

# **RELATÓRIO FINAL PIBIC/2010-2011**

## **Estudo de Compostos Óxidos com Propriedades Magnéticas e Ópticas Dopados com Európio**

Lucas Hoffmann Greghi Kalinke, Lauro June Queiroz Maia

*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia/GO, C.P. 131, CEP 74001-970,  
Brasil*

e-mail: lucas\_kalinke@yahoo.com.br ; lauro@if.ufg.br

Palavras-chave: sílica, európio (III), ferrita de cobalto.

*Revisado pelo Orientador*

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais compósitos constituídos de nanopartículas magnéticas dispersas em uma matriz não magnética são interessantes para aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Nessas aplicações é necessário que o material apresente alta transparência.

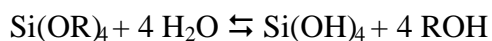
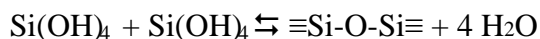
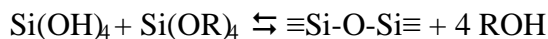
A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) é um material ferrimagnético que à temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio, diâmetro de monodomínio ( $D_{\text{md}}$ ) de 100nm e diâmetro de superparamagnetismo ( $D_{\text{sm}}$ ) de 10nm (GRIGOROVA et al, 1998).

O interesse na incorporação de espécies luminescentes engloba uma grande variedade aplicações tais como em lasers, sensores químicos, guias de onda, conversores de luz e *displays* (NASSAR et al, 2003; JOKANOVIC et al, 2008).

Íons terras raras possuem transições eletrônicas e produzem radiação visível quando excitados com radiação ultravioleta e são usados como sondas em materiais produzidos pelo método sol-gel, devido à sua sensibilidade às mudanças no ambiente químico. O íon Európio (III) foi utilizado para monitorar a síntese de vidros pelo método sol-gel (STONE; COSTA; BRAY, 1997) devido à sua transição na região de 612 nm ser muito sensível ao ambiente circundante ao íon. Vidros bioativos dopados com Európio (III) estão sendo estudados como carreadores de fármacos (FAN et al, 2009). Há um interesse na síntese de materiais com propriedades magnéticas e luminescentes, para aplicações em dispositivos opto-eletrônicos e sistemas biológicos.

Há muitos métodos para a preparação de materiais compósitos, entre eles o processo sol-gel oferece várias vantagens, tais como pureza, homogeneidade, baixa temperatura, baixo custo e simplicidade e consiste de misturas de suspensões coloidais, ou sol, que são produzidos por mistura mecânica de partículas coloidais em água com um pH que impede a precipitação (HENCH; WEST, 1990).

O processo sol-gel, o qual envolve inicialmente a formação de uma suspensão coloidal (sol) que se transforma em um gel hidratado, pode ser utilizado para obtenção de sílica. O gel hidratado pode ser seco por tratamento térmico entre 30 e 120°C para obtenção do gel seco denominado xerogel, o qual quando sinterizado (500 – 800°C) se torna um sólido denso e amorfo. Na obtenção da sílica pelo processo sol-gel, utilizam-se tetraalcóxissilanos

**Reação de Hidrólise:****Reações de Condensação:**

As reações de hidrólise e condensação, descritas nas equações acima, ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de Silício ( $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ ). Como alcóxidos de silício possuem baixa reatividade é necessária a utilização de catalisadores ácidos ou básicos. Em condições ácidas, a condensação ocorre preferencialmente em grupos silanóis localizados em monômeros ou no final de cadeias poliméricas levando a formação de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas. Sob condições básicas, a condensação ocorre preferencialmente em oligômeros altamente ramificados e levam a formação de géis particulados (HENCH; WEST, 1990).

A obtenção de compósitos de sílica impregnada com nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  pode ser feita a partir da incorporação de fluidos magnéticos, previamente preparados, em uma mistura precursora sol-gel. Um fluido magnético é uma dispersão coloidal de nanopartículas magnéticas em uma fase líquida. Essa dispersão pode ser conseguida por estabilização estérica proporcionada por uma camada de surfactante na superfície da partícula, ou por estabilização elétrica associada à presença de cargas na superfície das partículas que promovem repulsão eletrostática (MIOTTO; CASTRO; BAKUZIS, 2006). Em fluidos magnéticos obtidos por estabilização elétrica, as cargas podem ser introduzidas pela transferência de prótons entre o líquido e a superfície da partícula, obtendo-se uma dupla camada elétrica. Neste caso a repulsão eletrostática entre as partículas supera a atração de Van der Waals e a estabilidade do fluido é alcançada.

Os objetivos principais deste trabalho, são de sintetizar materiais nanoestruturados multifuncionais, com propriedades fotoluminescentes e magnéticas. Para tal, nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  deverão ser incorporadas em matrizes de  $\text{SiO}_2$  (sílica) dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  utilizando o processo sol-gel.

Neste trabalho foram preparados géis estáveis e transparentes de sílica dopada com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e impregnada com nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , via processo sol-gel utilizando diferentes solventes (Etanol e N,N'-Dimetilformamida(DMF)). As propriedades estruturais foram avaliadas pela técnicas de difração de raios X e espectroscopia vibracional no

infravermelho (FTIR). Medidas das propriedades ópticas de emissão fotoluminescentes dos materiais sintetizados foram realizadas sob excitação em 394 nm com lâmpada de Xe. Efeitos da concentração de nanopartículas magnéticas e temperatura de tratamento térmico foram analisados.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Síntese das Nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e Preparação do Fluido Magnético**

Nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram obtidas pelo método da co-precipitação de íons Co(II) e Fe(III) em meio aquoso alcalino para então serem dispersas em meio aquoso ácido.

O procedimento utilizado baseou-se no método descrito por ZHANG e colaboradores. Primeiramente, 4,46g de cloreto de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e 10,14 g de cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) foram dissolvidos em 100mL de água destilada obtendo-se assim uma solução de íons Co(II) e Fe(III) na proporção estequiométrica de 0,5. Essa solução foi gotejada sobre 100mL de uma solução de NaOH  $1,5 \text{ molL}^{-1}$  sob agitação mecânica e aquecimento à  $85^\circ\text{C}$  durante 1,5 hora. Obteve-se assim um precipitado de cor preta e magnético. Este sólido foi decantado com água destilada até que o pH do sobrenadante estivesse neutro.

Ao sólido foram adicionados 50mL de água destilada e o pH foi ajustado em 3,5 com a adição de uma solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ molL}^{-1}$  e agitação por uma hora. Então o fluido foi submetido a agitação por tombamento por 24 horas e posteriormente submetido à diálise para remoção do excesso de íons.

### **2.2. Preparação dos Géis de $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ impregnados com $\text{CoFe}_2\text{O}_4$**

Os géis foram preparados através da adição de um sal de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) na etapa de hidrólise em meio ácido do precursor de sílica (tetraetilortossilicato, TEOS) e após a hidrólise foi adicionado o fluido magnético.

As amostras foram preparadas misturando sob agitação: o solvente, o sal de  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e o catalisador  $\text{HNO}_3$  nas proporções mostradas na Tabela 1. Após foi adicionado o TEOS e o sistema foi mantido sob agitação vigorosa até a formação de uma única fase na solução. A quantidade de fluido adicionado foi mantida constante e adicionada após a

formação de uma única fase da solução, após essa adição o sistema foi mantido sob agitação por 10 minutos.

Tabela 1. Proporções em mol dos reagentes utilizados na preparação dos géis.

<i>Amostra</i>	<i>TEOS</i>	<i>Eu<sup>3+</sup></i>	<i>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>Etanol</i>	<i>DMF</i>	<i>HNO<sub>3</sub></i>	<i>Temperatura</i>
A10E5	1	0,01	0,0002	3	3,8	-	0,006	25°C
A10E05	1	0,01	0,0002	3	0,38	-	0,006	25°C
A10	1	0,01	0,0002	3	-	-	0,006	25°C
A10D085	1	0,01	0,0002	3	-	0,5	0,006	25°C
SiO <sub>2</sub>	1	-	-	3	0,38	-	0,006	25°C
SiO <sub>2</sub> :Eu <sup>3+</sup>	1	0,01	-	3	0,38	-	0,006	25°C
SiEFC0005	1	0,01	0,00005	3	0,38	-	0,006	25°C
SiEFC001	1	0,01	0,0001	3	0,38	-	0,006	25°C
SiEFC002	1	0,01	0,0002	3	0,38	-	0,006	25°C
SiEFC004	1	0,01	0,0004	3	0,38	-	0,006	25°C
SiEFC006	1	0,01	0,0006	3	0,38	-	0,006	25°C

As soluções foram então armazenadas em dessecador por 3 semanas obtendo-se compósitos na forma de géis hidratados, e então estes foram submetidos a moagem em almofariz de ágata. A amostra A10E05 foi dividida em 7 partes e cada uma foi submetida à um tratamento térmico de 500, 600, 700, 800, 900 e 1000°C utilizando rampa de aquecimento de 5°Cmin<sup>-1</sup> e permanecendo 5 minutos na temperatura máxima. Cada amostra tratada térmicamente foi nomeada conforme na tabela 2.

Tabela 2. Código das amostras submetidas a tratamento térmico.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Novos códigos para a amostra A10E05</i>
25	A10E05
500	A10E05T500
600	A10E05T600
700	A10E05T700
800	A10E05T800
900	A10E05T900
1000	A10E05T1000

### 2.3. Caracterização das amostras

As nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram caracterizadas pela técnica de difração de raios X pelo método do pó utilizando o Difratorômetro Shimadzu modelo XRD-6000. As amostras  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ , A10E05, A10E05T500, A10E05T600, A10E05T700, A10E05T800, A10E05T900 e A10E05T1000 também foram caracterizadas por essa técnica.

As amostras A10, A10E05, A10D085, A10E05T500, A10E05T600, A10E05T700, A10E05T800, A10E05T900 e A10E05T1000 foram caracterizadas por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho utilizando o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum 400 FT-IR/ FT-FIR, dispersas em pastilhas de KBr e medidas por transmissão.

Todos os géis foram caracterizados por medidas de fotoluminescência utilizando um Espectrofluorímetro Fluorolog-Horiba Jobin Yvon FL3-221. Sistema equipado com lâmpada de Xe de 450 W para excitação, monocromadores duplos e fotomultiplicadora Hamamatsu para coleta de espectros de emissão na região de 250 a 850 nm.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Compósitos de sílica dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  e impregnada com nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  foram obtidos pelo método sol-gel. Os compósitos foram preparados através da incorporação do sal de  $\text{Eu}^{3+}$  na etapa de hidrólise do TEOS e as nanopartículas foram adicionadas após a hidrólise.

O pH da mistura precursora sol-gel é de fundamental importância para a incorporação das nanopartículas, visto que em condições muito ácidas,  $\text{pH}<3$ , as nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  podem se dissolver e em condições básicas,  $\text{pH}>7$ , pode ocorrer a coagulação das nanopartículas.

As características do produto final também dependem do pH da mistura precursora. Sob condições ácidas é obtido um gel com características de um sólido denso com baixo volume de poros e em condições básicas é obtido um gel particulado com alta porosidade. Porém, a preparação dos compósitos restringiu-se segundo a avaliação da não dissolução das nanopartículas no compósito.

A adição de uma grande quantidade de etanol na amostra A10E5 levou a sedimentação das nanopartículas no compósito devido ao etanol não solvatar bem as partículas no meio reacional.

O uso da N,N'-dimetilformamida (DMF) como co-solvente auxilia na etapa de condensação da rede de sílica levando a formação de poros com baixa polidispersão de tamanho (RAO et al, 1999). Foi possível observar que os compósitos preparados utilizando DMF apresentaram maior volume indicando a formação de um material poroso.

### 3.1. Caracterização do Fluido Magnético de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

O fluido magnético foi caracterizado por espectrometria de absorção atômica para determinar a relação estequiométrica entre Co(II) e Fe(III) na nanopartícula e também a concentração de fluido. A relação estequiométrica foi de 0,64Co:2Fe e a concentração do fluido foi de  $4,67 \cdot 10^{-5}$  mol de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por mL de fluido.

### 3.2. Caracterização das Amostras por Difração de Raios X

A síntese das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  resultou em um sólido preto magnético. Os difratogramas das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e das amostras  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  e do compósito A10E05 estão apresentados na figura 1.

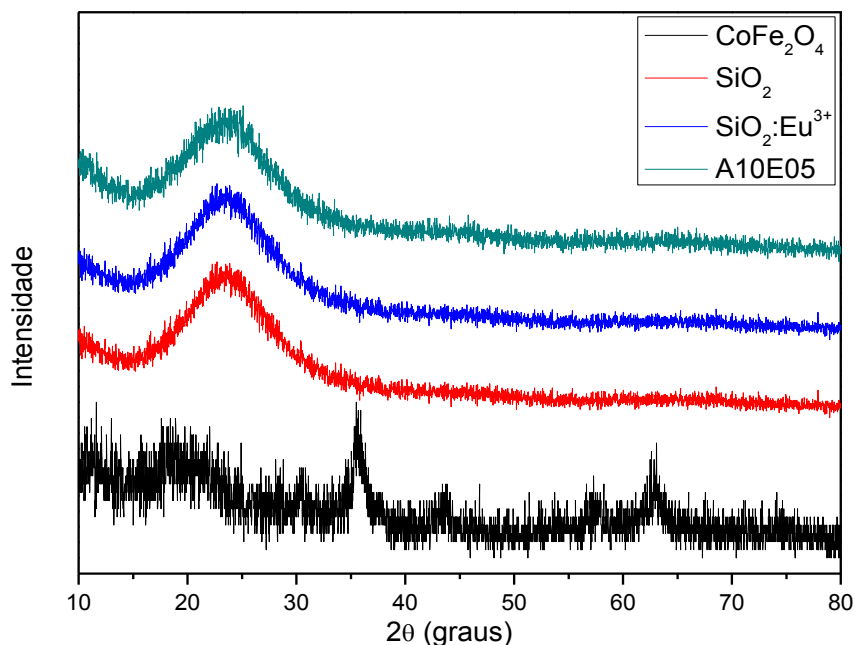


Figura 1 – Difratogramas das amostras sem tratamento térmico, conforme preparada à 25 °C e secas em dissecador.

O difratograma das nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  apresentou os picos de reflexão característicos da estrutura cúbica do tipo espinélio. A partir do difratograma obtido foi

possível, utilizando-se a relação de Scherrer, calcular o diâmetro médio dos domínios cristalinos das nanopartículas sintetizadas. Utilizou-se como padrão o silício e os valores de largura a meia altura dos picos de maior intensidade (B) do silício e da amostra de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , como mostra a tabela 3. O diâmetro das nanopartículas calculado foi de 10nm.

Os difratogramas das amostras  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  e do compósito A10E05 apresentaram apenas o halo amorfo da sílica, os picos de reflexão das nanopartículas não foram observados no difratograma do compósito pois essas se encontram em baixa concentração. Para avaliar a forma com que as nanopartículas se encontram dispersas nos compostos é necessário realizar medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Tabela 3. Valores de  $2\theta$  e B utilizados no calculo do diâmetro médios das nanopartículas.

	$2\theta$ (graus)	B (graus)
Silício	28,4318	0,5729
$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	35,6950	0,9300

Na figura 2 estão apresentados os difratogramas das amostras A10E05 tratadas termicamente. Com base nos difratogramas é possível observar que não houve a cristalização da rede de sílica e nem a segregação de fase cristalina contendo o  $\text{Eu}^{3+}$ , mesmo nas amostras tratadas à  $1000^\circ\text{C}$ .

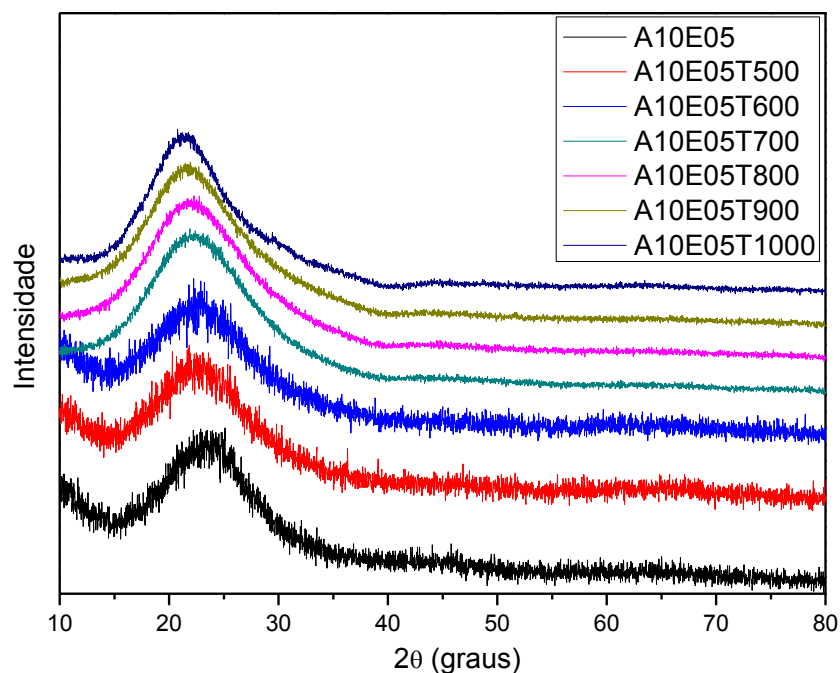


Figura 2 – Difratogramas do compósito A10E05 em função do tratamento térmico.



### 3.3. Caracterização por Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os compósitos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e os espectros dos compósitos A10E05, A10D085 e A10 estão apresentados na figura 3. Na figura 4 estão os espectros da amostra A10E05 tratada em diferentes temperaturas. As atribuições das bandas de todos os espectros estão dispostas na tabela 4.

As bandas atribuídas a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  estão na região de  $500\text{-}800\text{cm}^{-1}$  porém os picos característicos não estão nítidos devido ao baixo teor de nanopartículas nos compósitos.

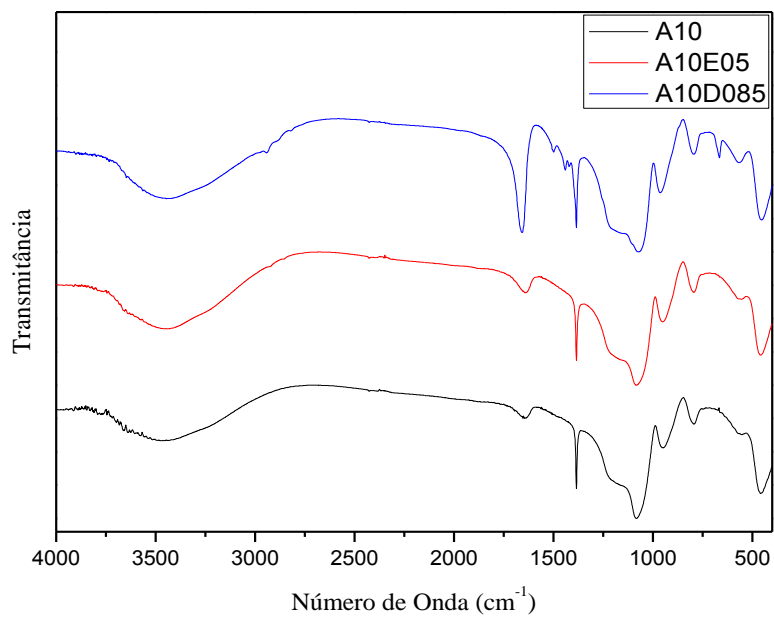


Figura 3 – Espectros de Infravermelho das amostras preparadas com diferentes solventes.

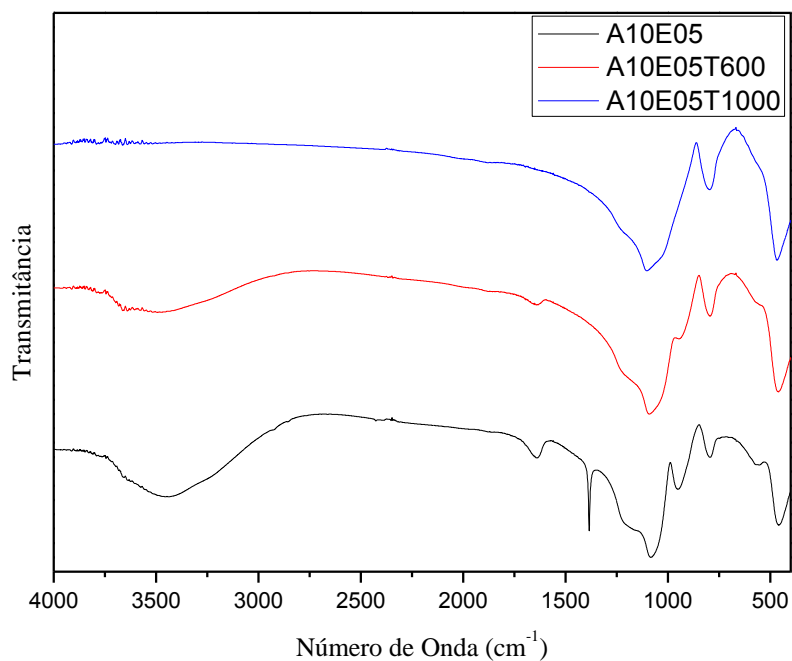


Figura 4 – Espectros de Infravermelho das amostras tratadas em diferentes temperaturas.

Tabela 4. Atribuições das bandas nos espectros de infravermelho em  $\text{cm}^{-1}$ .

<i>Amostra</i>	<i>Temperatura</i>	$\square_{OH}$	$\square_{C=O}$	$\square_{CH_2}$	$\square_{Si-O-Si}$	$\square_{Si-OH}$	$\square_{Si-O-Si}$	$\square_{Si-O-Si}$
							Si	Si
A10	25°C	3460	-	1385	1072	949	796	458
A10E05	25°C	3452	-	1385	1082	957	795	459
A10D085	25°C	3447	1658	1385	1073	962	795	453
A10E05T600	600°C	3500	-	-	1093	935	794	466
A10E05T1000	1000°C	-	-	-	1100	-	797	467

As bandas em torno de  $950 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento Si-OH de grupos silanóis e indica a condensação incompleta da rede de sílica para todas as amostras exceto A10E05T1000. As bandas em 1090 e  $795 \text{ cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação Si-O-Si e juntamente com a banda em  $460 \text{ cm}^{-1}$ , que refere-se à deformação angular da ligação Si-O-Si, evidenciam a formação da rede de sílica pelo processo sol-gel. Acima de 600 oC, não se observou as bandas relativas aos grupos C=O e CH<sub>2</sub>, indicando a obtenção de materiais completamente inorgânicos. Entretanto, devido a baixa concentração de CoF<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, não se observou bandas deste composto, podendo terem sido incorporados na matriz de sílica (diluídos).

### 3.4. Caracterização dos Compósitos por Fotoluminescência.

Para avaliar as propriedades luminescentes dos compósitos, estes foram excitados no comprimento de onda de excitação do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc}}=395\text{nm}$ ). Na figura 5 estão apresentados os espectros de emissão dos compósitos A10E05 tratados termicamente a diferentes temperaturas. Nessa figura é possível observar que o tratamento térmico a 500°C divide a banda de emissão em 614 nm (Transição  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ ) em três componentes Stark (612, 617 e 625 nm). Ao aumentar a temperatura de tratamento térmico ocorre uma inversão nas intensidades de duas componentes Stark centradas em 612 e 617 nm. Isso é devido à ocorrência de uma mudança na população dos subníveis Stark do nível  ${}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , influenciados pelas nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

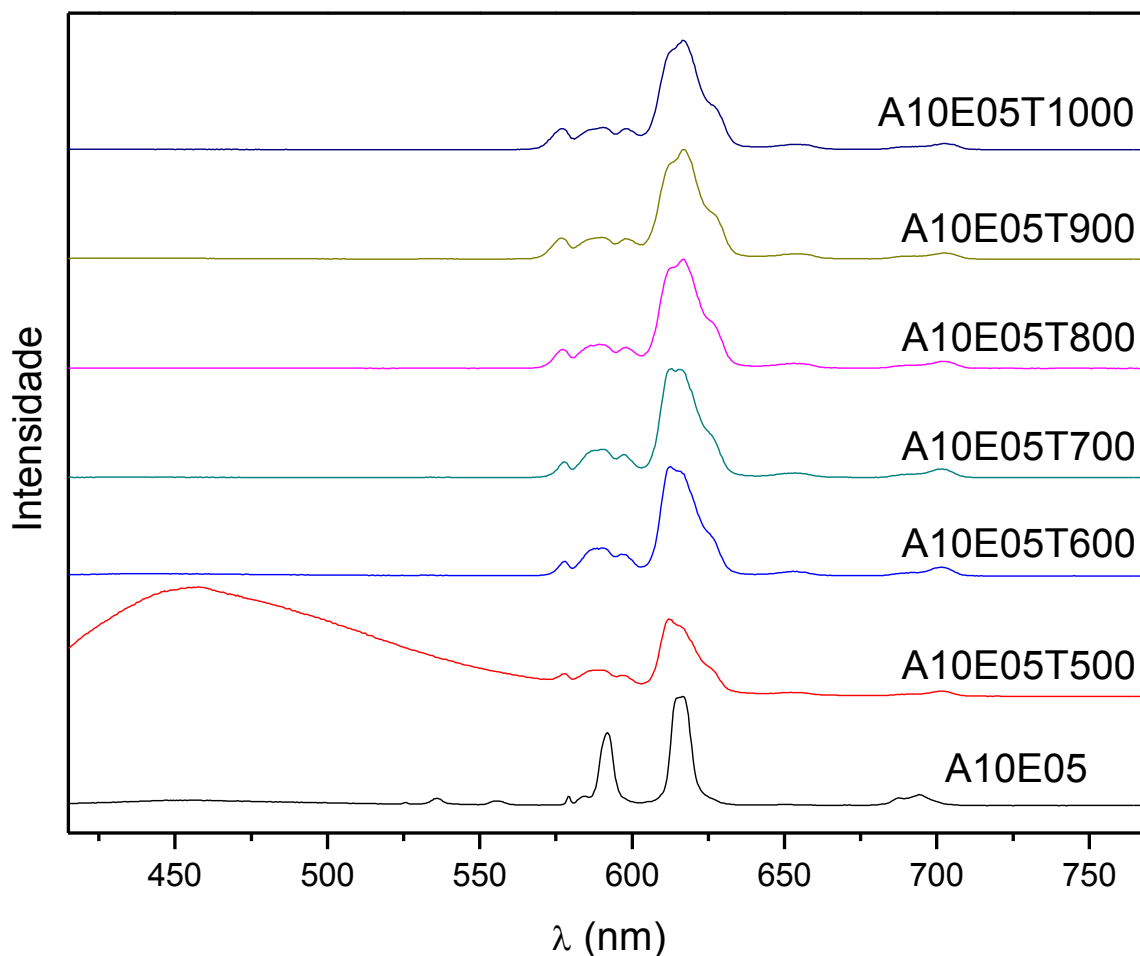


Figura 5 – Espectros de Emissão do compósito A10E05 tratado em diferentes temperaturas.

A emissão em 614 nm pelo  $\text{Eu}^{3+}$  (Transição  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ ) é sensível ao ambiente ao qual o íon está submetido. Na figura 6 está apresentado o gráfico da área integrada dessa banda de emissão em função da temperatura de tratamento térmico. Nota-se um aumento significativo entre 25 e 500 °C, relacionado à eliminação de água adsorvida e solventes. Há uma redução significativa da emissão para os tratamentos à 600 e 700 °C, provavelmente relacionados à mudanças estruturais e queima de compostos orgânicos. Tem-se um aumento progressivo à 800 e 900 °C, sendo o tratamento de 900 °C o que favorece a maior emissão fotoluminescente à 614 nm. A 1000 °C, ocorre uma redução significativa, associado à maior mobilidade do íon európio na matriz de sílica e sua segregação formando “clusters” de -O-Eu-O-Eu-O-.

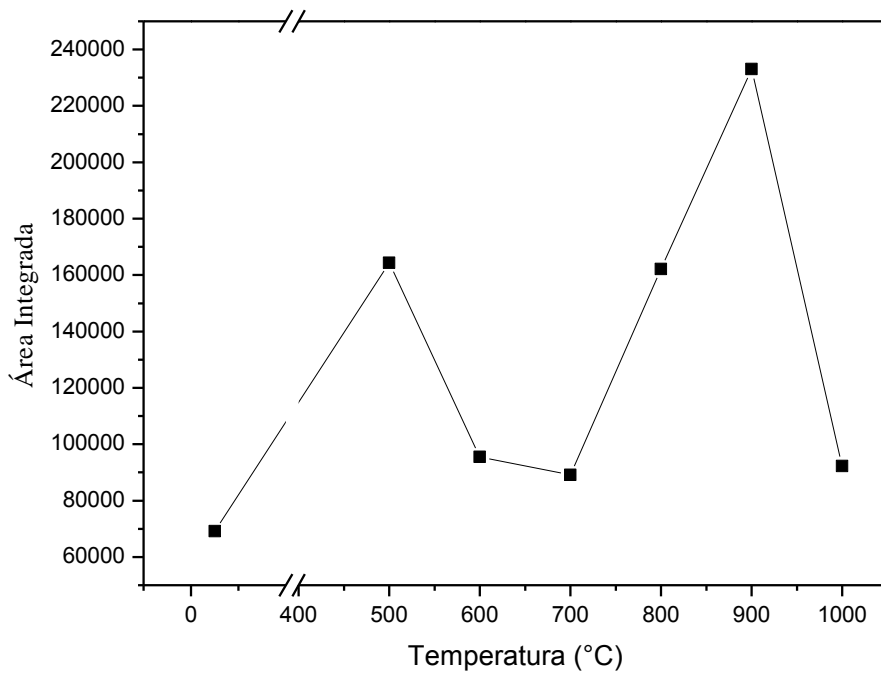


Figura 6 – Área integrada da banda centrada em 614 nm em função da temperatura de tratamento térmico para o composto A10E05.

A razão R/O é um parâmetro utilizado para informar a assimetria em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Essa razão é obtida pela relação entre as áreas integradas das bandas de emissão em 614 nm (R) e 585 nm (O), ou seja, a relação entre as transições  ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$  e  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ , respectivamente. O gráfico da razão R/O para as amostras A10E05 tratadas térmicamente em diferentes à diferentes temperaturas estão apresentados na figura 7.

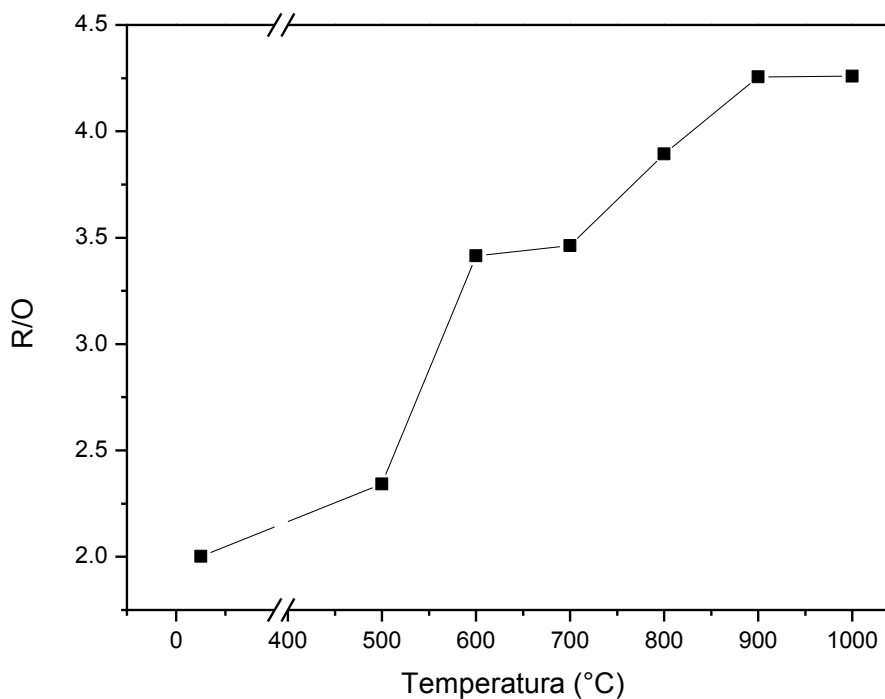


Figura 7 – Razão R/O para as amostras A10E05 tratadas em diferentes temperaturas.

Na figura 7 é possível observar que à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta a assimetria em torno do  $\text{Eu}^{3+}$  também aumenta, isso é devido primeiramente a remoção de moléculas de solvente das vizinhanças do  $\text{Eu}^{3+}$  e para temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  é devido a não cristalização da rede de sílica devido esta ter muitos elementos que geram defeitos na rede como as nanopartículas e o próprio  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os gráficos para as amostras SiEFC0005 – SiEFC006 estão apresentados na figura 8 e a razão R/O para essas amostras estão apresentadas na figura 9 em função da quantidade de nanopartículas adicionadas ao compósito.

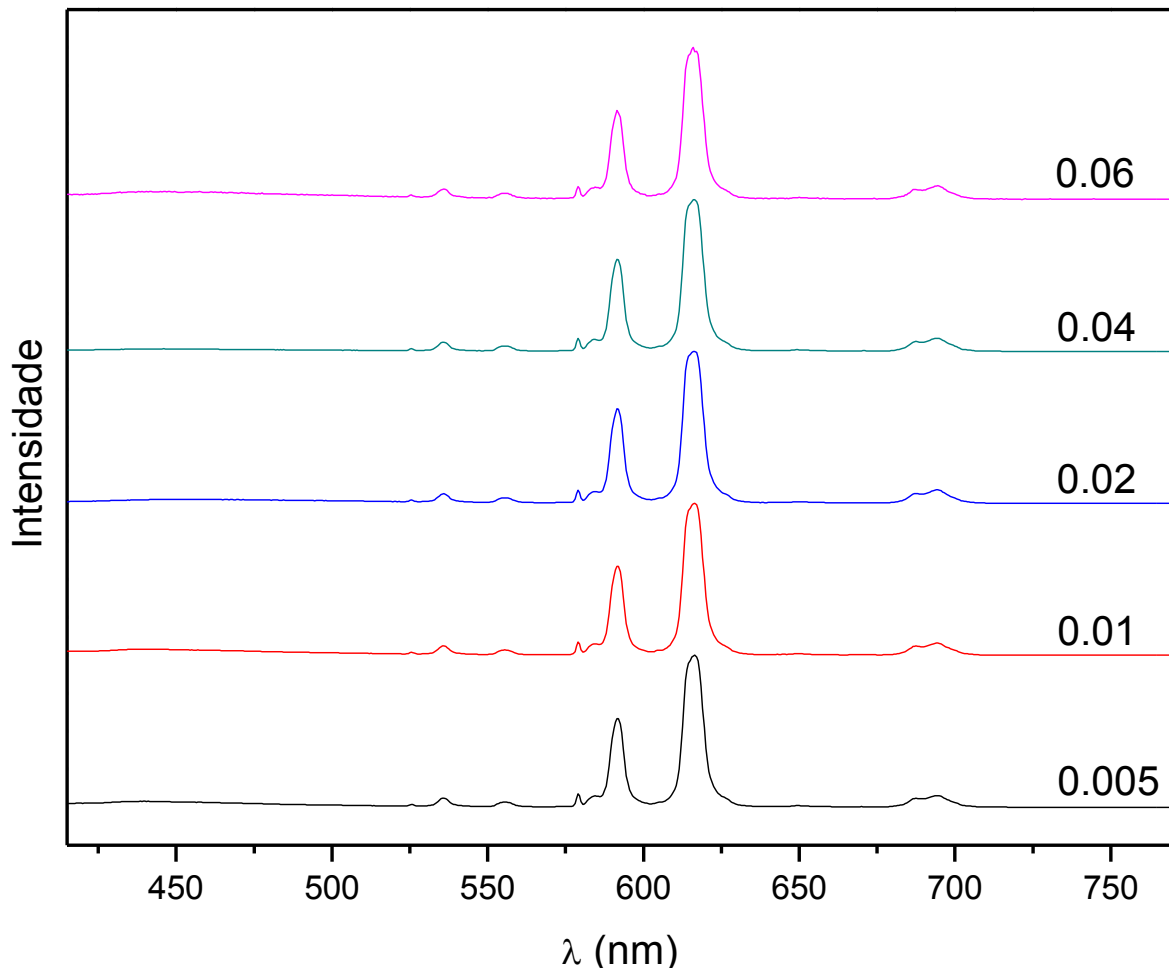


Figura 8 – Espectros de emissão das amostras preparadas com diferentes quantidades de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , obtidas à  $25^\circ\text{C}$  e sem tratamento térmico.

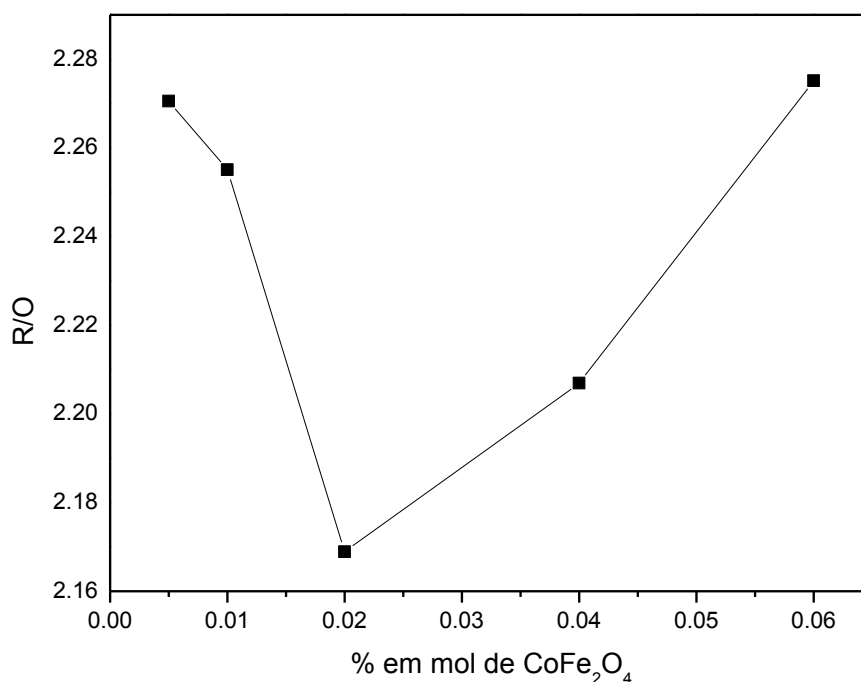


Figura 9 – Razão R/O para as amostras preparadas com diferentes quantidades de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, obtidas à 25 °C e sem tratamento térmico.

É possível observar, com base na figura 9, que há mudanças significativas nas características luminescentes dos compósitos preparados com diferentes quantidades de nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, porém para entender melhor o comportamento dessas amostras é necessário realizar um estudo do comportamento magnético das mesmas. O que não foi possível realizar durante o desenvolvimento deste trabalho, mas será realizado posteriormente. Os dados ilustrados na figura 9 indicam que há uma composição relativa de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e sílica promovendo um aumento da emissão em 585 nm com relação à emissão em 614 nm, levando à uma mudança da vizinhança do íon Eu<sup>3+</sup>.

#### 4. CONCLUSÕES

Compósitos de sílica dopada com Eu<sup>3+</sup> e impregnada com nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram preparados pelo método sol-gel. A utilização de diferentes solventes na síntese dos compósitos não resultou em mudanças significativas nas características dos compósitos. O aumento na temperatura de tratamento térmico levou a uma maior assimetria em torno do Eu<sup>3+</sup>. As amostras preparadas com diferentes concentrações de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> apresentaram grande variação nas características luminescentes, indicando que há uma concentração de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em sílica que eleva a emissão em 585 nm (muda a vizinhança do íon Eu<sup>3+</sup>), porém baixas (0,005% em mol) e altas (0,06% em mol) concentrações de elevam a

emissão em 614 nm. Para a sequência do trabalho, medidas de emissão fotoluminescente deverão ser realizadas nas amostras com aplicação simultânea de campo magnético externo para avaliar sua influência sobre as emissões em 585 e 614 nm do  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 5. BIBLIOGRAFIA

FAN, Y.; YANG, P.; HUANG, S.; JIANG, J.; LIAN, H.; LIN, J. Luminescent and Mesoporous Europium-Doped Bioactive Glasses (MBG) as a Drug Carrier. **J. Phys. Chem.**, v 113, p. 7826-7830, 2009.

GRIGOROVA, M.; BLYTHE, H. J.; RUSANOV, V.; PETKOV, V.; MASCHEVA, V.; NIHTIANOVA, D.; MARINEZ, L. M.; MUÑOZ, J. S.; MIKHOV, M. Magnetic properties and Mössbauer spectra of nanosized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders. **J. Magn. Magn. Mater.**, v 183, p. 163-172, 1998.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The Sol-Gel Process. **Chem. Rev.** v 90, p. 33-72, 1990.

JOKANOVIC, V.; DRAMICANIN, M. D.; ANDRIC, Z.; JOKANOVIC, B.; NEDIC, Z.; SPASIC, A. M. Luminescence properties of  $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  nanopowders: Multi-step nanodesining. **J. Alloys and Compounds**, v 453, p. 253-260, 2008.

MIOTTO, R.; CASTRO, L. L.; BAKUZIS, A. F. Concentration effects on the grafting of magnetic nanoparticles by Monte Carlo simulations. **Journal of Applied Physics**, v 99, 2006.

NASSAR, E. J.; CIUFII, K. J.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y. Europium Incorporated in Silica Matrix Obtained by Sol-Gel: Luminescent Materials. **Materials Research**, v 6, p. 557-562, 2003.

RAO, A. V.; SAKHARE, H. M.; TAMHANKAR, A. K.; SHINDE, M. L.; GADAVE, D. B.; WAGH, P. B. Influence of N,N-dimethylformamide on the physical properties of citric acid catalysed TEOS silica aerogels. **Materials Chemistry and Physics**, v 60, p. 268-273, 1999.

STONE, B. T.; COSTA, V. C.; BRAY, K. L. In Situ Dehydroxylation in  $\text{Eu}^{3+}$ -Doped Sol-Gel Silica. **Chem. Mater.**, v 9, p. 2592-2598, 1997.

ZHANG, Y.; YANG, Z.; YIN, D.; LIU, Y.; FEI, C.; XIONG, R.; SHI, J.; YAN, G. Composition and magnetic properties of cobalt ferrite nano-particles prepared by the co-precipitation method. **J. Magn. Magn. Mater.**, v 322, p. 3470-3475, 2010.