <i>core-shell</i> à temperatura de 500 °C. ....	51
Figura 4.15: Relação de ordem-desordem estrutural do nanocompósito do tipo <i>core-shell</i> à temperatura de 600 °C. ....	52
Figura 4.16: Espectros de fotoluminescência do sistema $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 10% de <i>shell</i> tratados a diferentes temperaturas.....	53
Figura 4.17: Representação esquemática do sistema $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 10% de <i>shell</i> .....	53
Figura 4.18: Espectros de fotoluminescência do sistema $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 20% de <i>shell</i> tratados a diferentes temperaturas. ....	55
Figura 4.19: Representação esquemática do sistema $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 20% de <i>shell</i> .....	55
Figura 4.20: Espectros de fotoluminescência do sistema $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> tratados a diferentes temperaturas.....	57
Figura 4.21: Representação esquemática do sistema $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ recoberto com 50% de <i>shell</i> .....	57

Figura 4.22: Diagrama de Cromaticidade $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ - 10%- (A) 400, (B) 500 e (C) 600 °C.....	59
Figura 4.23: Diagrama de Cromaticidade $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ - 20%- (A) 400, (B) 500 e (C) 600 °C.....	61
Figura 4.24: Diagrama de Cromaticidade $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ - 50%- (A) 400, (B) 500 e (C) 600°C.....	63

## Lista de Tabela

Tabela 1.1: Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia .....	4
Tabela 1.2: Características cristalograficas do TiO <sub>2</sub> .....	6
Tabela 1.3: Diferentes formas de luminescência.....	15
Tabela 1.4: Possíveis transições eletrônicas no processo de emissão luminescente.....	16
Tabela 3.1: Reagentes utilizados para as sínteses.....	25
Tabela 4.1: Tamanho médio do cristalito do <i>core</i> e dos nanocompósitos <i>core-shell</i> , com diferentes espessuras de <i>shell</i> e diferentes temperaturas de calcinação .....	42
Tabela 4.2: Parâmetro de rede do dos nanocompósitos <i>core-shell</i> , com diferentes espessuras de <i>shell</i> e diferentes temperaturas de calcinação .....	43
Tabela 4.3: Coordenadas (x e y) do sistema ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> - 10%- 400 (A), 500 (B) e 600 °C (C) .....	60
Tabela 4.4: Coordenadas (x e y) do sistema ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> - 20%- 400 (A), 500 (B) e 600 °C (C) .....	62
Tabela 4.5: Coordenadas (x e y) do sistema ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> - 50%- 400 (A), 500 (B) e 600 °C (C) .....	64

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	2
1.1. Óxido de zircônia. ....	2
1.2. Dióxido de titânio. ....	4
1.3. Métodos dos Precursores Poliméricos.....	7
1.4. Nanocompósitos do tipo <i>Core-Shell</i> .....	9
1.5. Luminescência .....	14
1.6. Cromaticidade .....	19
2. OBJETIVOS .....	23
2.1. Objetivo Geral. ....	23
2.2. Objetivos Específicos. ....	23
3. METODOLOGIA .....	25
3.1. Materiais. ....	25
3.2. Métodos. ....	25
3.2.1. Preparação dos citratos de titânio e de zircônio.....	25
3.2.2. Síntese do <i>Core</i> $ZrO_2:Y^{3+}$ .....	26
3.2.3. Síntese do <i>Core-Shell</i> .....	27
3.2.4. Preparação do Sistema $Zr_{0,8}Ti_{0,2}O_2$ e $ZrTiO_4$ .....	29
3.3. CARACTERIZAÇÕES .....	29
3.3.1. Difração de Raio X (DRX). ....	29
3.3.1.1. Calculo da Largura à Meia altura (FWHM) e Tamanho Médio do Cristalito (TC) .....	31
3.3.1.2. Parâmetros de Rede .....	32
3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	32
3.3.3. Emissão Fotoluminescente (FL).....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1. Difração de Raios X.....	35
4.1.1. Caracterização do <i>Core</i> .....	35
4.1.2. Caracterização do <i>Shell</i> .....	36

	XV
4.1.3. Caracterização do Nanocompósito <i>Core-Shell</i> .....	37
4.1.4. Tamanho Médio do Cristalito (TC) e Parâmetro de Rede .....	41
4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	44
4.3. Interface <i>Core-Shell</i> .....	49
4.4. Luminescência .....	52
4.5. Cromaticidade (CIE). .....	58
5. CONCLUSÃO .....	66
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

# Capítulo 1

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Óxido de zircônia

A zircônia ( $ZrO_2$ ), também conhecida como dióxido de zircônio, pode ser encontrada na natureza na forma de dois tipos de minérios: o zircão ( $ZrSiO_4$ ) e a badeleíta ( $ZrO_2$ ). Entre os materiais comerciais, o zircão é o mais comum e amplamente distribuído. A badeleíta possui 80-90% de  $ZrO_2$  e geralmente é encontrada em associação com outros óxidos, como:  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  como principais impurezas, além do  $HfO_2$  que possui estrutura e propriedades semelhantes ao  $ZrO_2$  [1].

A zircônia ( $ZrO_2$ ), vêm atraindo grande interesse entre os pesquisadores por possuir uma ampla área de aplicação. Garvie (1978) [2] já havia descrito que este tipo de cerâmica poderia apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura como os aços, denominando as cerâmicas como “aço cerâmico” [3].

O  $ZrO_2$  possui diferentes propriedades tais como elevada área superficial, excelentes propriedades ópticas, maior resistência à fratura, alta difusividade de oxigênio, propriedades mecânicas, estabilidade térmica e química, baixa condutividade térmica, propriedades ácidas e alta capacidade de troca iônica. Por isso vêm sendo largamente utilizado como materiais cerâmicos, materiais ópticos, sensores de gás, implantes ortopédicos e dentários, revestimento térmico, células de combustível, sensores e catalisador, etc [4-9].

A zircônia não dopada apresenta três tipos de estrutura cristalina durante o ciclo térmico: a) monoclinica estável até 1173 °C, b) tetragonal estável até 2370 °C e c) cúbica onde sua estabilidade é garantida a partir da temperatura de fusão de 2370 °C conforme ilustrado na Figura 1.1. Em condições normais de temperatura e pressão, ela adota uma estrutura monoclinica, com o  $Zr^{4+}$  coordenado por sete ânions. Com o aumento da temperatura, a zircônia transforma-se em zircônia tetragonal com estrutura do tipo fluorita distorcida, onde o  $Zr^{4+}$  está coordenado por oito ânions, mas duas distâncias entre ânions e cátions,  $Zr^{4+} - O^{-2}$  são diferentes das demais. A

temperaturas superiores a 2370 °C transforma-se em zircônia cúbica com estrutura do tipo fluorita perfeitamente coordenado por oito ânions. Estas transformações são reversíveis com o resfriamento [8, 10].

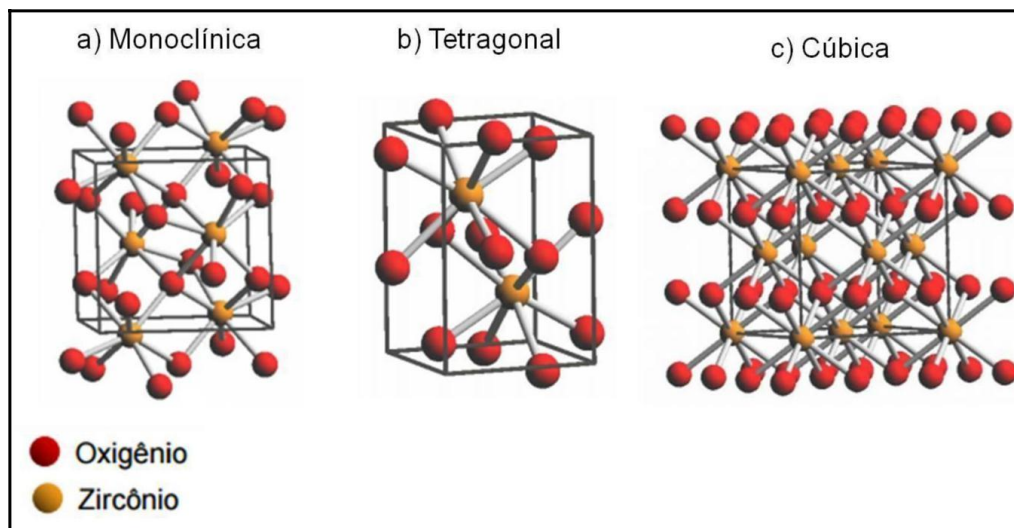


Figura 1.1: Representação esquemática das formas polimórficas da  $ZrO_2$ : a) monoclinico b) tetragonal c) cúbico [11].

Uma fase tetragonal metaestável adicional em temperaturas de aproximadamente 650 °C também é relatada, em preparações que envolvem temperaturas de calcinação moderada com o objetivo de obter sistemas com elevada área superficial, essa fase intermediária é atribuída tanto às impurezas quanto ao tamanho de cristalitos [8].

Em cerâmicas de zircônia pura a grande variação de volume associada a transformações de fase durante o resfriamento, gera microtrincas ao redor da partícula resultando em uma cerâmica frágil [12, 13]. Estas transformações são do tipo martensítica, as mesmas implicam em mudanças de fases de uma estrutura cristalina para outra e ocorrem por processos sem difusão, gerando cisalhamentos acompanhados de uma mudança sistemática de forma na região transformada [14, 15]. A transformação da fase tetragonal para monoclinica envolve uma expansão volumétrica anisotrópica de aproximadamente 4%, devido ao aumento abrupto dos parâmetros de rede da célula unitária tetragonal para monoclinica.

Na Tabela 1.1 estão representados os parâmetros da rede das diversas formas cristalinas da zircônia, à temperatura ambiente.

Tabela 1.1: Dados cristalográficos das estruturas polimórficas da zircônia [16].

Estrutura Cristalina	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Parâmetros de rede	$(a \neq b \neq c)$	$(a = b \neq c)$	$(a = b = c)$
Ângulo	$\alpha = \sigma = 90^\circ \neq \beta$	$\alpha = \sigma = 90^\circ = \beta$	$\alpha = \sigma = 90^\circ = \beta$
Número de coordenação	7	8	8

A utilização de dopantes como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e terras raras (TR) ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ ) favorece a estabilização das fases cúbicas e tetragonais em temperaturas ambientes. Composições que contêm mais de 8% em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  estabiliza a fase cúbica do  $\text{ZrO}_2$  à temperatura ambiente, enquanto que as composições contendo 2-3% estabiliza a fase tetragonal, e composições entre esses valores gera uma mistura de fases tetragonais e cúbicas [17, 18].

Subbarao (1981) [19], Song, Xie (2011) [20] e Keuper, Berthold (2014) [21] pesquisaram sobre a cinética do tamanho das partículas e as transformações de fases do  $\text{ZrO}_2$ . Ele atribuiu à mudança do número de oxigênio ligado na rede a substituição do íon zircônio,  $\text{Zr}^{4+}$ , por um dopante de menor valência  $\text{TR}^{3+}$ . O surgimento destas vacâncias de  $\text{O}^{2-}$  é uma forma de contrabalancear as cargas, garantindo a neutralidade do material. A desordem ocasionada pela adição dos dopantes promove a estabilização das fases cristalinas a altas temperaturas da zircônia em baixas temperaturas [22, 23].

## 1.2. Dióxido de titânio

Na natureza, o dióxido de titânio também conhecido como titânia ou  $\text{TiO}_2$  é polimórfico, podendo ser encontrado em três fases cristalinas diferentes: anatase, bruquita e rutilo com ilustra a Figura 1.2. As fases anatase

e rutilo possuem sistema cristalográfico tetragonal e a fase bruquita sistema cristalográfico ortorrômbico [24].

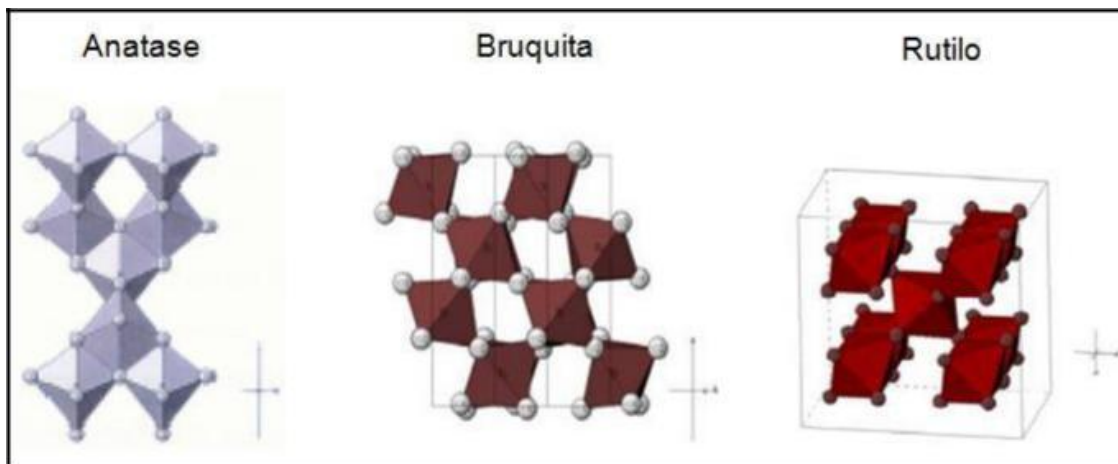


Figura 1.2: Ilustração das estruturas dos polimorfos do TiO<sub>2</sub> [25].

As fases rutilo e anatase ocorrem naturalmente, mas também podem facilmente ser sintetizadas em laboratório, tendo o cristal rutilo uma estrutura mais compacta que a forma anatase. Apresentam diferenças importantes entre si, como o índice de refração mais alto, maior estabilidade e uma maior densidade da forma rutilo. A fase bruquita ocorre naturalmente na natureza e é extremamente difícil de ser sintetizada [26].

TiO<sub>2</sub> nas suas fases anatase e rutilo são as mais utilizadas e conseqüentemente são as mais estudadas, suas células unitárias podem ser descritas como tendo um átomo de titânio rodeado por seis átomos de oxigênio em uma configuração octaédrica. A diferença entre as células unitárias estão nas distorções e disposições destes octaedros. Na fase anatase cada octaedro está em contato com outros oito vizinhos e estes estão ligados entre si pelos vértices, já na fase rutilo cada octaedro está rodeado por outros dez vizinhos e os mesmos estão conectados pelas pontas [25]. As transformações da fase anatase para a fase rutilo não ocorrem em temperaturas de transições definidas, elas ocorrem sobre uma extensa faixa de temperatura que compreende entre 450 °C e 1175 °C, que são influenciadas pelos métodos de

sínteses empregados, como são observados nas sínteses que empregam o métodos hidrotérmicos assistido por microondas [27, 28].

Na Tabela 1.2 estão apresentadas algumas características cristalográficas das principais fases do dióxido de titânio.

Tabela 1.2: Características cristalográficas do TiO<sub>2</sub> [25].

Estrutura Cristalina	Anatase	Bruquita	Rutilo
Sistema Cristalino	Tetragonal	Ortorrômico	Tetragonal
Parâmetros de rede (Å)	a= 3,785 c= 9,514	a= 9,184 b= 5,447 c= 5,145	a= 4,594 c= 2,959
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,82-3,97	4,08-4,18	4,23-5,5

A entalpia de transição da fase anatase para rutilo é muito baixa, no entanto a anatase é cineticamente mais estável, uma vez que sua passagem para a fase rutilo é muito lenta à temperatura ambiente, no entanto a fase rutilo é termodinamicamente mais estável. Estas transformações são muito estudadas, visto que são parâmetros que determinam a utilização da titânia em processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos. Tais transformações ocorrem devido a um aumento de temperatura ou pressão, e são influenciadas por diversos fatores tais como, defeitos de superfície que dependem principalmente do método de síntese empregado, presença de contaminantes, tamanho de partículas e aplicação de pressão [25, 29]. As rotas de síntese mais empregadas na obtenção do TiO<sub>2</sub> são precipitação homogênea [30], método solvotérmico [31], métodos hidrotérmicos assistido por microondas [32], síntese por combustão [33], método sol-gel [34], método Pechini [35], método dos precursores poliméricos [36], dentre outros.

### 1.3. Métodos dos Precursores Poliméricos

Existe uma gama muito extensa de métodos sendo desenvolvidos para a obtenção de pós cerâmicos. Tais métodos tem sido de grande relevância, uma vez que grande parte das propriedades de uma cerâmica dependem das características originais dos pós utilizados, nas quais tais características são afetadas pelo método de síntese empregado [37].

O método dos precursores poliméricos (MPP) é uma derivação do patenteado por Pechini em (1967), em seu trabalho ele relata a síntese de titanatos e niobatos alcalinos [38]. Uma das principais dificuldades encontradas no método proposto por Pechini é a solubilidade dos sais na matriz polimérica. Logo, uma das primeiras variações do método proposto por Pechini advém da adição de água a resina polimérica, modificando assim a viscosidade e possibilitando uma maior solubilidade dos sais na resina [39].

O princípio do MPP baseia-se, na síntese de um poliéster a partir de uma reação de condensação, uma reação reversível, na qual um ácido carboxílico, comumente utilizado o ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) reage com um álcool poliálcool, geralmente usado o etilenoglicol ( $C_2H_6O_2$ ), produzindo éster e água, como apresentado na Figura 1.3. A reação ocorre em temperaturas moderadas de 80 a 100 °C, sendo favorecida pela redução de água no meio [39]. Tem apresentado grandes vantagens; apresentando-se como um processo eficiente para a obtenção de pós nanométricos com alto grau de pureza e homogeneidade química, além de apresentar um custo relativamente baixo e não necessitar de aparelhagens sofisticadas [39, 40].

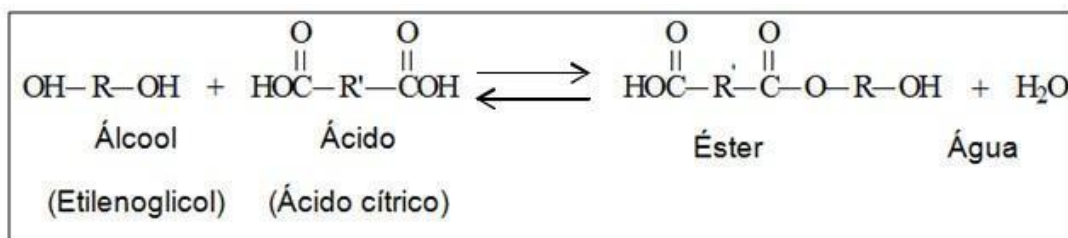


Figura 1.3: Reação de esterificação entre um álcool polihidróxido e um ácido carboxílico.

Na síntese pelo MPP espera-se que a mistura de sais metálicos (cloretos, carbonetos, nitratos) reaja com o ácido carboxílico formando citratos metálicos (um complexo organometálico). O ácido cítrico é constituído por três grupos de ácidos carboxílicos (-COOH) e um grupo alcoólico (-OH), que formam quelatos muito estáveis com vários cátions metálicos. Após a síntese da solução de citrato é acrescentado ao sistema o etilenoglicol que sofre fácil esterificação em temperaturas moderadas, para promover a polimerização entre o citrato dos íons metálicos e o etilenoglicol. Resultando assim em um sistema polimérico com uma distribuição uniforme de todos os cátions de interesse por toda a rede polimérica, como é exemplificado na Figura 1.4 [41] [42]. Um fator importante de se destacar é que as reações de complexação e polimerização ocorrem em etapas separadas não havendo competição entre as duas. Esse fato leva a uma diminuição na segregação de fases deletérias [41].

Um aspecto importante do método é que o complexo individual Metal – Ácido cítrico pode ser imobilizado em uma rede poliéster, enquanto a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização [43]. Outra vantagem do método é a distribuição homogênea dos íons metálicos ao longo do polímero formado, isto porque os complexos de Metal – Ácido cítrico são termicamente estáveis a temperaturas médias (~130 °C). Sendo a homogeneidade de vital importância para a síntese de óxidos multicomponentes com composições complexas, visto que a homogeneidade do óxido final está frequentemente relacionada à homogeneidade química da distribuição de cátions em um sistema de gel [40].

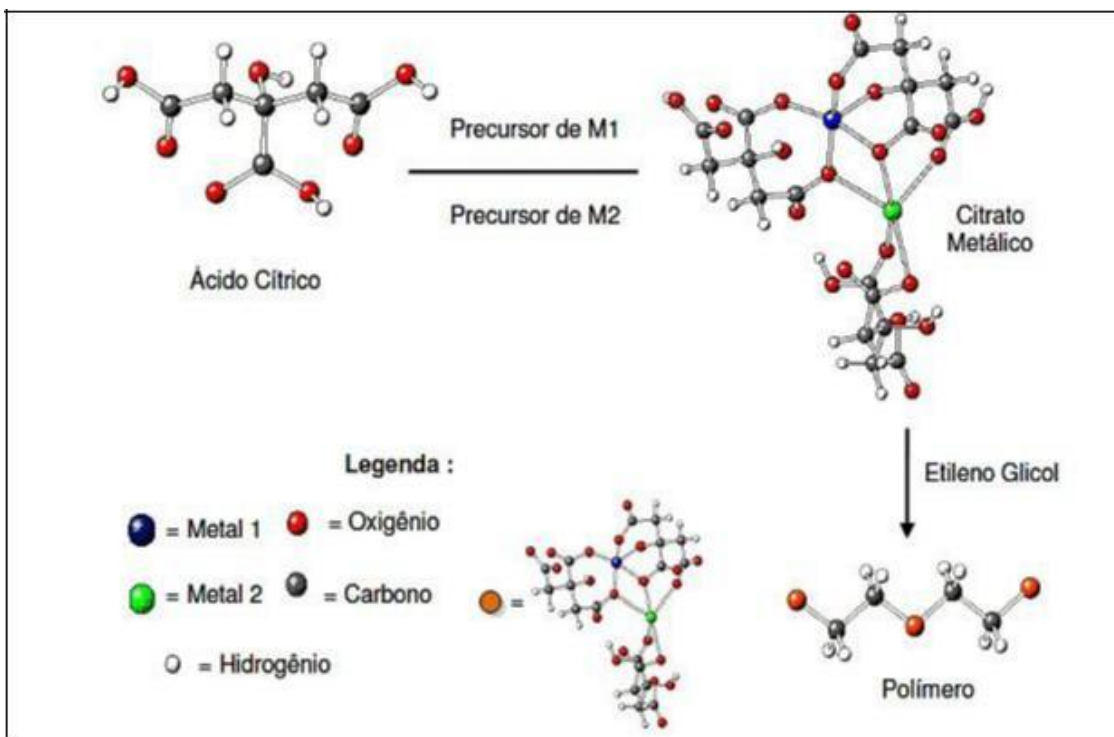


Figura 1.4: Representação esquemática do método dos precursores [44].

Mesmo o método tendo grandes vantagens, ele apresenta problemas específicos, como a formação de aglomerados durante a pirólise do material, proveniente de resíduos dos precursores orgânicos, sendo necessário tratamento térmico a baixa temperatura ( $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para eliminação de matéria orgânica. Devido à remoção efetiva de grandes quantidades de materiais orgânicos, tem-se uma grande redução do volume do material sintetizado durante o tratamento térmico [45].

#### 1.4. Nanocompósitos do tipo *Core-Shell*

Inicialmente, as nanopartículas foram estudadas por apresentarem melhores propriedades quando comparadas às macropartículas. No entanto, desde o início da década de 90 pesquisadores vêm investigando a combinação de nanocompósitos constituídos por multicamadas, estes materiais são constituídos por dois materiais distintos em escala nanométrica, os quais apresentam melhor eficiência do que suas partículas individuais

correspondentes, podendo apresentar em alguns casos novas propriedades [46, 47].

Geralmente, as nanopartículas simples são compostas apenas por um material. Quando se tem um processo ao qual ocorre um recobrimento, onde se tem formado uma camada ao redor de uma matriz, a estrutura obtida é denominada *core-shell* ou também conhecida como estrutura núcleo-casca. Figura 1.5. O posicionamento e o número de camadas desses materiais dependem da aplicação desejada [48].

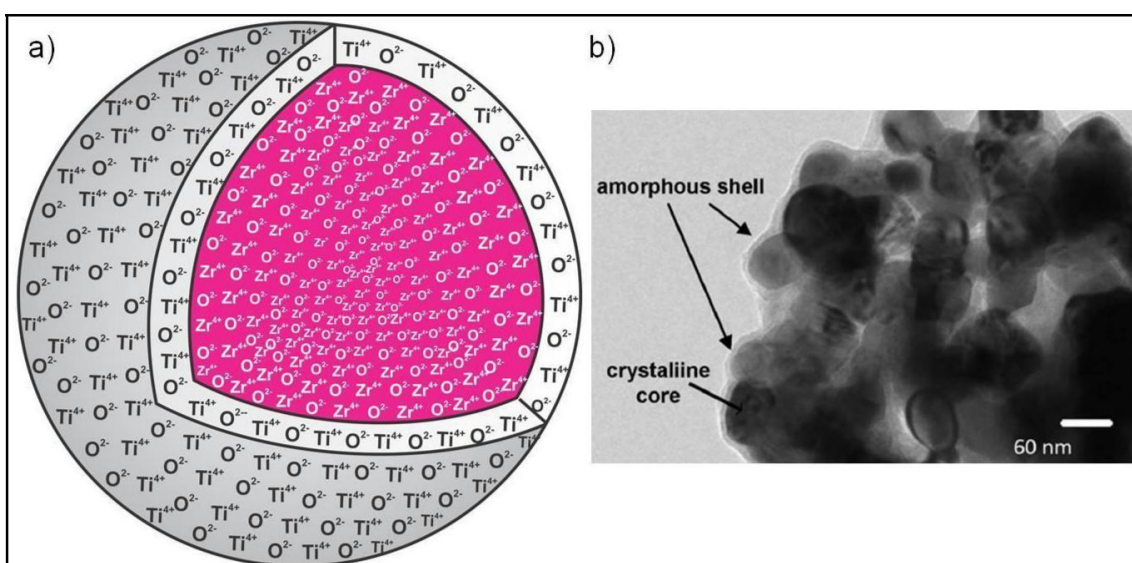


Figura 1.5: Ilustração do sistema do tipo *core-shell* a)  $\text{ZrO}_2@\text{TiO}_2$ , b)  $\text{ZrO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$  [47].

As interações das cargas na interface entre o núcleo e a casca, ou entre as cascas são de fundamentais importâncias para a formação desse sistema. Quando uma camada de material é depositada sobre outro material, as propriedades eletrônicas e ópticas são alteradas principalmente nas interfaces. Isto se deve, principalmente pela diferença entre as afinidades eletrônicas e as diferentes energias de banda proibida de cada material [49]. O fenômeno epitaxial que é observado na fabricação de filmes finos também pode ser observado nos sistemas do tipo *core-shell*; o termo epitaxia descreve o crescimento ordenado de um material cristalino, camada a camada, sobre

algum substrato monocristalino. No caso de um crescimento epitaxial, o substrato atua como uma semente onde o filme que está sendo depositado segue a mesma rede e orientação do substrato [50, 51]. Nos sistemas do tipo *core-shell* as camadas iniciais do *shell* tendem a seguir a mesma orientação cristalina do *core*, gerando na interface uma competição nas ligações do *shell*, em crescer seguindo a estrutura cristalina do *core* ou estabelecer a sua própria estrutura cristalina.

Devido as suas interessantes propriedades físicas e químicas os nanocompósitos do tipo *core-shell*, estão atraindo cada vez mais interesse devido suas potenciais aplicações, não somente na química de materiais, mas também estão contribuindo imensamente em diversas áreas. Nas áreas biomédicas atuando como agentes de imagens [52, 53], veículos de entrega de drogas [54-56], ferramentas de diagnósticos [57-59] e agentes de contraste [60, 61]. Também vem sendo muito empregado em reações fotocatalíticas [62-64], células solares [65, 66], dentre outras aplicações.

Um número crescente de pesquisas com nanocompósitos do tipo *core-shell* tem surgido, como observado pela Figura 1.6 com os dados retirados em novembro de 2015, do site Science Direct utilizando para a busca o termo “*core-shell*”.

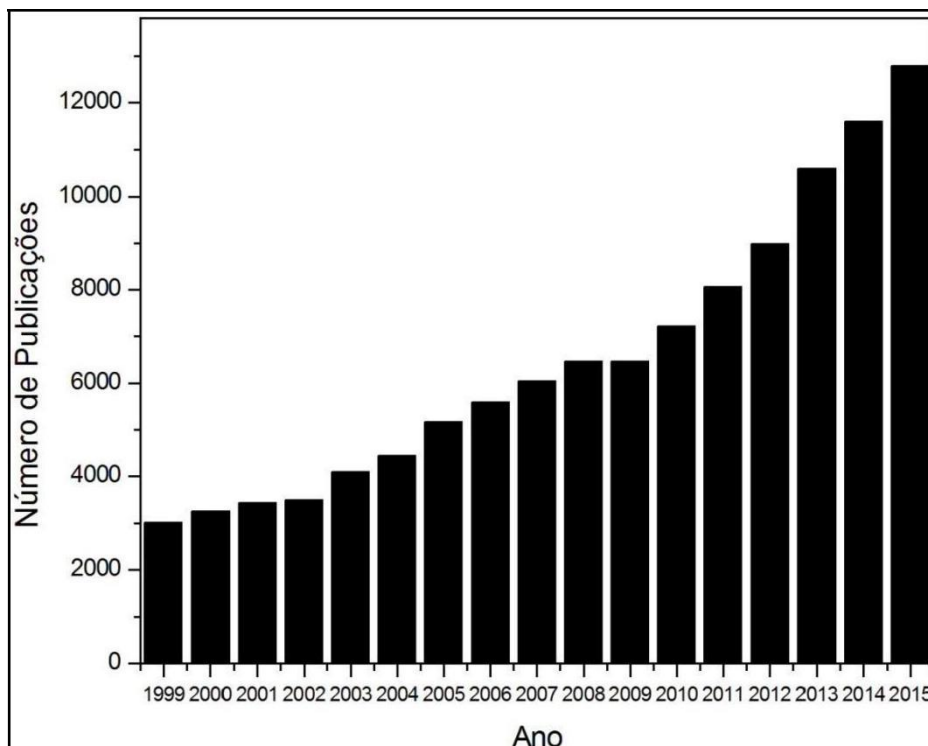


Figura 1.6: Publicações com sistema *core-shell* durante 1999 e novembro de 2015, dados coletados no banco Science Direct.

As nanopartículas do tipo *core-shell* podem ser classificadas como simples e compostas. As simples são constituídas por apenas um tipo de material. Já as compostas como o próprio nome implica, são formadas por dois ou mais materiais, podem ser constituídas por uma vasta gama de combinações de diferentes materiais que incluem materiais inorgânicos/inorgânicos, inorgânicos/orgânicos e orgânicos/orgânicos [48].

Além das combinações possíveis para a formação das nanopartículas do tipo *core-shell*, existem pelo menos cinco tipos de formas estruturais diferentes como ilustrado na Figura 1.7. As nanopartículas esféricas concêntricas são as mais comuns (Figura 1.7a); elas são compostas por dois materiais diferentes, onde o núcleo formado por uma partícula esférica simples está completo e uniformemente recoberto por outro material. A Figura 1.7b representa os materiais que possuem formas não esféricas, onde o *core* e o *shell* possuem nanopartículas hexagonais. A Figura 1.7c representa os sistemas onde várias partículas pequenas compõem o núcleo sendo revestido

por uma mesma camada. A Figura 1.7d ilustra a formação de um sistema com mais de uma camada e composto por diferentes materiais, também denominados de nanoconchas concêntricas. Na Figura 1.7e representa a síntese de um *shell* contendo um núcleo oco com um pequeno *core* móvel, esta síntese só é possível devido a utilização de técnicas adequadas [48].

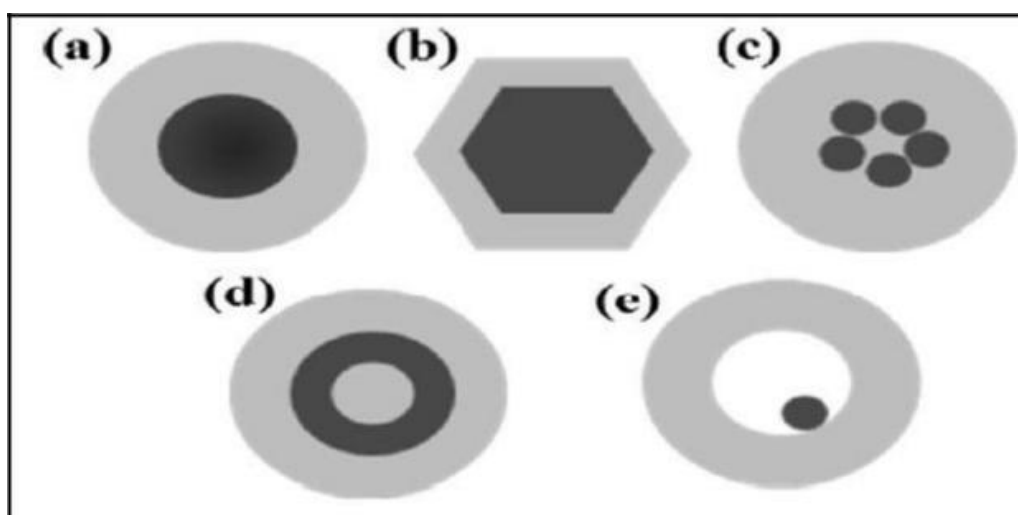


Figura 1.7: Diferentes tipos de nanopartículas do tipo *core-shell*: a) partículas esféricas concêntricas; b) partículas não esféricas; c) sistemas com múltiplos núcleos revestidos com a mesma camada; d) múltiplas camadas concêntricas; e) núcleo pequeno e móvel com núcleo vazio [47].

Outras formas estruturais também vêm sendo desenvolvidas e estudadas, Wu, Zhou (2015) [67] sintetizaram nanopartículas  $\text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  em forma de lágrimas, como demonstrado pela Figura 1.8. O sistema foi sintetizado pelo método sol-gel, com objetivo de avaliar a degradação fotocatalítica do corante azul de metileno.

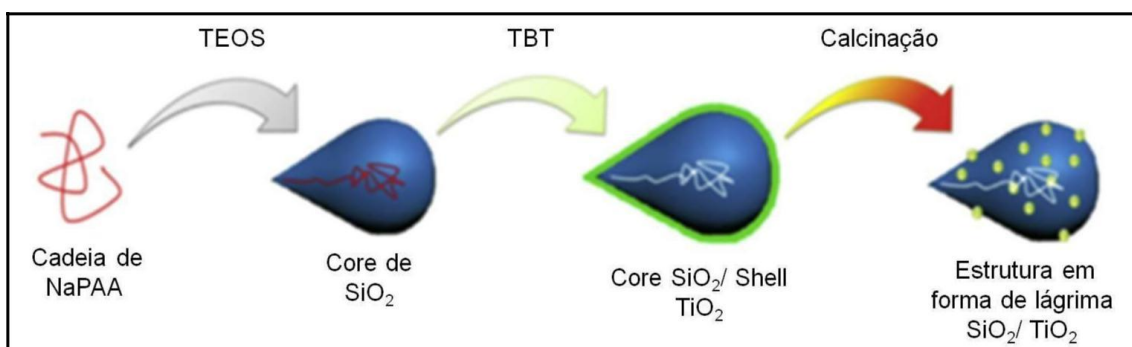


Figura 1.8: Ilustração esquemática para a obtenção do sistema *core-shell* com estrutura em forma de lágrima.

Diversos trabalhos são citados na literatura utilizando o  $\text{TiO}_2$  como material na síntese de nanocompósitos do tipo *core-shell*, podendo ser encontrado agindo tanto como *core*, tanto como *shell*, como por exemplo a síntese de nanomateriais  $\text{TiO}_2@Au$  relatado por Pandikumar, Murugesan (2010) [68], síntese de filmes  $\text{TiO}_2@CdS$  descrito por [Jia, Xu (2007) [69]], síntese de nanofios  $\text{RuO}_2@TiO_2$  estudados por Chueh, Hsieh (2007) [70]. Bem como a síntese de nanoestruturas em multicamadas  $\text{TiO}_2@ZrO_2@Y_2O_3:Eu^{3+}$  que vem sendo estudada em aplicações fotoluminescente por Sun, Gao (2013) [71] e a síntese do sistema  $\text{SiO}_2@Au@TiO_2$  para aplicações fotocatalíticas estudadas por Ye, Zhou (2013) [72].

Existem vários métodos de síntese para a obtenção de nanocompósitos, dentre eles destacam-se os métodos hidrotermal [73, 74], sol-gel [63], co-precipitação [75] e o método dos precursores poliméricos [76, 77].

## 1.5. Luminescência

O termo luminescência é de origem latim *lúmen* que significa luz, foi citada inicialmente em 1888 pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada por outros meios sem aumentar sua energia cinética média. Ou seja, é um fenômeno no qual se tem

a emissão de luz, e não possui relação alguma com o fenômeno da incandescência que consiste na emissão de luz por um corpo aquecido [16, 78].

A luminescência pode ser definida como a emissão de radiação eletromagnética por um átomo quando seus elétrons se encontram em um estado excitado e retorna para um estado fundamental por meio de transições radioativas. Existem vários tipos de luminescência, que diferem entre si pela energia utilizada para promover a excitação. As principais fontes de excitação são apresentadas na Tabela 1.3 [79, 80].

Tabela 1.3: Diferentes formas de luminescência.

<b>Fontes excitantes</b>	<b>Tipo de Luminescência</b>
Feixe de elétrons	Catodoluminescência
Voltagem elétrica	Eletroluminescência
Reação química	Quimioluminescência
Estimulação térmica	Termoluminescência
Radiação eletromagnética	Fotoluminescência
Reação química em seres vivos	Bioluminescência

A fotoluminescência (FL) é um fenômeno ótico produzido quando um material é excitado e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons, geralmente na região do ultravioleta do espectro eletromagnético. A onda eletromagnética irradiada por fotoluminescência possui por regra, um comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética que provoca esta luminescência [81]. Observa-se dois tipos de luminescência: (i) a fluorescência que é um decaimento radioativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que o estado fundamental, sendo as transições permitidas por spin e são rápidas, onde as meias-vidas são da ordem de nanosegundos e (ii) a fosforescência que consiste de um decaimento radioativo de um estado de multiplicidade diferente daquele encontrado no estado fundamental; é um

processo proibido por spin e, conseqüentemente lento [16, 80]. A emissão FL nos sólidos inorgânicos está intimamente associada às transições eletrônicas entre a banda de valência e a de condução que são separados por um vazio de níveis energéticos (região do gap). Os elétrons quando excitados são transferidos da banda de valência para a banda de condução deixando deficiência de elétrons (“buracos”) na camada de valência antes completamente preenchida, e a recombinação elétron-buraco é responsável pela emissão dos fótons. Diversos tipos de transições são possíveis no processo de PL, como apresentado na Tabela 1.4 [82].

Tabela 1.4: Possíveis transições eletrônicas no processo de emissão luminescente [82].

<b>Transições</b>	<b>Representação</b>
EL-BL	Elétron livre e buraco livre
EANR-BL	Elétron armadilhado em um estado de energia raso e buraco livre
EANP – BL	Elétron armadilhado em um estado profundo de energia e buraco livre
EANP – BANP	Par elétron-buraco armadilhados em estados profundos de energia
EL – BANP	Elétron livre e buraco armadilhado em estado profundo de energia
EL – BANR	Elétron livre e buraco armadilhado em estado raso de energia

O processo de luminescência pode ser esquematizado como demonstrado pela Figura 1.9, estão ilustrados processos de excitação e de emissão para um material hipotético, onde o nível  $E_0$  representa o estado fundamental e de  $E_1$  a  $E_5$ , estão representados os estados excitados. Em temperaturas baixas e na ausência de energia de excitação, apenas o nível  $E_0$

é ocupado. Após a excitação os elétrons são ativados e são promovidos para o nível  $E_5$ . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de  $E_2$  ao  $E_5$  são pequenos, enquanto os intervalos  $E_2$  e  $E_1$  são grandes. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radioativo liberando energia na forma de calor com a emissão de fônons. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento radioativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de fótons, ocorre apenas quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron de um material é excitado para o nível  $E_5$  ele tende a perder energia até o nível  $E_2$ . Como o intervalo dos níveis  $E_2$  e  $E_1$  estão acima do valor crítico o material decai radioativamente do nível  $E_2$ , emitindo um fóton, chegando ao nível  $E_1$  ou  $E_0$ . No entanto se o material decai radioativamente para o nível  $E_1$ , este então, decai não radioativamente, uma vez que o intervalo é pequeno para o estado fundamental [81].

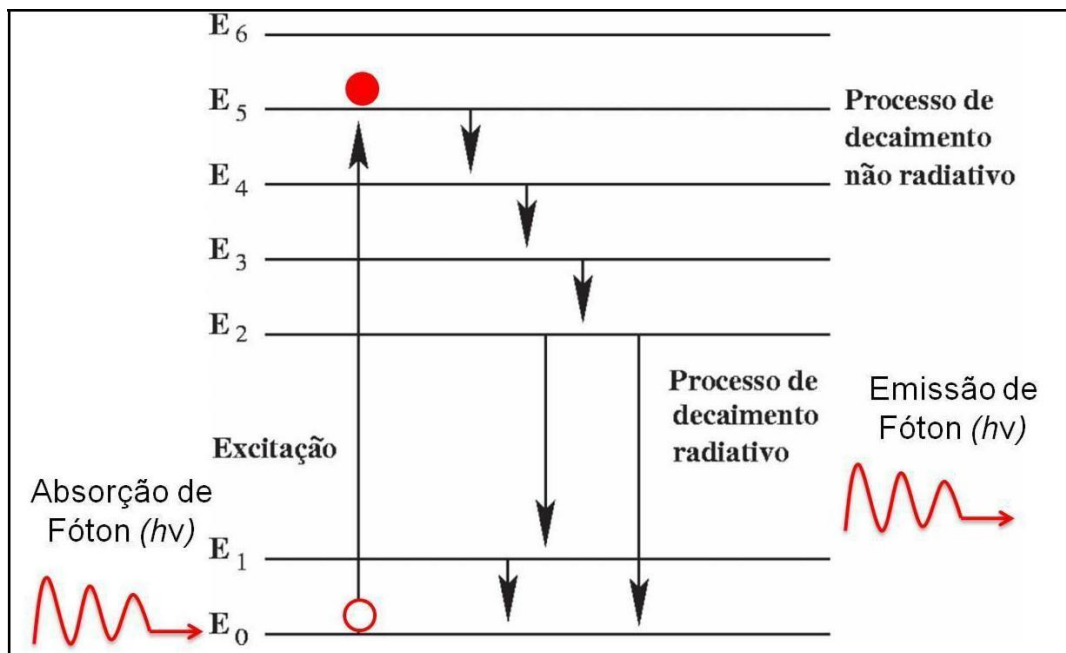


Figura 1.9: Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

Inicialmente os primeiros estudos FL foram realizados com materiais cristalinos, mas devido à emissão desses materiais ocorrerem em temperaturas criogênicas às aplicações desses materiais foram limitadas. No entanto, a partir dos anos 90 começou a surgir o interesse por materiais amorfos, devido à descoberta de luz sintonizável em silício poroso [81].

Atualmente, óxidos amorfos têm sido relatados com propriedades FL à temperatura ambiente, sintetizados pelo método Pechini. A FL nesses materiais é um fenômeno associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e as bandas de condução. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda ( $\psi$ ) que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitadas pela banda de valência e pela banda de condução, correspondendo ao estado fundamental e excitado, respectivamente, em moléculas ou átomos[81, 83].

A técnica FL é um dos principais métodos utilizados para se estudar os efeitos de ordem-desordem estrutural em diferentes tipos de materiais. Para que a emissão FL seja observada defeitos estruturais devem estar presentes no material. Além disso, a modificação da superfície como ocorre nos sistemas do tipo *core-shell* alteram a funcionalidade e a reatividade desses materiais, conseqüentemente, tem-se uma modificação nas propriedades funcionais devido à localização do par elétron-buraco [47].

Os materiais luminescentes possuem diversas aplicações que incluem monitores de TV (LED), Lasers, telas de radar e visores de microscópio eletrônico. São utilizados em sistemas de iluminação como lâmpadas fluorescentes tipo padrão ou compacta e em lâmpadas fluorescentes para fins especiais como bronzamento artificial e desinfecção de água. Também são aplicados no cotidiano em placas de sinalização, identificação de elementos traços no sangue, dentre outras aplicações [81, 84-89].

## 1.6. Cromaticidade

Uma forma de caracterizar a cor da emissão de materiais luminescentes é através do diagrama de cromaticidade CIE, proposto pela Comissão Internacional de Iluminação (Commission Internationale de l'Éclairage), no qual as cores da emissão são apresentadas em coordenadas cartesianas Figura 1.10, com o intuito de se obter uma definição mais precisa na descrição e reprodução das cores no espectro visível, o mesmo passou a ser adotado internacionalmente após 1931 [90].

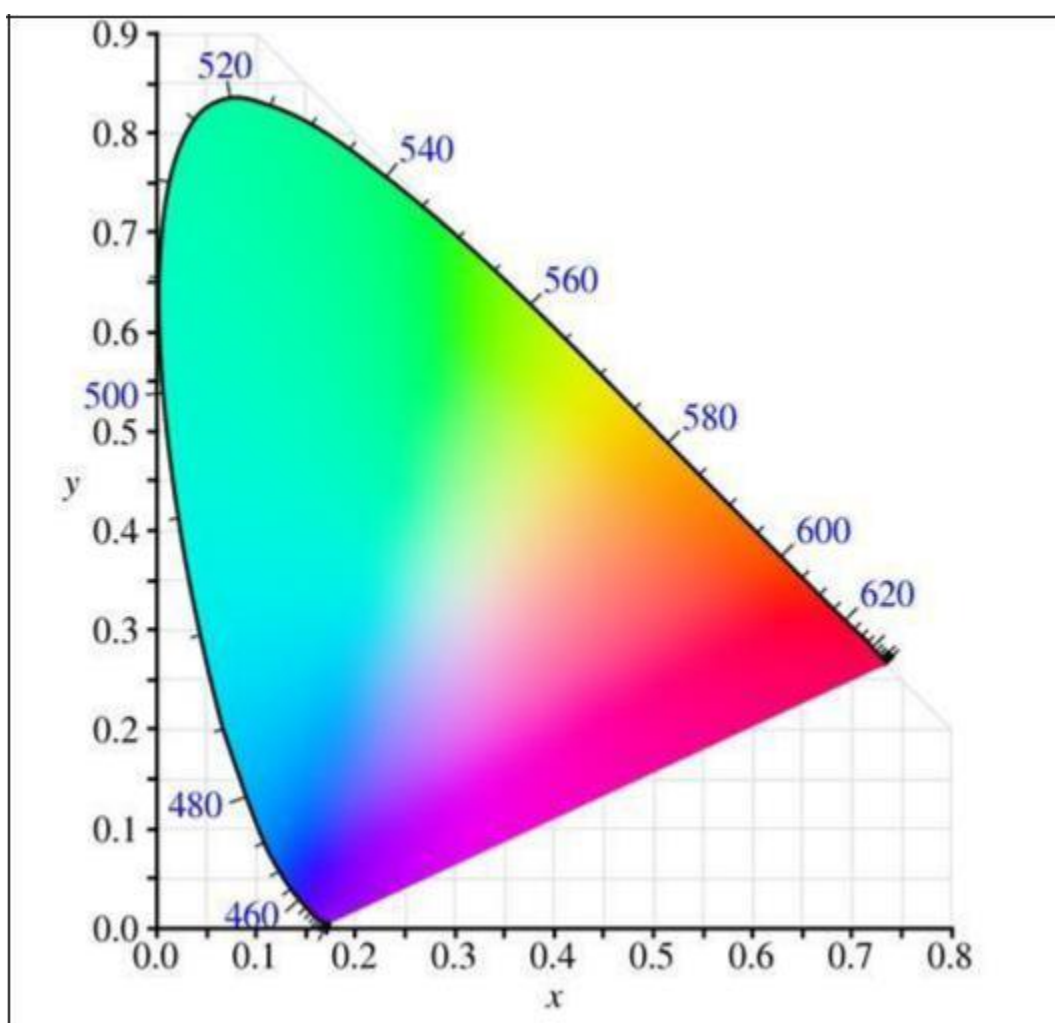


Figura 1.10: Diagrama de cromaticidade CIE [91].

O diagrama é uma representação de um espaço 2D. No interior estão representadas todas as cores perceptíveis ao olho humano, dentro do intervalo de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 420 nm a 680 nm [91].

Os vetores cartesianos deste diagrama tridimensional são funções matemáticas que representam a combinação de cores em termos de  $X_c(\lambda)$ ,  $Y_c(\lambda)$  e  $Z_c(\lambda)$ , os quais são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz, Figura 1.11. A curva  $Y_c(\lambda)$  corresponde à resposta fotônica pelo olho humano da cor verde e a normalização desta curva corresponde a um pico em 550 nm. As curvas  $Z_c(\lambda)$  e  $X_c(\lambda)$  correspondem a cor azul e vermelha, respectivamente [92, 93].

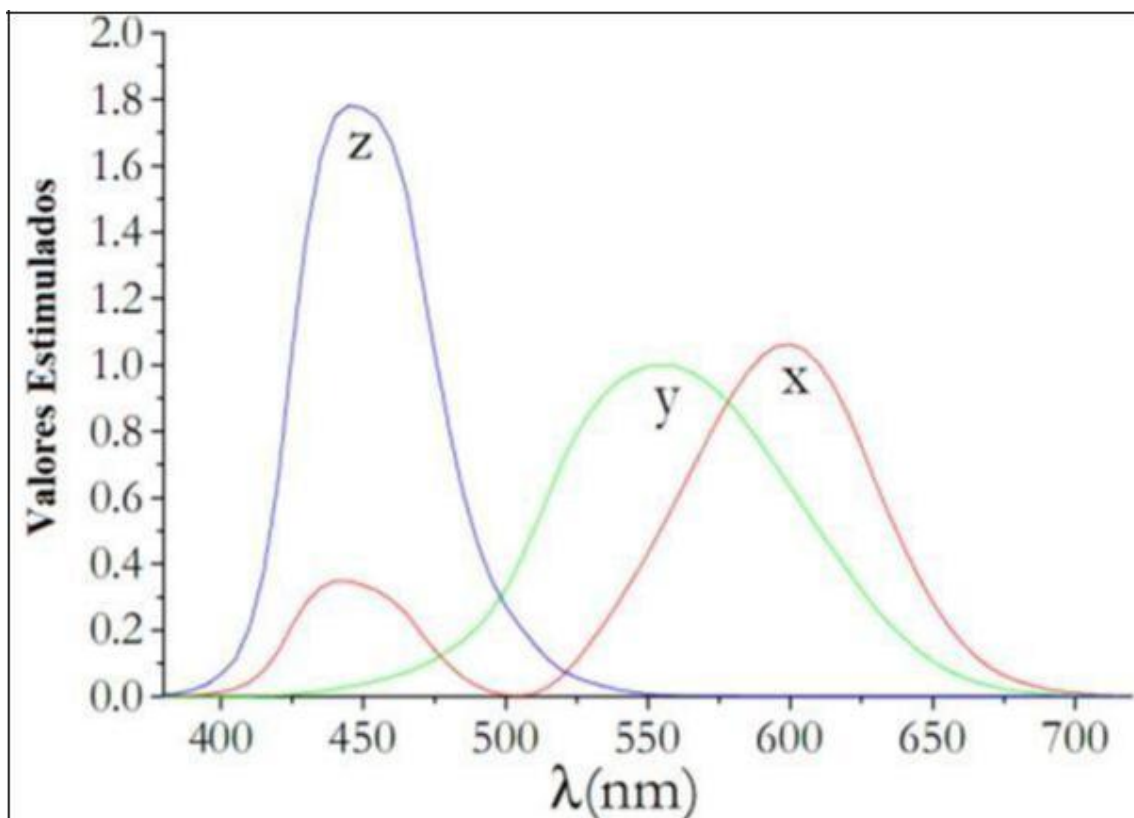


Figura 1.11: Funções  $X_c$ ,  $Y_c$  e  $Z_c$  utilizados para obtenção das coordenadas de cromaticidade [94].

As coordenadas X, Y e Z são definidas pelas seguintes relações:

$$X = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (1)$$

$$Y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (2)$$

$$Z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (3)$$

Onde X, Y e Z são calculados pelas integrais sob a curva do espectro de emissão em toda a região do espectro visível:

$$X = \int X(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (4)$$

$$Y = \int Y(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (5)$$

$$Z = \int Z(\lambda)P(\lambda)d(\lambda) \quad (6)$$

Onde  $X(\lambda)$ ,  $Y(\lambda)$ ,  $Z(\lambda)$  são os valores tri-estímulos somados em toda distribuição espectral para cada valor de comprimento de onda;  $P(\lambda)$  é a radiância espectral dada em Watts / sr.  $m^2$ . Nm [92]. Geralmente são apresentados apenas os valores das variáveis x e y, pois a variável z pode ser determinada a partir destes valores. Desta forma, o mapa de cor pode ser expresso como projeção bidimensional em um plano xy [94].

# Capítulo 2

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar o sistema *core@shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  e avaliar a propriedade fotoluminescente do mesmo.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o *core*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  e o *shell*  $\text{TiO}_2$  pelo Método dos Precursores Poliméricos;
- Caracterizar as estruturas do *core* e do *shell* por meio de difração de raios X;
- Sintetizar o sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  pelo o Método dos Precursores Poliméricos;
- Caracterizar o sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  por meio de difração de raios X e Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- Sintetizar os sistemas  $\text{ZrTiO}_4$  e  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$ ;
- Caracterizar os sistemas  $\text{ZrTiO}_4$  e  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$  por meio de difração de raios X, afim de se comparar os difratogramas com o difratograma do sistema *core@shell*;
- Verificar as propriedades ópticas do  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  por emissão fotoluminescente.

# Capítulo 3

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Na Tabela 3.1 estão listados os reagentes utilizados bem como suas fórmulas moleculares e procedência.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados para as sínteses.

Reagentes	Fórmula Química	Grau de Pureza	Fabricante
n-propóxido de zircônio	Zr(O(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )) <sub>3</sub>	99,9%	NOAH Technologies Corporation
Ácido cítrico anidro	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	99,5%	Synth
Óxido de ytrio	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99%	NOAH Technologies Corporation
Isopropóxido de titânio (IV)	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti	97%	Aldrich
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	99,5%	Synth

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Preparação dos citratos de titânio e de zircônio

Para a obtenção do citrato de titânio preparou-se uma solução aquosa contendo o cátion de interesse, o titânio (IV), sendo obtida pela dissolução do ácido cítrico em meio aquoso, adicionou-se, cuidadosamente, o isopropóxido de titânio sob agitação vigorosa e aquecimento constante. Foi utilizada a estequiometria de 1 mol de Ti (IV) para 3 mols de ácido cítrico.

A determinação da quantidade de titânio (IV) na solução de citrato foi realizada a partir da gravimetria, com a conversão do Ti (IV) em TiO<sub>2</sub>. Para esta análise foram utilizados 3 cadinhos de cerâmica, em cada um foram adicionados 1 ml, 1,5 ml e 2 ml respectivamente de citrato, os mesmos foram levados a tratamento térmico. Foi realizada uma rampa de aquecimento,

inicialmente o forno tipo mufla foi programado a 80 °C por 1 hora para eliminação do excesso de água, seguido por 900 °C por 2 horas. A partir da análise dos resultados da gravimetria foi possível determinar a quantidade de titânio por grama da solução.

O citrato de zircônio foi preparado seguindo os mesmos passos descritos anteriormente, sendo utilizado como precursor o n-propóxido de zircônio, o qual contém o cátion de interesse, o zircônio.

### 3.2.2. Síntese do *Core* $ZrO_2:Y^{3+}$

Para obtenção do *core* adicionou-se a massa de 100g de citrato de zircônio em um béquer e o óxido ítrio ( $Y^{3+}$ ), sempre na proporção estequiométrica de 3% com relação ao 100% zircônio. Para a abertura do óxido de ítrio, colocou-se o mesmo em um béquer ao qual foram adicionadas algumas gotas de ácido nítrico em agitação e temperatura vigorosa até a solução apresentar coloração transparente.

Adicionou-se o etilenoglicol a fim de promover a polimerização, e conseqüentemente, a formação da resina polimérica, sendo adicionado de tal modo que sua massa correspondesse a 40% da massa total da solução. A solução foi mantida sob temperatura de aproximadamente 100 °C e agitação vigorosa, a fim de se eliminar o excesso de água do meio reacional, tendo como produto uma resina que contém todos os cátions de interesse. Obteve-se uma resina de coloração amarela com aspecto cremoso.

A resina foi submetida a tratamento térmico em forno tipo mufla a 350 °C por 2 horas. Um material escuro rico em carbono foi obtido, denominado de *puff*. O material subsequente foi triturado em almofariz de ágata com auxílio do pistilo para a obtenção de um pó fino e tratado termicamente a 600 °C por 2 horas, obtendo-se a fase de interesse.

### 3.2.3. Síntese do *Core-Shell*

O sistema do tipo *core-shell*  $\text{ZrO}_2\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ , foi sintetizado com diferentes espessuras de *shell*, utilizando 10, 20 e 50% mols em relação ao material do *core*  $\text{ZrO}_2\text{Y}^{3+}$ .

Para a síntese colocou-se em agitação 40 mL de água destilada em um balão de fundo redondo e 1 grama do *core* sintetizado, tendo-se então a formação de uma suspensão. Acrescentou-se o citrato de titânio na quantidade desejada e o etilenoglicol obedecendo à proporção em massa de 60% de citrato de titânio e 40% de etilenoglicol. A solução permaneceu em refluxo por 24 horas.

Eliminou-se a água do meio reacional obtendo-se uma resina de coloração esbranquiçada, que foi submetida a tratamento térmico por 2 horas a 300 °C, tendo-se a formação de um *puff*. O *puff* foi triturado no almofariz de ágata com auxílio do pistilo para a obtenção de um pó fino. O pó obtido sofreu um pré-tratamento térmico a 300 °C por 12 horas para a eliminação do excesso de matéria orgânica, seguido de calcinação a 400, 500 e 600 °C por 2 horas, separadamente.

A Figura 3.1 ilustra de forma resumida os procedimentos de sínteses descritos anteriormente.

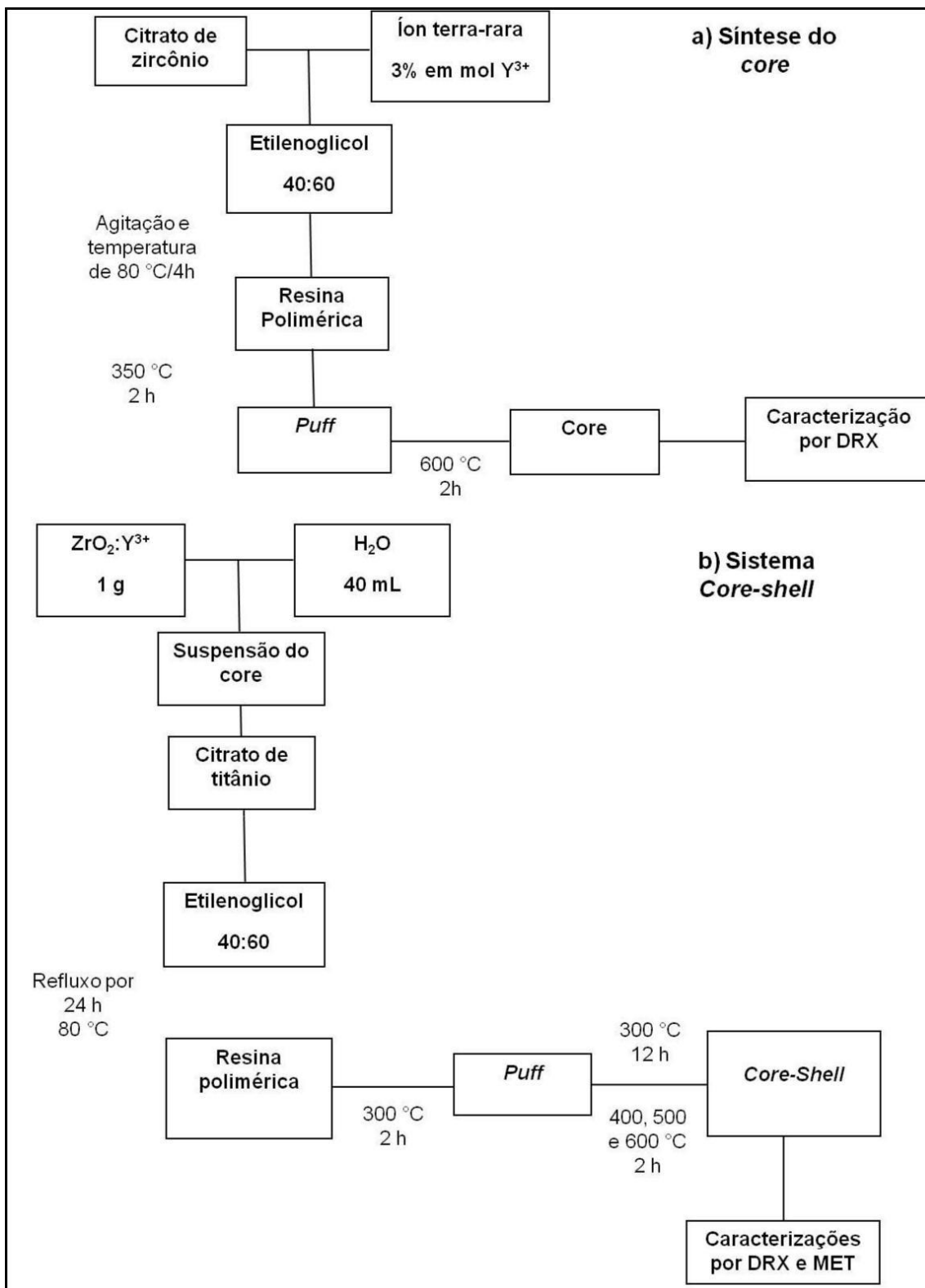


Figura 3.1. Fluxograma das sínteses utilizadas na obtenção dos materiais em estudo.

### 3.2.4. Preparação dos sistemas $Zr_{0,8}Ti_{0,2}O_2$ e $ZrTiO_4$

A fim de se comprovar a formação do sistema *core@shell*, foram sintetizados os sistemas  $Zr_{0,8}Ti_{0,2}O_2$  e  $ZrTiO_4$ , sendo realizada a comparação do difratograma dos mesmos com o difratograma do sistema *core@shell*.

Para obtenção dos materiais deste sistema adicionou-se em um béquer o citrato de zircônio e o citrato de titânio, na proporção desejada. Adicionou-se o etilenoglicol correspondente a 40% da massa total da solução. A solução foi mantida sob temperatura de aproximadamente 80 °C e agitação vigorosa, a fim de se eliminar o excesso de água do meio reacional, tendo como produto uma resina que contém todos os cátions de interesse. Obteve-se uma resina de coloração amarela com aspecto cremoso.

A resina foi submetida à queima em forno tipo mufla a 350 °C por 2 horas. Um material escuro rico em carbono foi obtido, denominado de *puff*. O material foi triturado no almofariz de ágata com auxílio do pistilo para a obtenção de um pó fino, e tratado termicamente a 900 °C por 2 horas.

## 3.3. Caracterizações

### 3.3.1. Difração de Raio X (DRX)

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X, a fim de se averiguar a ordem estrutural a longa distância.

O fenômeno da difração é descrito pela interferência entre ondas, que ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regulares que são capazes de dispersar a onda e possuem espaçamentos paralelos em magnitude ao comprimento de onda. Quando duas ou mais ondas atravessam a mesma região do espaço, observa-se o fenômeno da interferência com o aumento ou a diminuição da amplitude total da onda [16, 95].

Tem se dois tipos de interferência, a interferência destrutiva que ocorre quando se tem uma diminuição da amplitude total da onda, ou seja, os picos de uma onda coincidem com os valores de outra onda, provocando a redução da intensidade. E a interferência construtiva, onde se tem o aumento

da amplitude total da onda, ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de outra onda tendo-se um aumento da amplitude. Como as ondas são radiações eletromagnéticas, o aumento da amplitude corresponde a um aumento da intensidade da radiação [80, 95].

Os raios X são gerados quando elétrons são acelerados até uma velocidade muito alta, estes raios por sua vez, são espalhados pelos elétrons dos átomos e a difração pode ocorrer para um arranjo periódico de centros espalhadores separados por distâncias semelhantes à do comprimento de onda da radiação. O espalhamento dos elétrons é semelhante à reflexão de dois planos paralelos separados por uma distância  $d$ , sendo assim o ângulo para o qual uma interferência construtiva pode ocorrer entre ondas de comprimentos de onda  $\lambda$  é descrito pela **equação de Bragg**:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

onde,  $n$  é a ordem da reflexão podendo ser qualquer número inteiro,  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X e  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente [16, 80].

O método de difração de raio X para pó é utilizada na identificação de fases e determinação de parâmetros. Nesta técnica um feixe de raios X monocromático, ou seja, possui uma só frequência é direcionado para a mostra que encontra-se pulverizada composta por inúmeras partículas finas e orientadas aleatoriamente [16, 95]. Tem-se então a medida da intensidade da difração pelo movimento do detector em diferentes ângulos como é demonstrado pela Figura 3.2. O padrão obtido é característico da amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados que foi desenvolvido pelo Comitê Conjunto para Padrões de Difração de Pó (JCPDS) [80].

A difração de raio X é muito empregada na identificação de materiais desconhecidos, determinação da pureza de amostras, bem como na investigação da formação de fases e variações nas estruturas de sólidos [80].

As análises de difração de raio X foram realizadas na Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, em um difratômetro Shimadzu, modelo

XRD 6100, utilizando a radiação  $\text{CuK}\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos com  $2\theta$  variando de  $20$  a  $80^\circ$  e comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

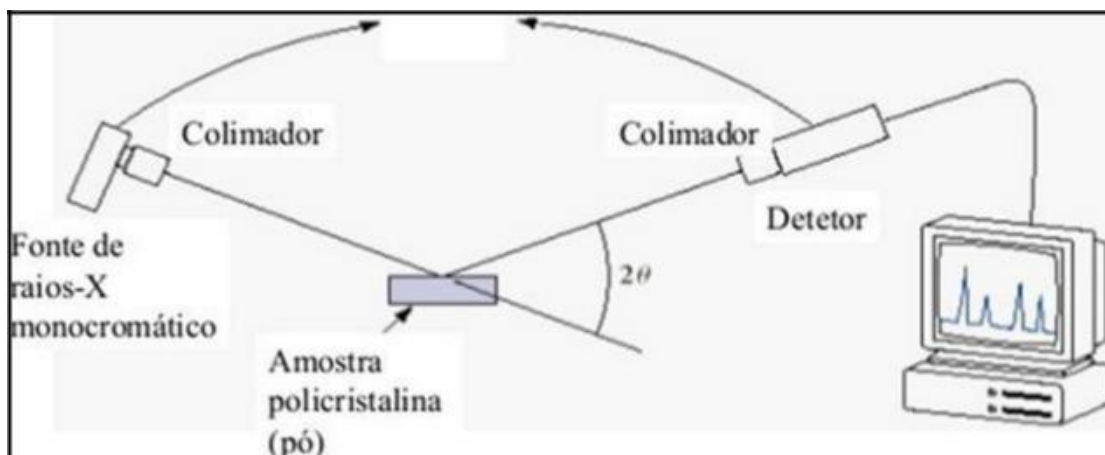


Figura 3.2: Na técnica de difração de pó, a amostra espalhada sobre uma placa é exposta a um feixe de raios X monocromático. O padrão de difração é registrado pelo movimento do detector em diferentes ângulos.

### 3.3.1.1. Cálculo da Largura à Meia altura (FWHM) e Tamanho Médio do Cristalito (TC).

A técnica de difração de raios X além da caracterização da fase possibilita calcular o tamanho médio do cristalito das amostras, a partir da equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \sigma} \quad (3.2)$$

Onde  $D$  representa o tamanho médio do cristalito,  $K$  é uma constante empírica cujo valor depende da forma da partícula, para partículas esféricas de tamanho uniforme é utilizado o valor de  $0,9$  e para partículas com outras formas é utilizado o valor de  $1,0$ ,  $\lambda$  comprimento da radiação eletromagnética utilizada,  $\sigma$  é o ângulo de difração de Bragg e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difração [96], que é corrigido pela Equação 3.3:

$$B^2 = (\text{FWHM}_{\text{amostra}})^2 - \text{FWHM}_{\text{(padrão)}}^2 \quad (3.3)$$

Em que,  $(\text{FWHM}_{\text{amostra}})^2$  é a largura a meia altura do pico difratado da amostra de intensidade 100% e  $\text{FWHM}_{\text{(padrão)}}^2$  é a largura a meia altura de um pico difratado do padrão de uma região próxima ao pico da amostra a ser analisado.

### 3.3.1.2. Parâmetros de Rede

Os parâmetros de rede dos materiais sintetizados foram obtidos através do programa *rede93*<sup>®</sup>. Baseado no método dos mínimos quadrados, este programa permite estimar os parâmetros de rede e o volume de célula unitária a partir dos dados obtidos por DRX.

### 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta versátil utilizada na caracterização de materiais em nanoescala, produzindo informações como, morfologia, tamanho, estado de agregação, composição química e estrutura cristalina de alta resolução [97].

A obtenção das imagens é realizada através de um procedimento semelhante ao usado em microscópio óptico convencional, mas em vez se utilizar fótons como em um microscópio de luz visível, a imagem é formada por feixes de elétrons que passa através da amostra [16, 80].

O feixe de elétrons possui um comprimento de onda 100.000 vezes menor que o comprimento de onda da luz visível, resultando em um aumento do poder de resolução em várias ordens de grandeza, principalmente para os microscópios com configuração de transmissão, sendo empregado com frequência no estudo das discordâncias [16, 97].

A formação da imagem está relacionada ao tipo de interação sofrida pelo feixe eletrônico, uma vez que os materiais sólidos absorvem fortemente os feixes de elétrons. Para que as imagens sejam obtidas com clareza e alta resolução, as amostras devem ser cuidadosamente preparadas na forma de

uma folha muito fina, o que requer um grande esforço, cuidado e um tempo considerável na preparação das mesmas, limitando assim o número de amostras que podem ser analisadas [16, 80].

As amostras de *core-shell* foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando o equipamento da marca Jeol, modelo JEM-2100, equipado com detector de energia dispersiva de raios (EDS). Para análise, as amostras sólidas foram dispersas em solução alcoólica com auxílio de um ultrassom, e gotejados em grade de cobre. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LABMIC) da Universidade Federal de Goiás - Campus Samambaia.

### **3.3.3. Emissão Fotoluminescente (FL)**

As análises de emissão fotoluminescente foram realizadas com o comprimento de onda de excitação de 350 nm, obtido de um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 14 mV. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel-Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamastu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – Campos de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

# Capítulo 4

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Difração de Raios X

#### 4.1.1. Caracterização do Core

A Figura 4.1 representa os difratogramas do *core*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  tratados nas mesmas temperaturas que foram submetidos os sistemas *core-shell*.

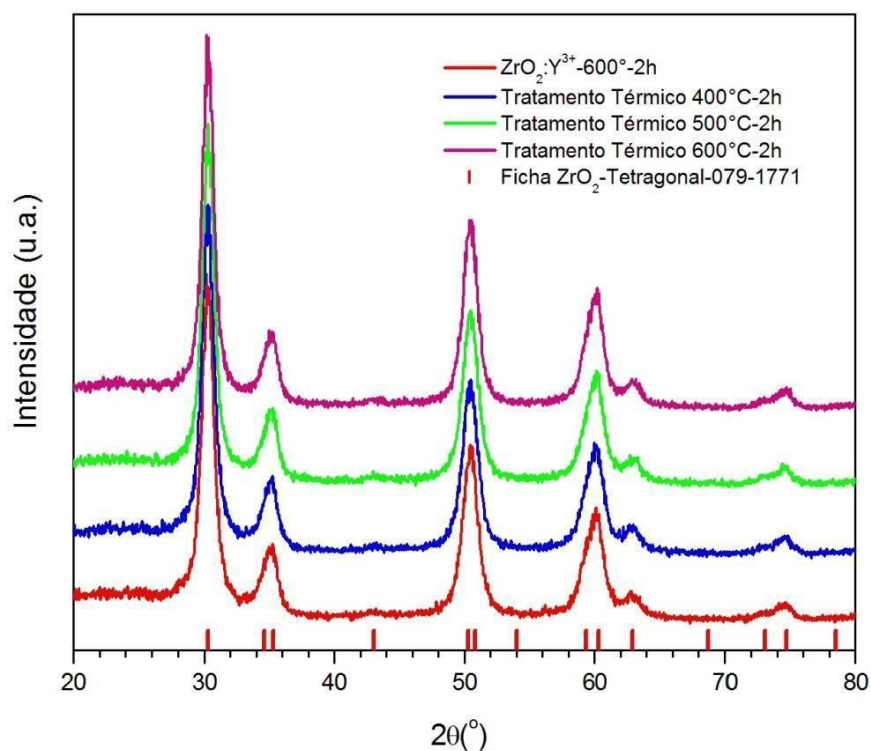


Figura 4.1: Difratoograma do tratamento térmico do *core*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C.

A zircônia foi estabilizada com 3% em mol de ítria, com o intuito de se obter um material com a fase estrutural unicamente tetragonal [98]. Após a escolha da porcentagem de recobrimento e as temperaturas de calcinação que seriam utilizadas na síntese do nanocompósito, foram realizados testes com a amostra do *core* nas diferentes temperaturas que o mesmo seria tratado após o recobrimento, o objetivo foi constatar que o  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  não sofreria

alteração estrutural decorrente do tratamento térmico. Como pode ser observado na Figura 4.1, o *core* não sofre nenhuma alteração estrutural após o tratamento térmico que é realizado para a obtenção do nanocompósito do tipo *core-shell*, sendo observado unicamente a formação da fase tetragonal da zircônia, podendo ser indexado pela ficha ICDD 079-1771.

#### 4.1.2. Caracterização do *Shell*

A Figura 4.2 ilustra os difratogramas correspondente ao *shell* TiO<sub>2</sub> calcinado as temperaturas de 400, 500 e 600 °C.

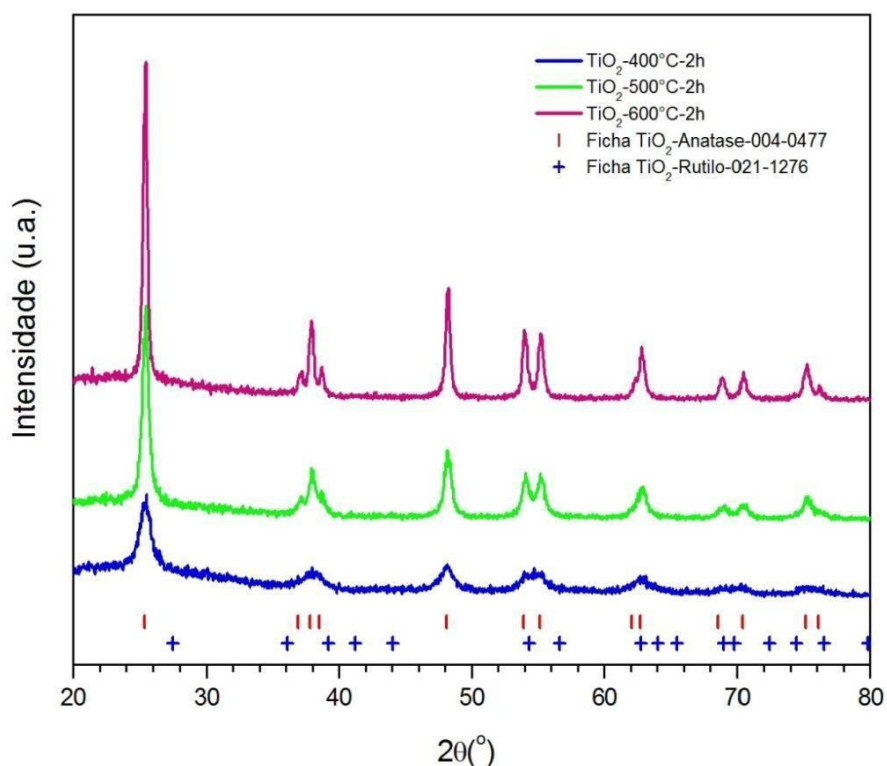


Figura 4.2: Difratograma do tratamento térmico do *shell* TiO<sub>2</sub> nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C.

O *shell* de TiO<sub>2</sub> puro foi tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, temperaturas estas que foram utilizadas para a obtenção do nanocompósito do tipo *core-shell*; este estudo foi realizado com intuito de se

verificar quais as possíveis fases que o  $\text{TiO}_2$  adotaria após ser encapsulado sobre o *core* e ser submetido aos diferentes tratamentos térmicos. Como pode ser observado na Figura 4.2, à temperatura de  $600^\circ\text{C}$  verifica-se a maior cristalinidade da amostra e, portanto, uma maior organização estrutural, sendo obtido exclusivamente a fase anatase, podendo ser indexado pela ficha ICDD 004-0477.

#### 4.1.3. Caracterização do Nanocompósito *Core-Shell*

Na figura 4.3 estão ilustrados os difratogramas de raios X do *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ , com espessuras de *shell* de 10% em diferentes temperaturas de calcinação 400, 500 e  $600^\circ\text{C}$ .

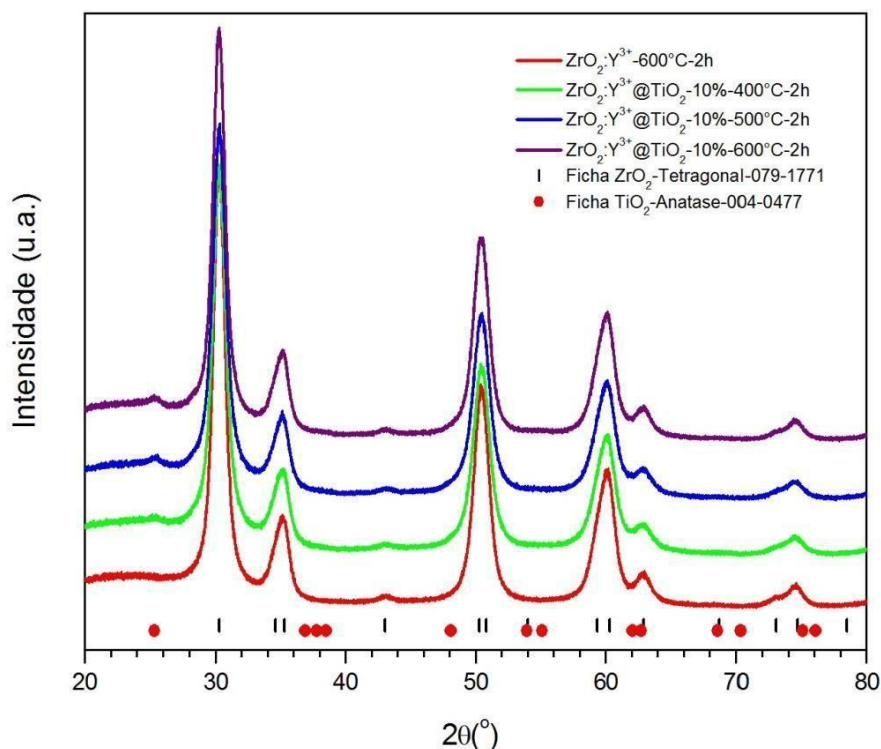


Figura 4.3: Difratogramas de raios X para o *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ , com espessura de *shell* de 10% e temperaturas de calcinação 400, 500 e  $600^\circ\text{C}$ .

Analisando-se o difratograma de raios X, a zircônia apresenta uma única fase, sendo observado picos característicos que comprovam a formação da fase tetragonal, como discutido anteriormente. Após o recobrimento com 10% de  $\text{TiO}_2$ , na temperatura de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  não foi possível identificar fases adicionais referentes ao *shell*, no entanto nas temperaturas de  $500$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, observa-se pequenos picos referentes a fase do *shell*, relacionados a fase anatase do  $\text{TiO}_2$  podendo ser indexados pela ficha ICDD 004-0477. A baixa intensidade destes picos pode estar relacionada com a fina espessura do recobrimento.

As figuras 4.4 e 4.5 apresentam os difratogramas de raios X do *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ , com espessuras de *shell* de 20% e 50% nas diferentes temperaturas de calcinação  $400$ ,  $500$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

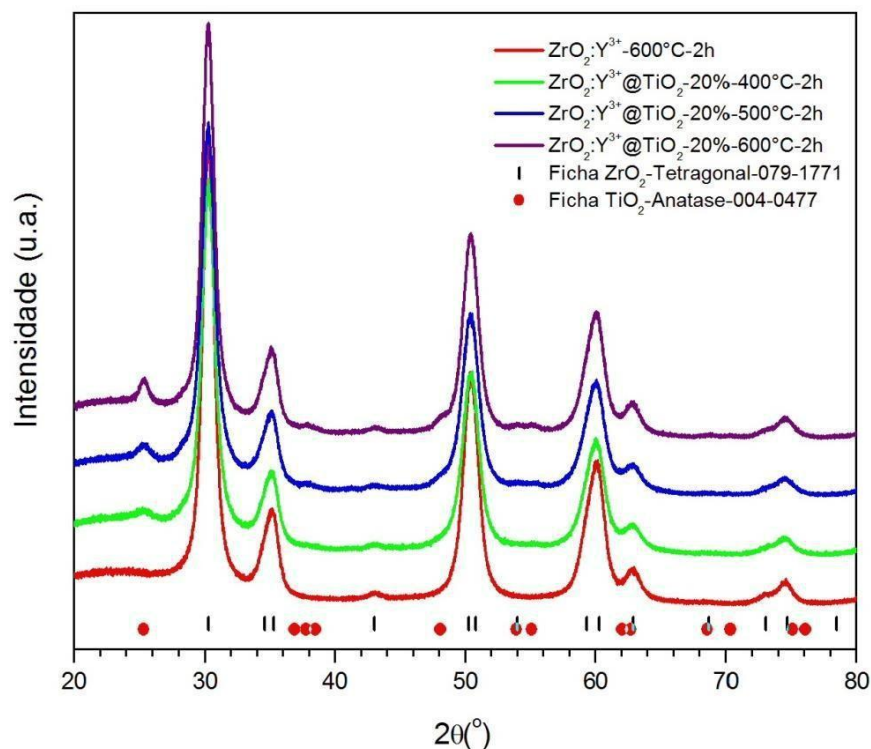


Figura 4.4: Difratogramas de raios X para o *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$ , com espessura de *shell* de 20% e temperaturas de calcinação  $400$ ,  $500$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

O *core* utilizado para a síntese do sistema *core-shell* com 20% e 50% de *shell*, foi o mesmo apresentado e discutido nos difratogramas citados anteriormente. Após o revestimento com 20% de *shell* nas temperaturas de calcinação de 400, 500°C observa-se picos referentes ao TiO<sub>2</sub> na fase anatase que foi indexado segundo a ficha cristalográfica ICDD número 004-0477, no tratamento térmico à 600°C observa-se picos de TiO<sub>2</sub> com uma maior intensidade, isso pode estar relacionado a sua maior cristalinidade. A maior visibilidade de picos referentes ao *shell* TiO<sub>2</sub> deve estar relacionado com o aumento da espessura do mesmo.

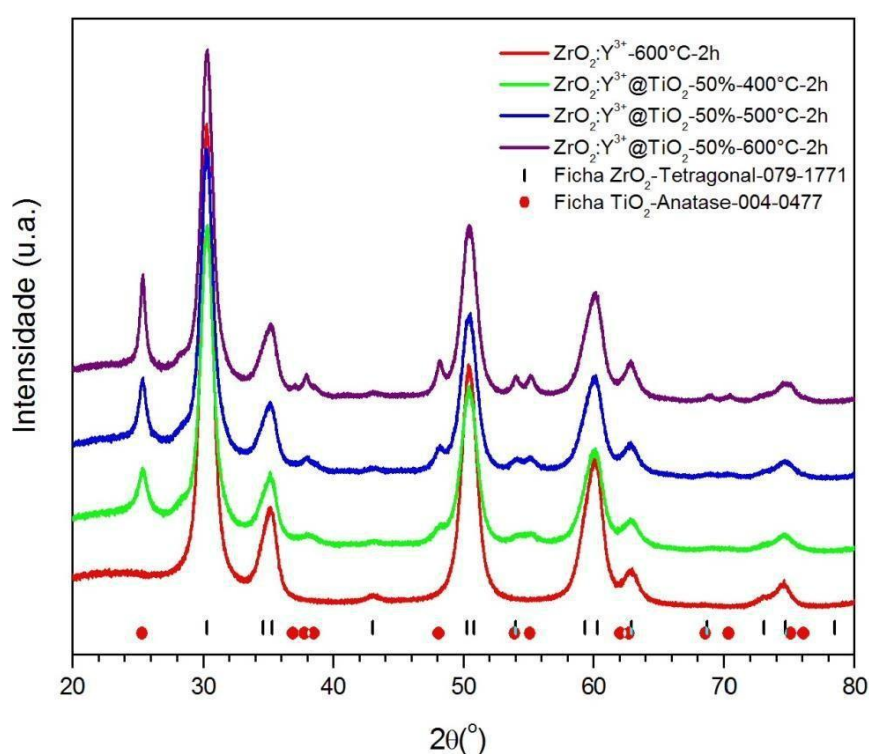


Figura 4.5: Difratogramas de raios X para o *core-shell* ZrO<sub>2</sub>:Y<sup>3+</sup>@TiO<sub>2</sub>, com espessura de *shell* de 50% e temperaturas de calcinação 400, 500 e 600 °C.

E possível constatar que os materiais *core-shell* recobertos com 50% de *shell* apresentam picos referentes ao TiO<sub>2</sub> na fase anatase, podendo ser indexados pela ficha ICDD 004-0477, uma vez que uma grande quantidade do mesmo foi depositada sobre a matriz. Observa-se que o aumento da

temperatura de calcinação provoca um aumento na intensidade dos picos referentes ao  $\text{TiO}_2$ , tendo se então uma maior cristalinidade do *shell*.

Quando o  $\text{TiO}_2$  depositado sobre o  $\text{ZrO}_2$  é submetido a tratamento térmico pode ocorrer uma difusão dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  para dentro da rede do  $\text{ZrO}_2$  levando à formação de  $\text{ZrTiO}_4$ . Também poderia ocorrer a substituição de  $\text{Zr}^{4+}$  por  $\text{Ti}^{4+}$ , levando à formação do  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$ . A identificação de picos referentes a essas fases apontariam a não formação do *shell* sobre a matriz de  $\text{ZrO}_2$ . A Figura 4.6 compara os difratogramas do nanocompósito *core-shell* com os difratogramas dos sistemas  $\text{ZrTiO}_4$  e  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$ .

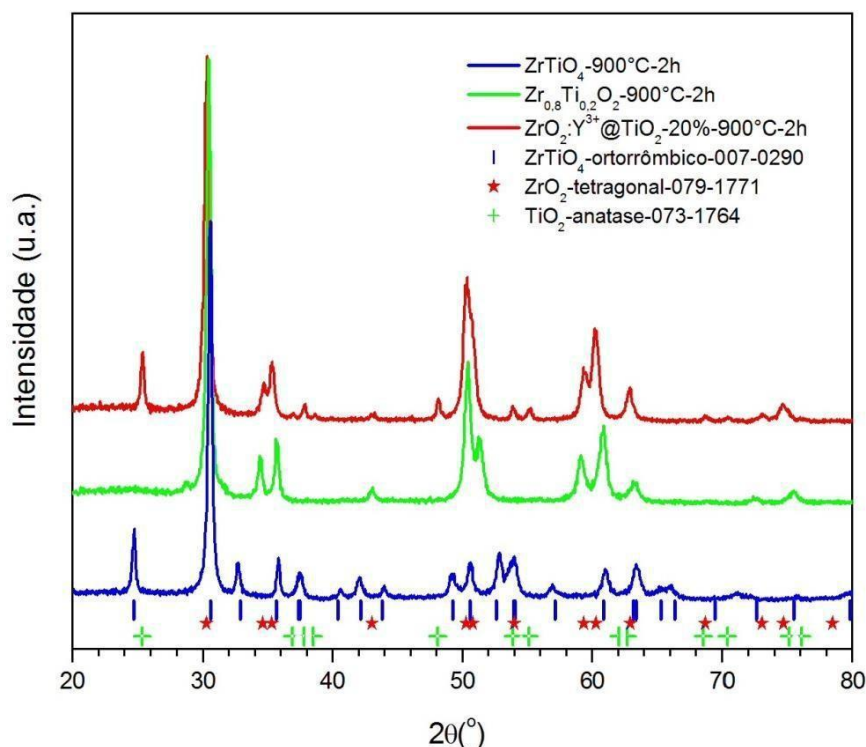


Figura 4.6: Difratograma de raios X comparando  $\text{ZrTiO}_4$ ;  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$  e *core-shell*.

Os materiais utilizados para a comparação foram calcinados a 900 °C por 2 horas, uma vez que com a calcinação do sistema  $\text{ZrTiO}_4$  a 600 °C por 2 horas obteve-se um material completamente desordenado estruturalmente, portanto, para haver uma melhor comparação dos resultados todos os materiais sofreram o mesmo tratamento térmico. Analisando os difratogramas dos materiais presentes na Figura 4.6 não foi possível correlacionar os picos de difração esperados para o  $\text{ZrTiO}_4$  ou para o  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_2$  com os picos apresentados pelo *core-shell*. Sendo assim, pode-se descartar a possibilidade de difusão dos íons  $\text{Ti}^{4+}$  para dentro do core, e

apontar para a formação do nanocompósito *core-shell* como proposto por este trabalho.

#### **4.1.4. Tamanho Médio do Cristalito (TC) e Parâmetro de Rede**

O tamanho médio dos cristalitos dos nanocompósitos após o tratamento térmico, foram obtidos utilizando-se para o cálculo a largura à meia altura dos picos, tanto do *core* quanto do *shell*, que foram calculados utilizando a equação de Scherrer. Na Tabela 4.1 estão descritos os resultados do TC

Tabela 4.1: Tamanho médio do cristalito do *core* e dos nanocompósitos *core-shell*, com diferentes espessuras de *shell* e diferentes temperaturas de calcinação.

Materiais Sintetizados	Tamanho médio do cristalito (nm) do $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$	Tamanho médio do cristalito (nm) do $\text{TiO}_2$
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ -600°C-2h	8,74	-----
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -10%-400°C	7,92	-----
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -10%-500°C	7,96	6,94
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -10%-600°C	8,60	7,73
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -20%-400°C	7,92	5,86
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -20%-500°C	7,87	9,13
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -20%-600°C	8,63	11,62
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -50%-400°C	8,33	10,93
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -50%-500°C	8,41	13,22
$\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$ @ $\text{TiO}_2$ -50%-600°C	8,71	18,01

Não se observa variações significativas do tamanho médio do cristalito (TC) da zircônia pura quando comparado ao TC dos nanocompósitos *core-shell*, o *shell* tende a suprimir o crescimento das partículas do *core* quando submetidas ao ciclo térmico. Nas estruturas *core-shell*, ocorre a formação de uma interface devido a presença do *shell* na superfície das partículas do *core*, esta interface contribui para inibir a mobilidade do contorno de grão e consequentemente agir como uma barreira de retenção durante o

ciclo térmico da zircônia. Logo, quando se observa o TC do *shell*, verifica-se um aumento do TC à medida que se tem um aumento da temperatura de calcinação em relação ao aumento da espessura de *shell*, constatando-se então, que o tratamento térmico provoca a coalescência das partículas. Sendo assim, o aumento da temperatura de calcinação exerce um papel fundamental no processo de formação das partículas cristalinas, uma vez que a temperatura na qual se efetuara a calcinação determina o aumento médio dos cristais [11].

A partir dos difratogramas obtidos foi possível estimar ainda os parâmetros de redes. Os resultados experimentais obtidos para os nanocompósitos *core-shell* listados na Tabela 4.2 estão próximos dos parâmetros de rede teóricos reportados na ficha cristalográfica dos materiais.

Tabela 4.2: Parâmetro de rede do dos nanocompósitos *core-shell*, com diferentes espessuras de *shell* e diferentes temperaturas de calcinação.

Parâmetros de rede	a (Å)	b (Å)
Amostras		
Padrão (ICDD n° 079-1771)	3,590	5,177
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> -600 °C-2h	3,597	5,154
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -10%-400 °C	3,597	5,154
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -10%-500 °C	3,597	5,155
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -10%-600 °C	3,597	5,175
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -20%-400 °C	3,597	5,154
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -20%-500 °C	3,597	5,155
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -20%-600 °C	3,597	5,154
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -50%-400°C	3,597	5,154
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -50%-500 °C	3,597	5,154
ZrO <sub>2</sub> :Y <sup>3+</sup> @TiO <sub>2</sub> -50%-600 °C	3,591	5,170

Como pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela 4.2 não se verifica variações significativas dos parâmetros de rede das amostras tanto do *core* puro quanto dos nanocompósitos *core-shell*, obtendo-se então indícios que não se teve inserção do *shell* para dentro da matriz do *core*, como também foi constatado pelas comparações citadas na Figura 4.6.

## 4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 4.7 ilustra o resultado da análise por microscopia eletrônica de transmissão dos *core-shell* recoberto com 50% de *shell* tratado termicamente a 500 °C.

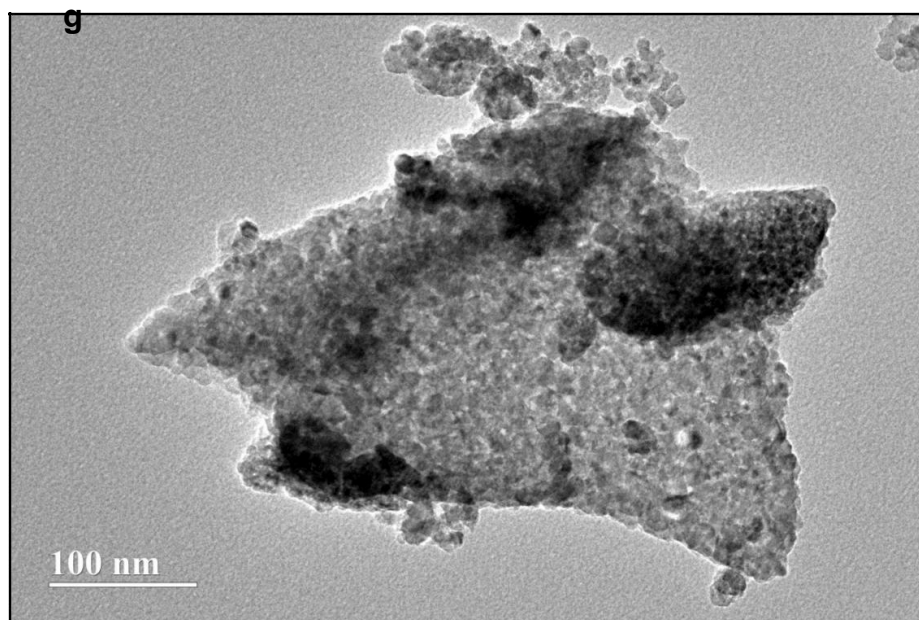


Figura 4.7: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* calcinado à 500°C com visão ampliada.

A partir da imagem pode-se observar a formação de aglomerados de partículas, proveniente do método de síntese empregado, para a síntese tanto do *core* quanto do sistema *core-shell* [99]. Analisando-se a imagem não é possível distinguir o *core* do *shell*, uma vez que como já discutido anteriormente, nos difratogramas de raio-X (Figura 4.5) o *core* e o *shell* encontram-se estruturalmente ordenado.

A fim de se verificar a formação do nanocompósito do tipo *core-shell* foi realizado um zoom em um área do aglomerado como apresentado pela imagem 4.8.

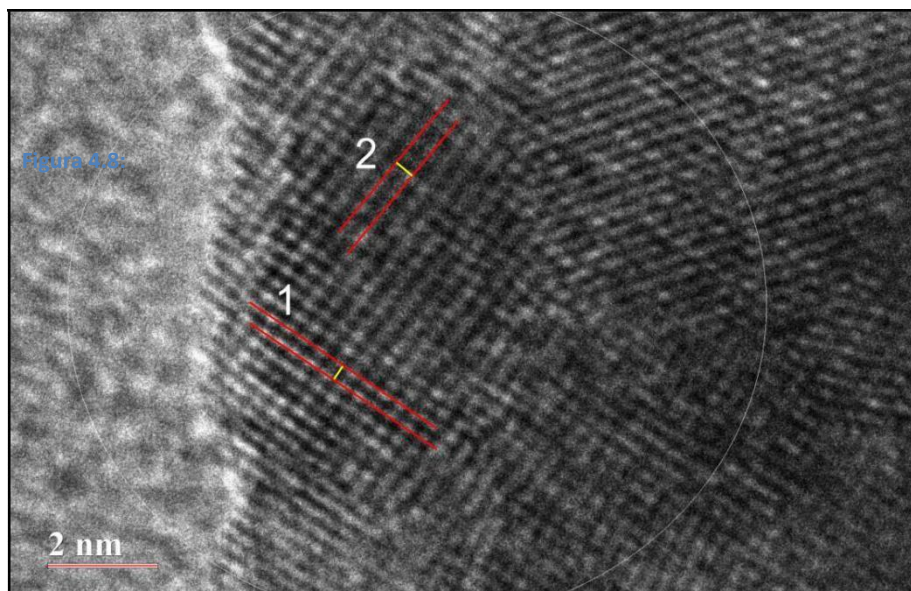


Figura 4.8: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* calcinado à  $500^\circ\text{C}$  com zoom em uma região.

É possível observar pela imagem os planos cristalográficos do material. Foram identificadas duas distâncias interplanares, sendo a primeira de aproximadamente  $2,3591 \text{ \AA}$  referente à orientação do plano cristalino (0 0 4) pertencente à estrutura anatase do dióxido de titânio (ICDD 004-0477), e a segunda distância interplanar foi de aproximadamente  $2,908 \text{ \AA}$  referente à orientação do plano cristalino (1 0 1) pertencente à estrutura tetragonal do óxido de zircônia (ICDD 079-1771). Estes resultados são confirmados pela análise de EDX Figura 4.9.

Para a análise do sistema *core-shell* por EDX foi escolhida uma região próxima da borda (Figura 4.9), uma vez que essa análise foi realizada com o intuito de se averiguar a formação do *shell*, depositado sobre a matriz do *core*.

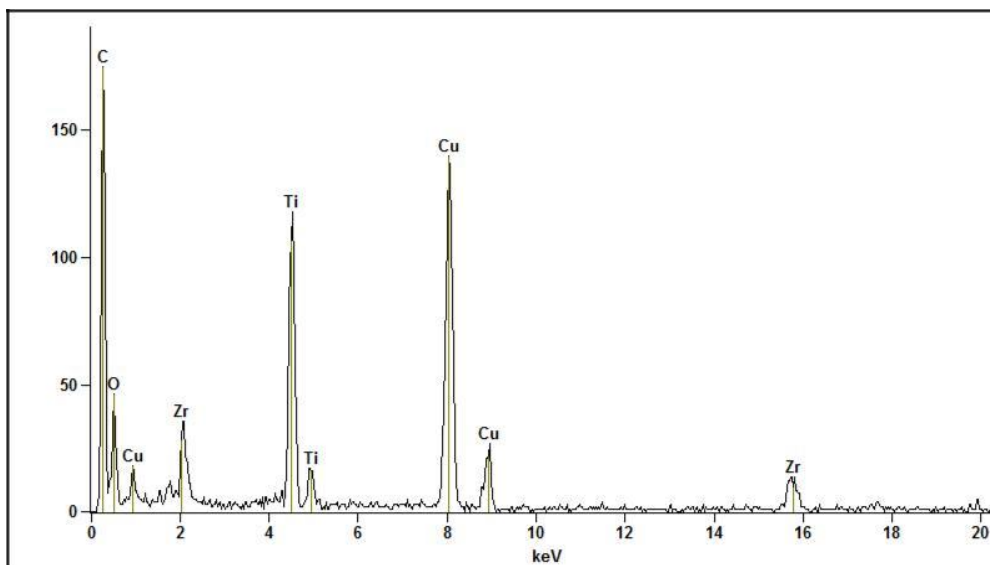


Figura 4.9: EDS da região selecionada do sistema *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* tratado calcinado à 500°C.

Na análise por EDX da região selecionada são observados picos referentes aos elementos que compõem o nanocompósito; o elemento Zr que compõe o *core* e o elemento Ti referente ao *shell*, confirmando a presença do *shell* no nanocompósito.

A Figura 4.10 representa o resultado da análise por microscopia eletrônica de transmissão dos *core-shell* recoberto com 50% de *shell* tratado termicamente a 600 °C.

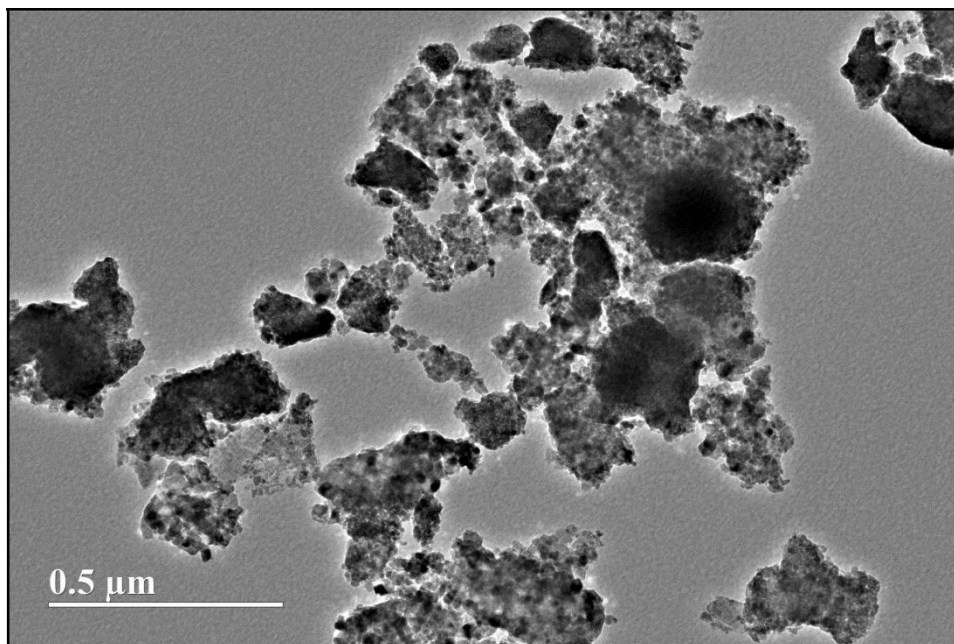


Figura 4.10: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* calcinado à 600 °C com visão ampliada.

Como já discutido anteriormente o nanocompósito sintetizado apresenta a formação de aglomerados de partículas, proveniente do método de síntese empregado. Analisando a Figura 4.10 não é possível distinguir a matriz do *core* e o encapsulamento do *shell*, como discutido no difratograma (Figura 4.5). Para se verificar a formação do nanocompósito do tipo *core-shell* foi realizado uma aproximação em uma área do aglomerado como apresentado pela imagem 4.11.

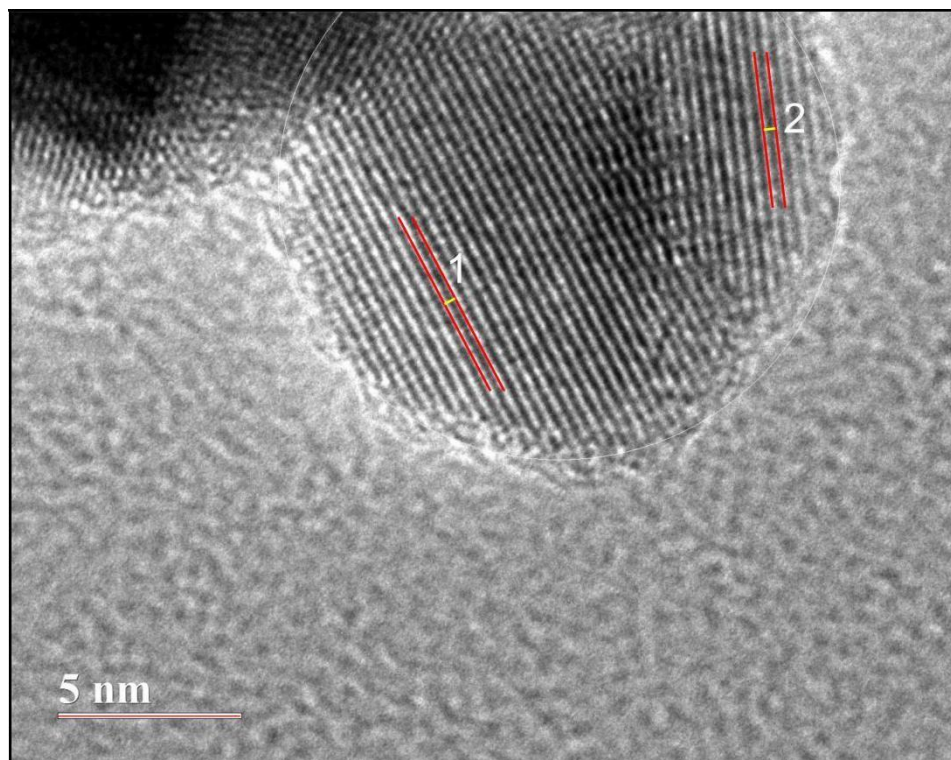


Figura 4.11: Imagem obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão para o sistema *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* calcinado à 600 °C com zoom em uma região.

A partir da imagem são observados os planos cristalográficos do material. Foram identificadas duas distâncias interplanares, sendo a primeira de aproximadamente 2,9481 (Å) referente à orientação do plano cristalino (1 0 1) pertencente à estrutura tetragonal do óxido de zircônia (ICDD 079-1771), e a segunda distância interplanar foi de aproximadamente 3,1844 (Å) referente à orientação do plano cristalino (1 0 1) pertencente à estrutura anatase do dióxido de titânio (ICDD 004-0477). Esses resultados foram confirmados pela análise de EDX (Figura 4.12).

A Figura 4.12 ilustra a região da borda do nanocompósito escolhida para a análise de EDX, com o interesse de se verificar o encapsulamento *shell* sobre o *core*.

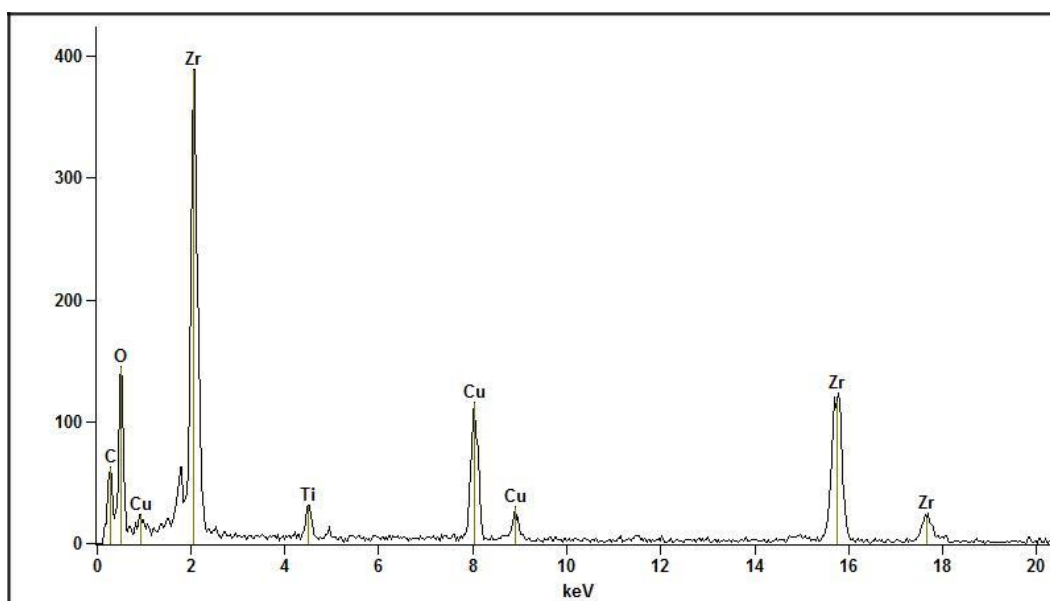


Figura 4.12: EDS da região selecionada do sistema *core-shell*  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  @  $\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* tratado calcinado à 600°C.

### 4.3. Interface *Core-Shell*

A ordem/desordem estrutural na interface dos sistemas do tipo *core-shell* é um dos processos responsáveis pela emissão fotoluminescente destes materiais [47]. O recobrimento do  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}$  com  $\text{TiO}_2$  gera no sistema uma desordem estrutural, pois o recobrimento inicia-se sobre a superfície da estrutura do *core* que está estruturalmente ordenado. Assim, as ligações do *shell* com o *core* (Zr – O – Ti ou O – Ti – O) que ocorrem na interface apresentam diferenças das ligações que ocorrem subsequentemente até a superfície do *core-shell*. As ligações exclusivamente do *shell* (O – Ti – O ou Ti – O – Ti) serão governadas pela rede cristalina formada no material  $\text{TiO}_2$ , enquanto que na interface haverá uma competição entre continuar crescendo na rede cristalina do  $\text{ZrO}_2$  ou estabelecer a estrutura cristalina do  $\text{TiO}_2$ . Com isso, espera-se que exista uma desordem estrutural na interface *core-shell* provocada pelo  $\text{TiO}_2$  fora de sua estrutura cristalina [47, 100].





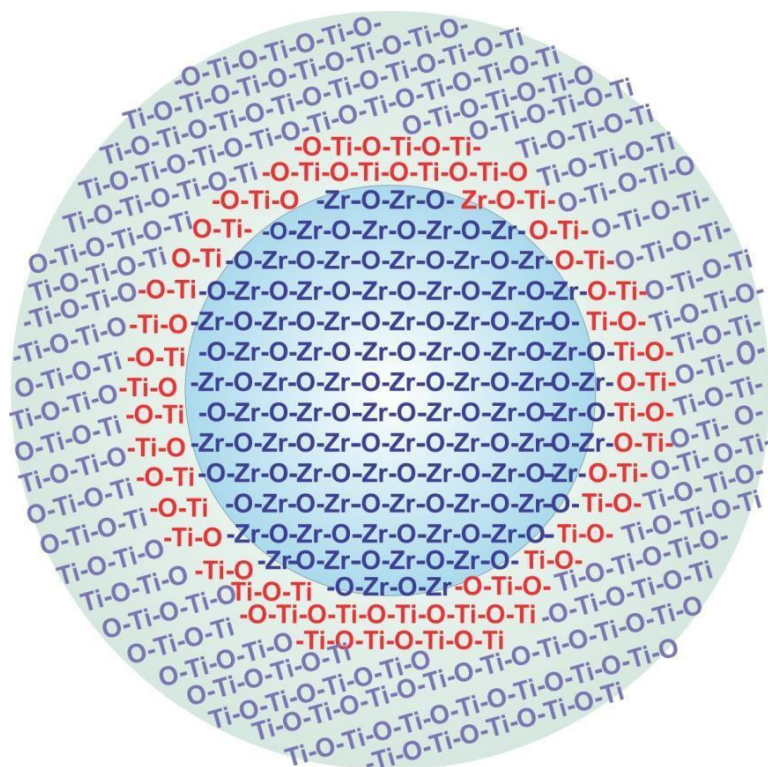


Figura 4.15: Relação de ordem-desordem estrutural do nanocompósito do tipo *core-shell* à temperatura de 600 °C.

A Figura 4.15 representa o nanocompósito *core-shell* totalmente ordenado. A temperatura de 600 °C foi suficiente para ordenar todo o sistema, sendo observado apenas a ordem-desordem estrutura da interface.

#### 4.4. Luminescência

Existe um consenso geral de que a desordem estrutural está relacionada com a emissão FL, de tal modo que um material totalmente desordenado não apresenta emissão FL, assim como um material totalmente ordenado não apresenta emissão. Deve existir uma relação de ordem-desordem estrutural no sistema adequada para que o material apresente emissão FL [101].

A Figura 4.16 ilustra o espectro de FL do *core* e dos sistemas *core-shell* recoberto com 10% de TiO<sub>2</sub> tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, com comprimento de onda excitação de 350 nm.

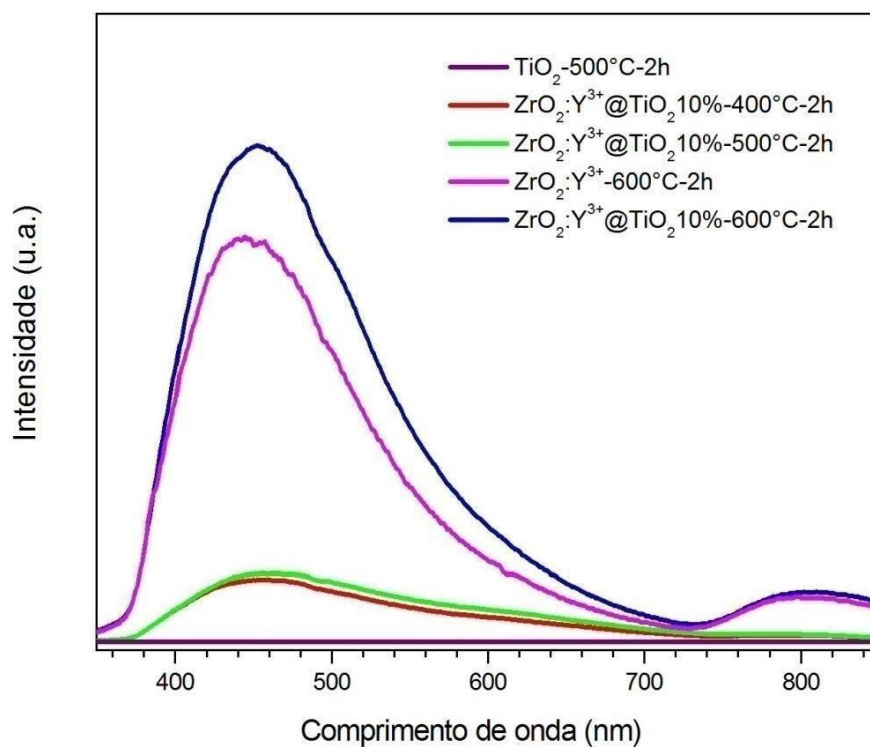


Figura 4.16: Espectros de fotoluminescência do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 10% de *shell* tratados a diferentes temperaturas.

A Figura 4.17 ilustra a representação esquemática do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 10% de *shell*.

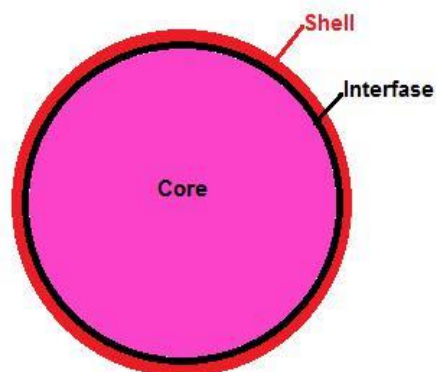


Figura 4.17: Representação esquemática do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 10% de *shell*.

O nanocompósito recoberto com 10% de *shell* apresenta uma relação tamanho da interface / tamanho do *shell* alta, uma vez que a espessura do *shell* é relativamente pequena. Sendo assim, a ordem-desordem da interface desse sistema possui uma alta contribuição para o processo de emissão FL. Na temperatura de 400 °C tem-se um *core* totalmente ordenado e um *shell* desordenado, podendo ser constatado no DRX (Figura 4.3) a ausência de picos referentes ao TiO<sub>2</sub>, resultando em uma baixa FL, uma vez que o sistema não possui uma relação de ordem-desordem estrutural adequada para que ocorra a emissão FL. Na temperatura de 500 °C começa a estabelecer-se alguma ordem estrutural no *shell*, no entanto a esta temperatura o *shell* ainda possui um grau de desordem estrutural alto, que está relacionado com a baixa emissão FL. A temperatura de 600 °C o sistema obtido possui um *core* ordenado e um *shell* também ordenado, no entanto, a interface do sistema do tipo *core-shell* é um dos processos que contribui para a emissão FL, sendo assim observa-se que a alta emissão FL a esta temperatura está intimamente relacionada a este processo, ou seja tem-se um grau de ordem-desordem estrutural que favorece a emissão FL, colaborando com o estabelecido anteriormente, ou seja o sistema não pode estar totalmente ordenado e também não pode estar totalmente desordenado. Quando se compara a emissão FL dos sistemas *core-shell* com o *core*, observa-se que a emissão FL do nanocompósito tratado termicamente a 600 °C é superior, confirmando assim que o fenômeno que governa a alta emissão FL destes sistemas é a ordem-desordem na interface do mesmo. Não observa-se picos de emissão FL referente ao TiO<sub>2</sub>, uma vez que o *shell* tratado termicamente à 500 °C apresenta-se completamente ordenado, resultando em uma baixa emissão FL.

A Figura 4.18 ilustra o espectro de FL para o sistema *core-shell* recoberto com 20% de TiO<sub>2</sub> tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, com comprimento de onda excitação de 350 nm.

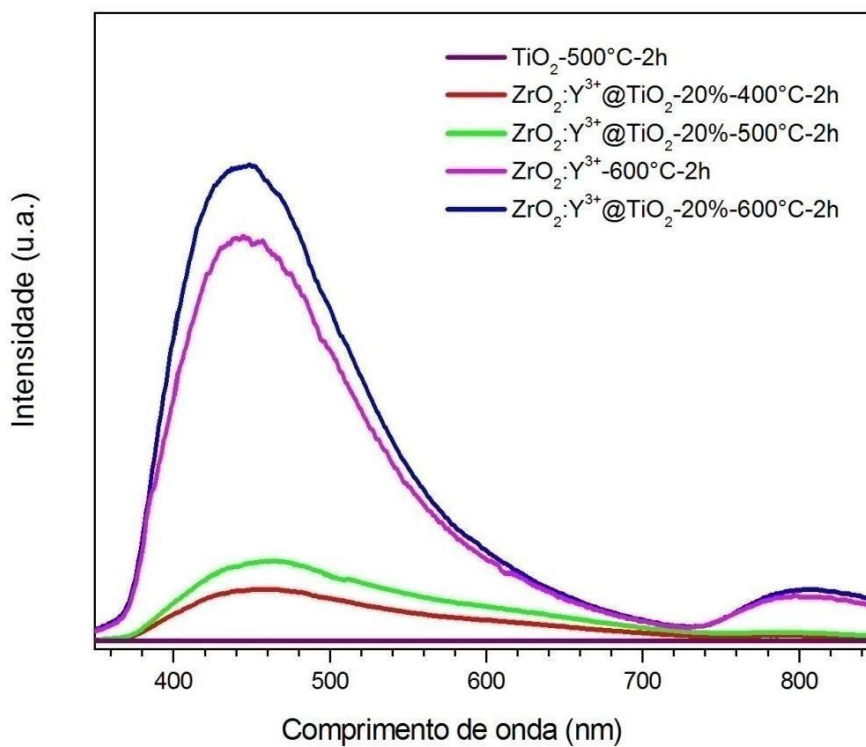


Figura 4.18: Espectros de fotoluminescência do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 20% de *shell* tratados a diferentes temperaturas.

A Figura 4.19 ilustra a representação esquemática do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 20% de *shell*.

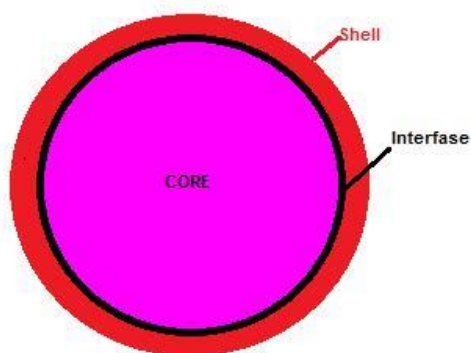


Figura 4.19: Representação esquemática do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 20% de *shell*.

O sistema *core-shell* recoberto com 20% de *shell* quando comparado ao sistema anterior apresenta uma menor relação tamanho da interface / tamanho do *shell*, embora esta relação ainda seja considerável. Comparando a emissão FL deste sistema tratado a diferentes temperaturas observa-se que a intensidade de emissão fotoluminescente é maior para o material tratado termicamente a 600 °C. Este fato pode ser explicado devido a ordem-desordem estrutural na interface do sistema como discutido anteriormente, sendo este o principal contribuinte da alta emissão FL. Na temperaturas de 400 °C observa-se a menor intensidade FL, uma vez que se tem um sistema com o *core* totalmente ordenado e um *shell* desordenado, não sendo possível alcançar a relação de ordem-desordem ideal para a emissão FL. O mesmo é observado a temperatura de 500 °C, mesmo o *shell* tendo um pouco mais de ordem estrutural. Neste sistema também é observado uma maior emissão FL do nanocompósito tratado termicamente a 600°C quando comparado com o *core*, como foi discutido anteriormente. Não se observa picos de emissão FL referente ao *shell*.

A Figura 4.20 apresenta os espectros de FL para o sistema *core-shell* recoberto com 50% de TiO<sub>2</sub> tratado termicamente nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C, com comprimento de onda excitação de 350 nm.

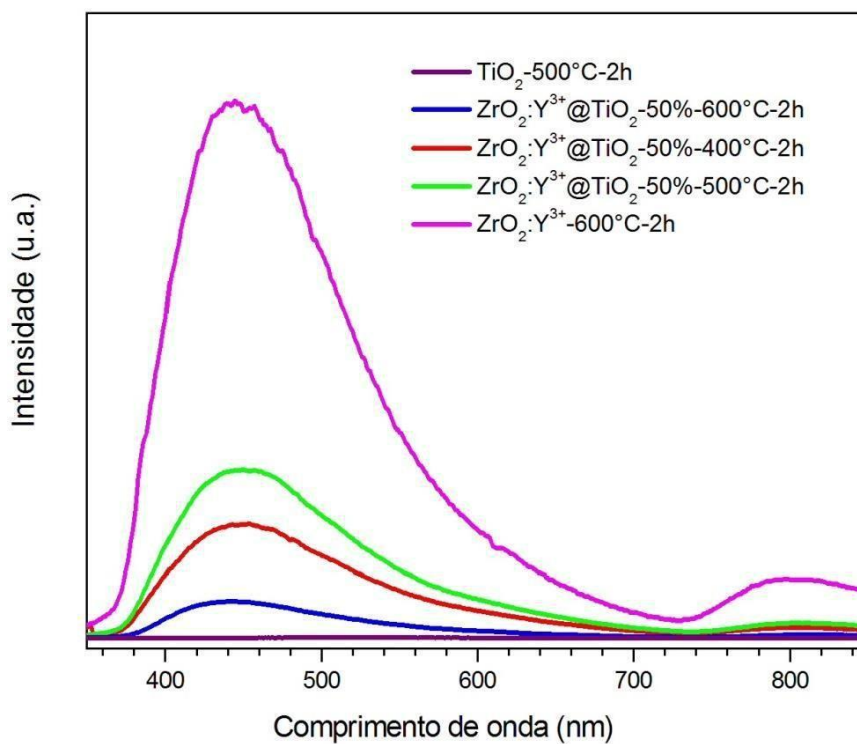


Figura 4.20: Espectros de fotoluminescência do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell* tratados a diferentes temperaturas.

A Figura 4.21 ilustra a representação esquemática do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell*.

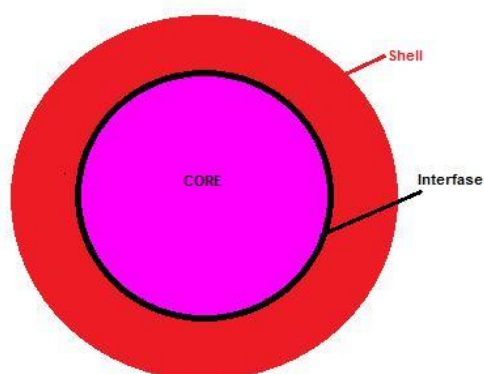


Figura 4.21: Representação esquemática do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  recoberto com 50% de *shell*.

O sistema *core-shell* recoberto com 50% de *shell* possui uma grande quantidade em mols de *shell*, sendo assim a razão tamanho da interface / tamanho do *shell* é muito pequena, quando comparada aos nanocompósitos recobertos com 10% e 20%. O sistema tratado termicamente a 600°C possui uma baixa emissão FL, uma vez que se tem um *core* totalmente ordenado e um *shell* com alto grau de ordem estrutural, como pode ser verificado no DRX (Figura 4.5). Nesse material, a desordem da interface contribuiu ineficazmente para a emissão FL, pois essa desordem é pequena com relação ao material como um todo. O material tratado termicamente a 500°C apresenta a maior emissão FL quando comparado aos demais sistemas *core-shell*. Esse material possui um *core* totalmente ordenado e um *shell* que começa a se ordenar com o aumento da temperatura. A espessura muito grossa de *shell* influencia diretamente na emissão destes materiais, uma vez que a barreira do *shell* dificulta a incidência do feixe de fótons nas camadas mais internas do nanocompósito. Logo observa-se pelo espectro de FL que o *core* isoladamente possui uma emissão FL mais intensa que o nanocompósito. Com já mencionado anteriormente o *shell* não apresenta picos característicos de emissão PL.

Em todos os resultados de emissão FL observa-se um perfil de banda larga do espectro. Este fenômeno é típico de processos multifônons, nos quais o processo de relaxação ocorre por vários canais, envolvendo a participação de diversos estados dentro do intervalo de banda do material. Logo, a recombinação elétron-buraco possibilita a emissão de fótons com distintos comprimentos de onda, abrangendo uma ampla faixa do espectro que compreende de 350 a 850 nm [47, 101].

#### **4.4. Cromaticidade (CIE)**

O diagrama de cromaticidade (CIE) é um fator importante na avaliação do desempenho de materiais luminescentes. Com base nos espectros de emissão FL, foram calculadas as coordenadas de cromaticidade a partir de integrais de sobreposição entre as distribuições espectrais da fonte e das funções  $X_c$ ,  $Y_c$  e  $Z_c$  (equação 1, 2 e 3) [102].

A Figura 4.22 apresenta os pontos localizados no diagrama de cromaticidade para  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2 - 10\%$ - 400, 500 e 600 °C.

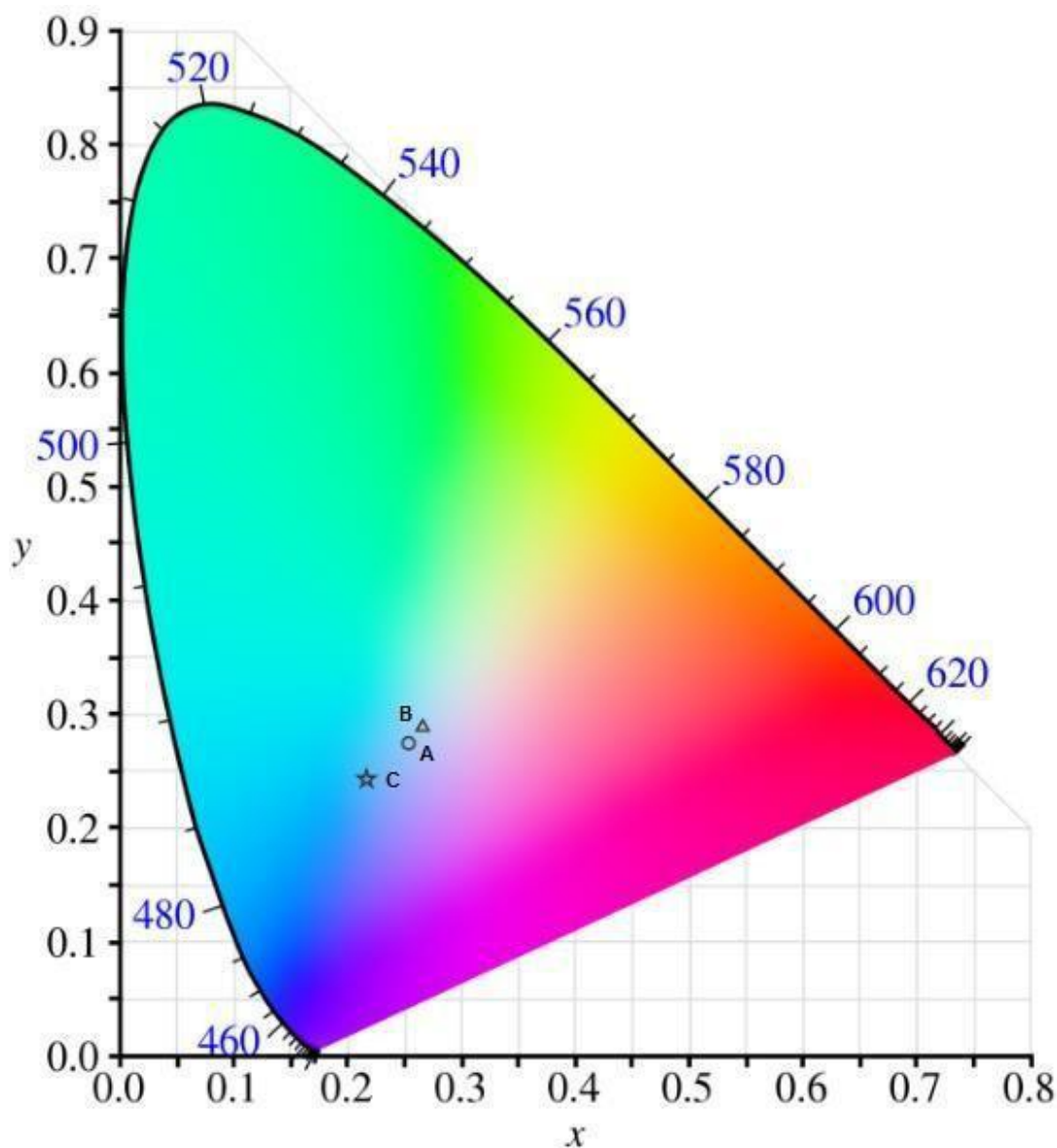


Figura 4.22: Diagrama de Cromaticidade  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2 - 10\%$ - (A) 400, (B) 500 e (C) 600 °C.

O diagrama de cromaticidade da emissão do nanocompósito  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2 - 10\%$ , tratado termicamente a temperatura de 600 °C apresenta luminescência de cor azul. Os materiais tratados a 400 e 500 °C,

respectivamente, apresentam luminescência de coloração azul aproximando-se da região branca do espectro, como pode ser observado pelo diagrama de cromaticidade (Figura 4.22).

A Tabela 4.3 apresenta as coordenadas x e y dos sistemas apresentados na Figura 4.22.

Tabela 4.3: Coordenadas (x e y) do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  - 10%- 400 (A), 500 (B) e 600°C (C).

Amostra	X	Y
A	0,25	0,27
B	0,26	0,29
C	0,21	0,24

Na Figura 4.23 estão representados os pontos localizados no diagrama de cromaticidade para  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{+3}@\text{TiO}_2$  - 20%- 400, 500 e 600 °C.

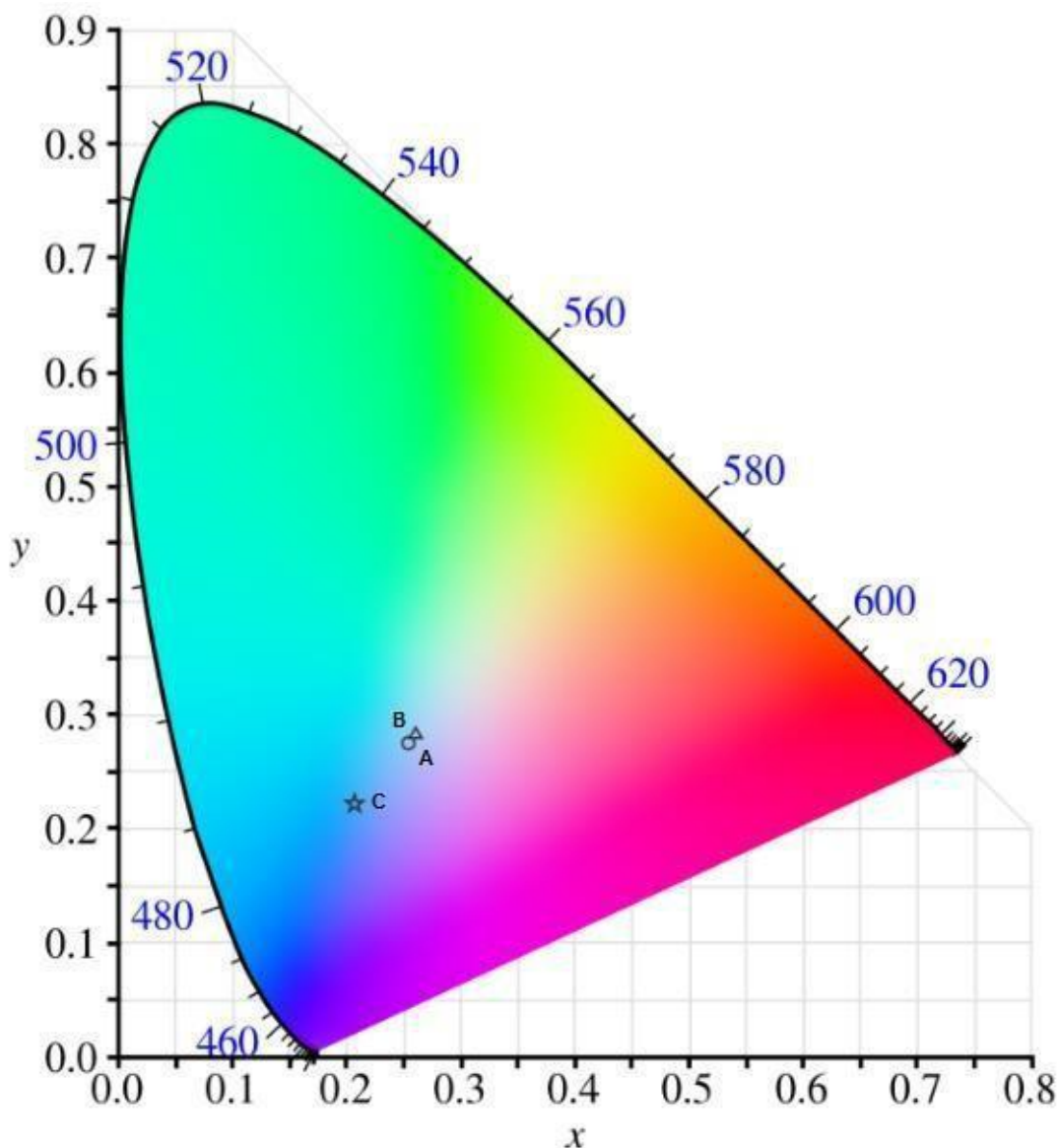


Figura 4.23: Diagrama de Cromaticidade  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@ \text{TiO}_2 - 20\%$ - (A) 400, (B) 500 e (C) 600°C.

O diagrama de cromaticidade do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@ \text{TiO}_2 - 20\%$  tratado termicamente a temperatura de 600 °C apresenta luminescência de cor azul e para os sistemas tratados as temperaturas de 400 e 500 °C observa-se luminescência de coloração azul se aproximando da região branca.

A Tabela 4.4 apresenta os valores de x e y dos sistemas apresentados na Figura 4.23.

Tabela 4.4: Coordenadas (x e y) do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  - 20%- 400 (A), 500 (B) e 600 °C (C).

Amostra	X	Y
A	0,25	0,27
B	0,26	0,28
C	0,20	0,22

A Figura 4.24 apresenta os pontos localizados no diagrama de cromaticidade para  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  - 50%- 400, 500 e 600 °C.

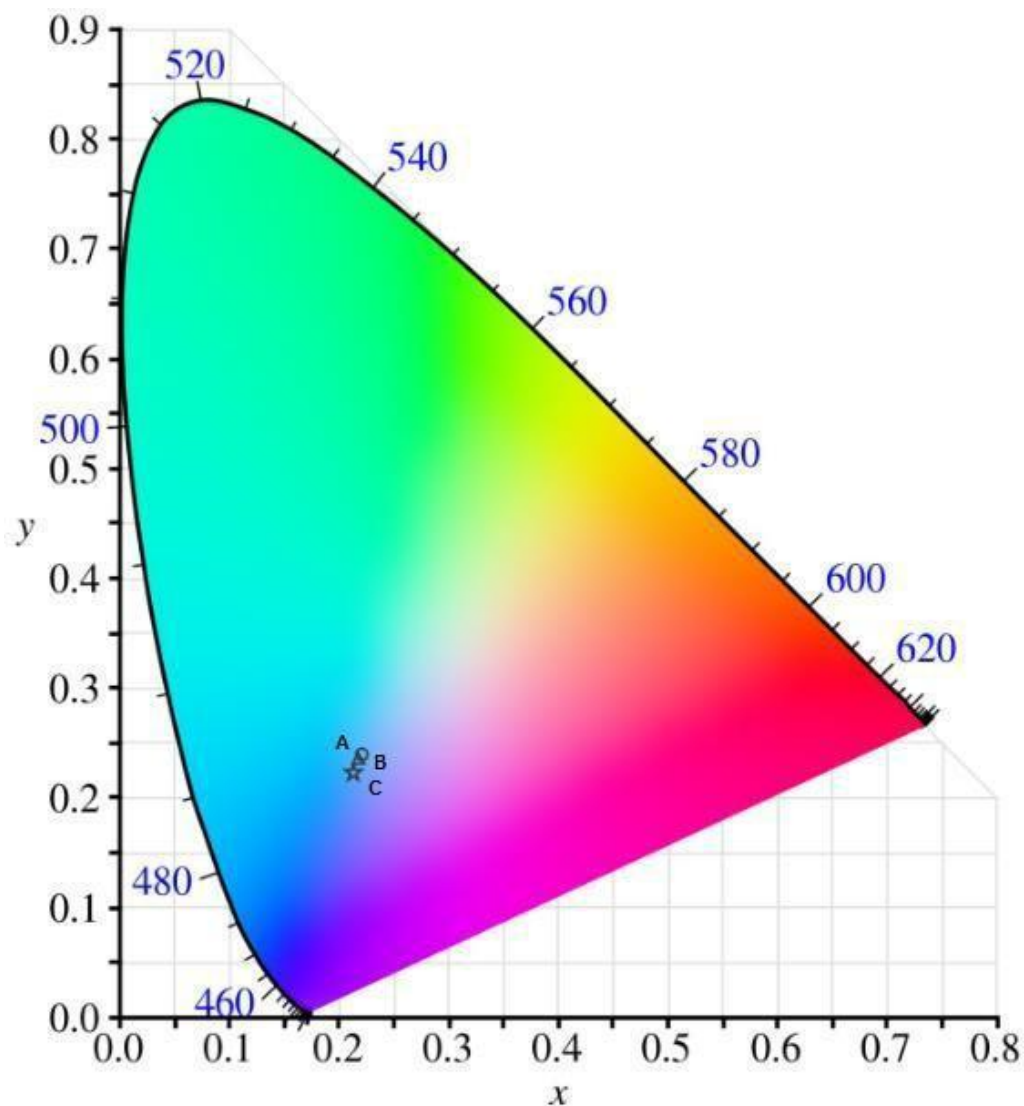


Figura 4.24: Diagrama de Cromaticidade  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2 - 50\%$ - (A) 400, (B) 500 e (C) 600°C.

Já para o sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2 - 50\%$  tratado nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C foi observado que as coordenadas de cromaticidade se encontram na região de coloração azul Figura 4.24, como pode ser observado na Tabela 4.5 não se observa variações expressivas nas coordenadas  $x$  e  $y$  nos diferentes tratamentos térmicos.

A Tabela 4.5 demonstra os valores de  $x$  e  $y$  dos sistemas apresentados na Figura 4.24.

Tabela 4.5: Coordenadas (x e y) do sistema  $\text{ZrO}_2:\text{Y}^{3+}@\text{TiO}_2$  - 50%- 400 (A), 500 (B) e 600°C (C).

Amostra	X	Y
A	0,22	0,24
B	0,21	0,23
C	0,21	0,22

# Capítulo 5

## 5. CONCLUSÃO

O Método dos Precursores Poliméricos foi eficiente para a obtenção do *core* bem como do nanocompósito do tipo *core-shell*. Os resultados de difração de raios X das amostras comprovam a obtenção de uma única fase tetragonal do *core*. Após os recobrimentos do mesmo nas diferentes porcentagens de *shell* obtém-se a fase anatase referente ao TiO<sub>2</sub>. A comparação entre os difratogramas do ZrO<sub>2</sub>:Y<sup>3+</sup>@TiO<sub>2</sub>, Zr<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub> e ZrTiO<sub>4</sub> confirmam que não houve a substituição de íons Zr<sup>4+</sup> por Ti<sup>4+</sup>, bem como a sua difusão no interior da rede cristalina do *core*. Sendo assim, pode-se apontar a formação no nanocompósito proposto.

A partir dos difratogramas foram calculados os tamanhos médios de cristalito que permitiu inferir que o *shell* age como uma barreira de difusão, inibindo o crescimento de grão. Para o *core* esse valor é de 8,74 nm e para os nanocompósitos *core-shell* o valor ficou entre 7,92 nm e 8,71 nm. Para o *shell* tem-se um aumento do TC com o aumento da temperatura de calcinação, comprovando que o tratamento térmico provoca a coalescência das partículas sendo obtido um valor entre 5,86 nm e 18,01 nm. Também foram calculados os parâmetros de rede nos nanocompósitos onde ficou evidente que não se teve alterações na rede cristalina destes materiais, constatando que não se teve inserção do *shell* para dentro da matriz do *core*.

As imagens por MET não constataram a formação do nanocompósito do tipo *core-shell*, contudo quando se realizou as medidas das distâncias interplanares dos nanocompósito juntamente com as análises por EDX, pode-se confirmar a presença de elementos tanto do *core* quanto do *shell*.

Os resultados de FL do sistema *core-shell* recoberto com 10 e 20% de *shell* na temperatura de 600°C mostraram a maior intensidade de emissão FL, comprovando que a ordem/desordem estrutural na interfase dos sistemas é o principal processo responsável pela emissão FL destes materiais. Foi constatado que a espessura de *shell* influencia diretamente na emissão FL, uma vez que a barreira do *shell* dificulta a incidência do feixe de fótons nas camadas mais internas do nanocompósito, sendo observado uma maior

intensidade da emissão FL do *core*. Entre os sistemas recobertos com 50% de *shell*, a mais intensa emissão FL foi observada para o material tratado na temperatura de 500°C, uma vez que a essa temperatura tem se um *core* totalmente ordenado e um *shell* que começa a se ordenar com o aumento da temperatura.

# Capítulo 6

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] SOMIYA, S. "Advanced Techbical Ceramics". San Diego: Academic Press Inc., 1989.
- [2] GARVIE, R.C. "Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals". *The Journal of Physical Chemistry*, v. 82, n. 2, p. 218-224, 1978.
- [3] MANICONE, P.F., ROSSI IOMMETTI, P., E RAFFAELLI, L. "An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications". *Journal of Dentistry*, v. 35, n. 11, p. 819-826, 2007.
- [4] FERRARI, M., VICHI, A., E ZARONE, F. "Zirconia abutments and restorations: From laboratory to clinical investigations". *Dental Materials*, v. 31, n. 3, p. 63-76, 2015.
- [5] MAHATO, N., BANERJEE, A., GUPTA, A., OMAR, S., E BALANI, K. "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review". *Progress in Materials Science*, v. 72, p. 141-337, 2015.
- [6] SELVAM, N.C.S., MANIKANDAN, A., KENNEDY, L.J., E VIJAYA, J.J. "Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO<sub>2</sub>) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties". *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 389, n. 1, p. 91-98, 2013.
- [7] MEETEI, S.D. E SINGH, S.D. "Effects of crystal size, structure and quenching on the photoluminescence emission intensity, lifetime and quantum yield of ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals". *Journal of Luminescence*, v. 147, p. 328-335, 2014.
- [8] GIONCO, C., BATTIATO, A., VITTONI, E., PAGANINI, M.C., E GIAMELLO, E. "Structural and spectroscopic properties of high temperature prepared ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 201, p. 222-228, 2013.
- [9] PIRZADA, B.M., MIR, N.A., QUTUB, N., MEHRAJ, O., SABIR, S., E MUNEER, M. "Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposite heterostructures". *Materials Science and Engineering: B*, v. 193, p. 137-145, 2015.

- [10] REZAEI, M., ALAVI, S.M., SAHEBDELFAR, S., E YAN, Z.-F. "Tetragonal nanocrystalline zirconia powder with high surface area and mesoporous structure". *Powder Technology*, v. 168, n. 2, p. 59-63, 2006.
- [11] DAMASCHIO, C.J. "Modificação Superficial de Óxidos: Proposta de um Modelo Simples e sua Aplicação em Sistema Alumina-Zircônia.". 2008. p. 76. Mestrado (Mestre). Departamento de Química, Universidade Federal de Sao carlos, São Carlos.
- [12] FEDER, A., ALCALÁ, J., LLANES, L., E ANGLADA, M. "Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 15, p. 2955-2962, 2003.
- [13] KELLY, J.R. E DENRY, I. "Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview". *Dental Materials*, v. 24, n. 3, p. 289-298, 2008.
- [14] KURANAGA, C., RIBEIRO, F.S.D.A., E FILGUEIRA, M. "Estudo da sinterização da zircônia dopada com óxidos de terras raras a 5 GPa de pressão". *Cerâmica*, v. 51, p. 163-167, 2005.
- [15] PICONI, C. E MACCAURO, G. "Zirconia as a ceramic biomaterial". *Biomaterials*, v. 20, n. 1, p. 1-25, 1999.
- [16] CALLISTER, W.D. "Ciência e engenharia de materiais: uma introdução". Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- [17] ZHUIYKOV, S. "An investigation of conductivity, microstructure and stability of  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  electrolyte compositions for high-temperature oxygen measurement". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, n. 7, p. 967-976, 2000.
- [18] HEIROTH, S., LIPPERT, T., WOKAUN, A., DÖBELI, M., RUPP, J.L.M., SCHERRER, B., E GAUCKLER, L.J. "Yttria-stabilized zirconia thin films by pulsed laser deposition: Microstructural and compositional control". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 30, n. 2, p. 489-495, 2010.
- [19] SUBBARAO, E.C. "Advances in Ceramics ". A. H. Huer & L. W. Hobbs 1981.

- [20] SONG, X., XIE, M., ZHOU, F., JIA, G., HAO, X., E AN, S. "High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics". *Journal of Rare Earths*, v. 29, n. 2, p. 155-159, 2011.
- [21] KEUPER, M., BERTHOLD, C., E NICKEL, K.G. "Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature". *Acta Biomaterialia*, v. 10, n. 2, p. 951-959, 2014.
- [22] KULPINSKI, P., NAMYSŁAK, M., GRZYB, T., E LIS, S. "Luminescent cellulose fibers activated by  $\text{Eu}^{3+}$ -doped nanoparticles". *Cellulose*, v. 19, n. 4, p. 1271-1278, 2012.
- [23] RIZZUTI, A., CORRADI, A., LEONELLI, C., ROSA, R., PIELASZEK, R., E LOJKOWSKI, W. "Microwave technique applied to the hydrothermal synthesis and sintering of calcia stabilized zirconia nanoparticles". *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, n. 1, p. 327-335, 2010.
- [24] WANG, Y., HE, Y., LAI, Q., E FAN, M. "Review of the progress in preparing nano  $\text{TiO}_2$ : An important environmental engineering material". *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 11, p. 2139-2177, 2014.
- [25] CARP, O., HUISMAN, C.L., E RELLER, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide". *Progress in Solid State Chemistry*, v. 32, n. 1-2, p. 33-177, 2004.
- [26] ABDULLAH, N. E KAMARUDIN, S.K. "Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview". *Journal of Power Sources*, v. 278, p. 109-118, 2015.
- [27] LIAO, Y., QUE, W., JIA, Q., HE, Y., ZHANG, J., E ZHONG, P. "Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile  $\text{TiO}_2$  nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array". *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 16, p. 7937-7944, 2012.
- [28] KONDALKAR, V.V., MALI, S.S., PAWAR, N.B., MANE, R.M., CHOUDHURY, S., HONG, C.K., PATIL, P.S., PATIL, S.R., BHOSALE, P.N., E KIM, J.H. "Microwave-assisted rapid synthesis of highly porous  $\text{TiO}_2$  thin films with nanocrystalline framework for efficient photoelectrochemical conversion". *Electrochimica Acta*, v. 143, p. 89-97, 2014.

- [29] TONG, T., HILL, A.N., ALSINA, M.A., WU, J., SHANG, K.Y., KELLY, J.J., GRAY, K.A., E GAILLARD, J.-F. "Spectroscopic Characterization of TiO<sub>2</sub> Polymorphs in Wastewater Treatment and Sediment Samples". *Environmental Science & Technology Letters*, v. 2, n. 1, p. 12-18, 2015.
- [30] SHAO, C., ZHOU, G., LI, Z., WU, Y., XU, D., E SUN, B. "Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO<sub>2</sub> via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater". *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 227-235, 2013.
- [31] SHU, W., LIU, Y., PENG, Z., CHEN, K., ZHANG, C., E CHEN, W. "Synthesis and photovoltaic performance of reduced graphene oxide–TiO<sub>2</sub> nanoparticles composites by solvothermal method". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 563, p. 229-233, 2013.
- [32] YE, X., ZHENG, C., MA, L., E HUANG, X. "Microemulsion-assisted hydrothermal preparation and infrared radiation property of TiO<sub>2</sub> nanomaterials with tunable morphologies and crystal form". *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 31, p. 295-301, 2015.
- [33] SONTAKKE, S., MODAK, J., E MADRAS, G. "Effect of inorganic ions, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and pH on the photocatalytic inactivation of Escherichia coli with silver impregnated combustion synthesized TiO<sub>2</sub> catalyst". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, n. 3–4, p. 453-459, 2011.
- [34] AGARTAN, L., KAPUSUZ, D., PARK, J., E OZTURK, A. "Effect of initial water content and calcination temperature on photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanopowders synthesized by the sol–gel process". *Ceramics International*, v. 41, n. 10, Part A, p. 12788-12797, 2015.
- [35] RIBEIRO, P.C., COSTA, A.C.F.D.M.D., KIMINAMI, R.H.G.A., SASAKI, J.M., E LIRA, H.L. "Synthesis of TiO<sub>2</sub> by the pechini method and photocatalytic degradation of methyl red". *Materials Research*, v. 16, p. 468-472, 2013.

- [36] DAWSON, M., SOARES, G.B., E RIBEIRO, C. "Influence of calcination parameters on the synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> by the polymeric precursors method". *Journal of Solid State Chemistry*, v. 215, p. 211-218, 2014.
- [37] ZOCCAL, J.V.M. "Síntese e Caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pelo Método do Precursor Polimérico ". 2010. p. 94. Mestrado (Mestre). Engenharia Química Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.
- [38] PECHINI, M.P. "Method citoof preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor.", in US patent 1967.
- [39] ZAMPIERI, M., LAZARO, S.R., PASKOCIMAS, C.A., FERREIRA, A.G., LONGO, E., E VARELA, J.A. "Structural Analysis of Ti And Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 37, n. 1, p. 9-17, 2006.
- [40] RAZPOTNIK, T. E MAČEK, J. "Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 2–3, p. 1405-1410, 2007.
- [41] ZAMPIERI, M. "Praparação dos Eletrodos Óxidos Carâmicos para Aplicação em Filmes Finos do Tipo Pb<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>". 2009. p. 121. Doutorado (Doutor). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.
- [42] LABERTY-ROBERT, C., ANSART, F., DELOGET, C., GAUDON, M., E ROUSSET, A. "Powder synthesis of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via a polymerization route". *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 12, p. 2083-2101, 2001.
- [43] GRZEBIELUCKA, E.C., CHINELATTO, A.S.A., TEBCHERANI, S.M., E CHINELATTO, A.L. "Synthesis and sintering of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub> powders using two Pechini-type gel routes". *Ceramics International*, v. 36, n. 5, p. 1737-1742, 2010.
- [44] EDUARDA, A.C. "Síntese e propriedades fotoluminescentes do *core-shell* Ca<sub>(1-x)</sub>TiO<sub>3</sub>:Yb<sub>(x)</sub>@Ca<sub>(1-y)</sub>TiO<sub>3</sub>:Er<sub>(y)</sub>". 2015. p. 59. Mestrado (Mestre). Departamento de Química Universidade Federal de Goiás, Catalão.

- [45] KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., . "Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method ". *Bull. Chem. Soc. Japan* v. 72, p. 1427, 1999.
- [46] MANI RAHULAN, K., VINITHA, G., DEVARAJ STEPHEN, L., E KANAKAM, C.C. "Synthesis and optical limiting effects in  $ZrO_2$  and  $ZrO_2@SiO_2$  core-shell nanostructures". *Ceramics International*, v. 39, n. 5, p. 5281-5286, 2013.
- [47] GONÇALVES, R.F., FIGUEIREDO, J.T.O., DE FIGUEIREDO, A.T., LI, M.S., LONGO, E., E GODINHO, M.J. "Photoluminescence of core-shell nanoparticles made from yttrium stabilized zirconia powder grain coated with alumina". *CrystEngComm*, v. 15, n. 17, p. 3292-3295, 2013.
- [48] GHOSH CHAUDHURI, R. E PARIA, S. "Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications". *Chemical Reviews*, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012.
- [49] BEDJA, I. E KAMAT, P.V. "Capped Semiconductor Colloids. Synthesis and Photoelectrochemical Behavior of  $TiO_2$  Capped  $SnO_2$  Nanocrystallites". *The Journal of Physical Chemistry*, v. 99, n. 22, p. 9182-9188, 1995.
- [50] LAUHON, L.J., GUDIJKSEN, M.S., WANG, D., E LIEBER, C.M. "Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures". *Nature*, v. 420, n. 6911, p. 57-61, 2002.
- [51] PENG, X., SCHLAMP, M.C., KADAVANICH, A.V., E ALIVISATOS, A.P. "Epitaxial Growth of Highly Luminescent  $CdSe/CdS$  Core/Shell Nanocrystals with Photostability and Electronic Accessibility". *Journal of the American Chemical Society*, v. 119, n. 30, p. 7019-7029, 1997.
- [52] GUNASEKERA, U.A., PANKHURST, Q., E DOUEK, M. "Imaging applications of nanotechnology in cancer". *Targeted Oncology*, v. 4, n. 3, p. 169-181, 2009.
- [53] ZHOU, T., WU, B., E XING, D. "Bio-modified  $Fe_3O_4$  core/Au shell nanoparticles for targeting and multimodal imaging of cancer cells". *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, n. 2, p. 470-477, 2012.

- [54] SAHOO, S.K. E LABHASETWAR, V. "Nanotech approaches to drug delivery and imaging". *Drug Discovery Today*, v. 8, n. 24, p. 1112-1120, 2003.
- [55] SALIHOV, S.V., IVANENKOV, Y.A., KRECHETOV, S.P., VESELOV, M.S., SVIRIDENKOVA, N.V., SAVCHENKO, A.G., KLYACHKO, N.L., GOLOVIN, Y.I., CHUFAROVA, N.V., BELOGLAZKINA, E.K., E MAJOUGA, A.G. "Recent advances in the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au core/shell nanoparticles". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 394, p. 173-178, / 2015.
- [56] HE, W., LV, Y., ZHAO, Y., XU, C., JIN, Z., QIN, C., E YIN, L. "Core-shell structured gel-nanocarriers for sustained drug release and enhanced antitumor effect". *International Journal of Pharmaceutics*, v. 484, n. 1-2, p. 163-171, 2015.
- [57] YANG, F., YANG, Z., ZHUO, Y., CHAI, Y., E YUAN, R. "Ultrasensitive electrochemical immunosensor for carbohydrate antigen 19-9 using Au/porous graphene nanocomposites as platform and Au@Pd core/shell bimetallic functionalized graphene nanocomposites as signal enhancers". *Biosensors and Bioelectronics*, v. 66, p. 356-362, 2015.
- [58] XU, W., YI, H., YUAN, Y., JING, P., CHAI, Y., YUAN, R., E WILSON, G.S. "An electrochemical aptasensor for thrombin using synergetic catalysis of enzyme and porous Au@Pd core-shell nanostructures for signal amplification". *Biosensors and Bioelectronics*, v. 64, p. 423-428, 2015.
- [59] YU, D., ZENG, Y., QI, Y., ZHOU, T., E SHI, G. "A novel electrochemical sensor for determination of dopamine based on AuNPs@SiO<sub>2</sub> core-shell imprinted composite". *Biosensors and Bioelectronics*, v. 38, n. 1, p. 270-277, 2012.
- [60] KOBAYASHI, Y., IMAI, J., NAGAO, D., TAKEDA, M., OHUCHI, N., KASUYA, A., E KONNO, M. "Preparation of multilayered silica-Gd-silica core-shell particles and their magnetic resonance images". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 308, n. 1-3, p. 14-19, 2007.
- [61] PARK, J.Y., BAEK, M.J., CHOI, E.S., WOO, S., KIM, J.H., KIM, T.J., JUNG, J.C., CHAE, K.S., CHANG, Y., E LEE, G.H. "Paramagnetic Ultrasmall Gadolinium Oxide Nanoparticles

as Advanced T1 MRI Contrast Agent: Account for Large Longitudinal Relaxivity, Optimal Particle Diameter, and In Vivo T1 MR Images". *ACS Nano*, v. 3, n. 11, p. 3663-3669, 2009.

[62] KHANNA, A. E SHETTY, V.K. "Solar light induced photocatalytic degradation of Reactive Blue 220 (RB-220) dye with highly efficient Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles: A comparison with UV photocatalysis". *Solar Energy*, v. 99, p. 67-76, 2014.

[63] KARUNAKARAN, C., MAGESAN, P., GOMATHISANKAR, P., E VINAYAGAMOORTHY, P. "Absorption, emission, charge transfer resistance and photocatalytic activity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> core/shell nanoparticles". *Superlattices and Microstructures*, v. 83, p. 659-667, 2015.

[64] GHOWS, N. E ENTEZARI, M.H. "Kinetic investigation on sono-degradation of Reactive Black 5 with core-shell nanocrystal". *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, n. 1, p. 386-394, 2013.

[65] SONG, L., JIANG, Q., DU, P., YANG, Y., XIONG, J., E CUI, C. "Novel structure of TiO<sub>2</sub>-ZnO core shell rice grain for photoanode of dye-sensitized solar cells". *Journal of Power Sources*, v. 261, p. 1-6, 2014.

[66] PANG, A., SUN, X., RUAN, H., LI, Y., DAI, S., E WEI, M. "Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of TiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> core-shell microspheres". *Nano Energy*, v. 5, p. 82-90, 2014.

[67] WU, L., ZHOU, Y., NIE, W., SONG, L., E CHEN, P. "Synthesis of highly monodispersed teardrop-shaped core-shell SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activities". *Applied Surface Science*, v. 351, p. 320-326, 2015.

[68] PANDIKUMAR, A., MURUGESAN, S., E RAMARAJ, R. "Functionalized Silicate Sol-Gel-Supported TiO<sub>2</sub>-Au Core-Shell Nanomaterials and Their Photoelectrocatalytic Activity". *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 2, n. 7, p. 1912-1917, 2010.

- [69] JIA, H., XU, H., HU, Y., TANG, Y., E ZHANG, L. "TiO<sub>2</sub>@CdS core-shell nanorods films: Fabrication and dramatically enhanced photoelectrochemical properties". *Electrochemistry Communications*, v. 9, n. 3, p. 354-360, 2007.
- [70] CHUEH, Y.L., HSIEH, C.H., CHANG, M.T., CHOU, L.J., LAO, C.S., SONG, J.H., GAN, J.Y., E WANG, Z.L. "RuO<sub>2</sub> Nanowires and RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Core/Shell Nanowires: From Synthesis to Mechanical, Optical, Electrical, and Photoconductive Properties". *Advanced Materials*, v. 19, n. 1, p. 143-149, 2007.
- [71] SUN, J., GAO, X., HE, D., CHEN, J., MENG, X., ZHANG, Q., SHEN, L., E JIAO, H. "Functionalized TiO<sub>2</sub>@ZrO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> core-multishell microspheres and their photoluminescence properties". *Particuology*, v. 11, n. 6, p. 776-781, 2013.
- [72] YE, M., ZHOU, H., ZHANG, T., ZHANG, Y., E SHAO, Y. "Preparation of SiO<sub>2</sub>@Au@TiO<sub>2</sub> core-shell nanostructures and their photocatalytic activities under visible light irradiation". *Chemical Engineering Journal*, v. 226, p. 209-216, 2013.
- [73] AMARJARGAL, A., TIJING, L.D., IM, I.-T., E KIM, C.S. "Simultaneous preparation of Ag/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanocomposites with enhanced magnetic moment and strong antibacterial and catalytic properties". *Chemical Engineering Journal*, v. 226, p. 243-254, 2013.
- [74] ULLAH, S., FERREIRA-NETO, E.P., PASA, A.A., ALCÂNTARA, C.C.J., ACUÑA, J.J.S., BILMES, S.A., MARTÍNEZ RICCI, M.L., LANDERS, R., FERMINO, T.Z., E RODRIGUES-FILHO, U.P. "Enhanced photocatalytic properties of core@shell SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanoparticles". *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 179, p. 333-343, 2015.
- [75] YANG, X., HUANG, Y., WANG, X., JIA, D., PANG, W.K., GUO, Z., E TANG, X. "High rate capability core-shell lithium titanate@ceria nanosphere anode material synthesized by one-pot co-precipitation for lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources*, v. 257, p. 280-285, 2014.
- [76] KIM, S.-D., KIM, H.-T., SEO, D.-W., YOUNG KIM, S., SUH, M.-S., E WOO, S.-K. "Novel Mo/TiN composites for an alkali metal thermal-to-electric converter (AMTEC) electrode". *Ceramics International*, v. 40, n. 9, Part A, p. 14247-14252, 2014.

[77] WILLIAM BARRERA, E., CINTA PUJOL, M., CASCALES, C., CARVAJAL, J.J., MATEOS, X., SOLÉ, R., MASSONS, J., AGUILÓ, M., E DÍAZ, F. "Synthesis and characterization of core-shell  $\text{SiO}_2@(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})\text{:Lu}_2\text{O}_3$ ". *Optical Materials*, v. 34, n. 2, p. 355-359, 2011.

[78] SCHULMAN, S.G. "Molecular Luminescence Spectroscopy". Wiley, 1993.

[79] STREET, R.A. E BIEGELSEN, D.K. "Electronic Properties and Structure of Amorphous Solids Defect states in Ge chalcogenides observed by photoluminescence and ESR". *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 32, n. 1, p. 339-358, 1979.

[80] SHRIVER, D.F.A., P.W. "Química Inorgânica ". Porto Alegre: Bookman, 2008.

[81] LUCENA, P.R.D., PONTES, F.M., PINHEIRO, C.D., LONGO, E., PIZANI, P.S., LÁZARO, S., SOUZA, A.G., E SANTOS, I.M.G.D. "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural". *Cerâmica*, v. 50, p. 138-144, 2004.

[82] ASHA BHAT, N., SANGUNNI, K.S., E RAO, K.S.R.K. "A Fourier-transform photoluminescence study of radiative recombination mechanism in chalcogenide glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 319, n. 1-2, p. 192-199, 2003.

[83] AOKI, T., KOMEDOORI, S., KOBAYASHI, S., SHIMIZU, T., GANJOO, A., E SHIMAKAWA, K. "Photoluminescence lifetime distributions of chalcogenide glasses obtained by wide-band frequency resolved spectroscopy". *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 326-327, p. 273-278, 2003.

[84] DEVARAJA, P.B., NAGABHUSHANA, H., SHARMA, S.C., NAIK, R., PRASHANTHA, S.C., NAGASWARUPA, H.P., ANANTHARAJU, K.S., PREMKUMAR, H.B., E JNANESHWARA, D.M. "Spectroscopic and photoluminescence properties of  $\text{MgO:Cr}^{3+}$  nanosheets for WLEDs". *Displays*, v. 41, p. 16-24, 2016.

[85] ARITA, R., MINAMI, Y., CADATAL-RADUBAN, M., PHAM, M.H., EMPIZO, M.J.F., LUONG, M.V., HORI, T., TAKABATAKE, M., FUKUDA, K., MORI, K., YAMANOI, K., SHIMIZU, T., SARUKURA, N., FUKUDA, K., KAWAGUCHI, N., YOKOTA, Y., E YOSHIKAWA, A. "Significant blue-shift in photoluminescence excitation spectra of  $\text{Nd}^{3+}\text{:LaF}_3$

potential laser medium at low-temperature". *Optical Materials*, v. 47, p. 462-464, 2015.

[86] INNOCENZI, V., DE MICHELIS, I., FERELLA, F., E VEGLIÒ, F. "Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps' fluorescent powders: experimental results and economic simulation". *Waste Management*, v. 33, n. 11, p. 2390-2396, 2013.

[87] PAWADE, V.B., SWART, H.C., E DHOBLE, S.J. "Review of rare earth activated blue emission phosphors prepared by combustion synthesis". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 52, p. 596-612, 2015.

[88] GUO, M., HU, H., BOLTON, J.R., E EL-DIN, M.G. "Comparison of low- and medium-pressure ultraviolet lamps: Photoreactivation of *Escherichia coli* and total coliforms in secondary effluents of municipal wastewater treatment plants". *Water Research*, v. 43, n. 3, p. 815-821, 2009.

[89] LONG, L., ZHOU, L., WANG, L., MENG, S., GONG, A., E ZHANG, C. "A ratiometric fluorescent probe for iron(III) and its application for detection of iron(III) in human blood serum". *Analytica Chimica Acta*, v. 812, p. 145-151, 2014.

[90] KITAI, A. "Luminescent Materials and Applications". Wiley, 2008.

[91] LOVISA, L.X. "Propriedades fotoluminescente da  $ZrO_2:Tb^{+3}, Eu^{+3}, Tm^{+3}$  obtida pelo método de polimerização de complexos ". 2013. p. 99. Mestrado (Mestre). Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte Natal.

[92] SCHANDA, J. "Colorimetry: Understanding the CIE System". Wiley, 2007.

[93] NIYAMA, E. "Complexos de terras raras trivalentes (Eu, Tb, Tm e Nd) com ligantes orgânicos utilizados como emissores em OLED". 2008. p. 200. Doutorado (Doutor ). Ciência dos Materiais Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

[94] BORGES, A.S. "Preparação, caracterização, estudo fotoluminescente e cinético dos complexos de terras raras coordenados a picratos com contra cátions imidazólicos. ". 2013. p. 150. Doutorado (Doutor ). Departamento de Química Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

- [95] ATKINS, P.W. E JONES, L. "Princípios de Química - 5.Ed.: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente". Bookman, 2009.
- [96] WILSON, J.I.L.A.J.C. "Seherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size". *J. Appl.Cryst.*, v. 11, 1978.
- [97] BAALOUSHA, M. E LEAD, J. "Characterization of Nanomaterials in Complex Environmental and Biological Media". Elsevier Science, 2015.
- [98] LIAO, J., ZHOU, D., YANG, B., LIU, R., E ZHANG, Q. "Sol-gel preparation and photoluminescence properties of tetragonal  $ZrO_2:Y^{3+}, Eu^{3+}$  nanophosphors". *Optical Materials*, v. 35, n. 2, p. 274-279, 2012.
- [99] GONÇALVES, R.F. "Obtenção de nanocompósitos de zircônia ( $ZrO_2$ ) encapsulada com alumina ( $Al_2O_3$ )". 2008. p.129. Doutorado (Doutor). Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. São Carlos.
- [100] RAUBACH, C.W., KROLOW, M.Z., MESKO, M.F., CAVA, S., MOREIRA, M.L., LONGO, E., E CARRENO, N.L.V. "Interfacial photoluminescence emission properties of core/shell  $Al_2O_3/ZrO_2$ ". *CrystEngComm*, v. 14, n. 2, p. 393-396, 2012.
- [101] FIGUEIREDO, A.T.D. "Influência da Ordem-Desdem Estrutural na Fotoluminescência de  $CaTiO_3$ ". 2007. p. 108. Doutorado (Doutor ). Departamento de Química, Universidade Federal de São. Carlos São Carlos.
- [102] ZHENG, J., CHENG, Q., WU, S., ZHUANG, Y., GUO, Z., LU, Y., E CHEN, C. "Structure, electronic properties, luminescence and chromaticity investigations of rare earth doped  $KMgBO_3$  phosphors". *Materials Chemistry and Physics*, v. 165, p. 168-176, 2015.