



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais não Metálicos

Linha de Pesquisa: Obtenção de pós-cerâmicos com Propriedades Luminescentes

Mestrando: Joábio Freitas da Silva

**“Influência da co-dopagem de terras-raras (Yb e Er) na luminescência do
 $ZnAl_2O_4$ ”**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (DEMa/UFCG)

Co-orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior (DQ/UFPE)

CAMPINA GRANDE

Outubro/2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“Influência da co-dopagem de terras-raras (Yb e Er) na luminescência do
 $ZnAl_2O_4$ ”**

Joábio Freitas da Silva

*Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química como
requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA.*

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais não Metálicos

**Bolsista da Capes - Brasil*

Orientadora: Profa. Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Co-orientador: Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Campina Grande - PB

- Outubro / 2006 -

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Joábio Freitas

Influencia da co-dopagem de terras raras (Yb e Er) na luminescência do $ZnAl_2O_4$ / Joábio Freitas da Silva - Campina Grande: UFCG, 2006.

64p.

Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia – Universidade Federal de Campina Grande.

Palavras-chaves: Co-dopagem, Lantanídeos, Upconversion, Luminescência.

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DO MESTRANDO

JOÁBIO FREITAS DA SILVA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA,
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE, EM 26 de Outubro de 2006.

Aprovada em 25/10/2006

BANCA EXAMINADORA

PARECER

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
Dr.^a ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA
ORIENTADORA - UAEMa / UFCG

Aprovada

Lucianna da Gama F. Vieira
Dr.^a LUCIANNA DA GAMA FERNANDES VIEIRA
EXAMINADOR INTERNO - DEMA / UFCG

APROVADA

Dr. PROF. LUIZ DI SOUZA
EXAMINADOR EXTERNO - FANAT / UERN

Aprovada

Campina Grande - PB

Outubro 2006

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Professora Dr^o **Ana Cristina F. M. Costa** pela amizade, compreensão, paciência, incentivo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Dr. **Severino Alves Junior**. Pela orientação e companheirismo, além de ter trazido grandes contribuições para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Dr. **José expedito Cavalcante da Silva** pela realização dos ensaios óticos e por ter colaborado para publicações de artigos científicos.

Ao professor **Luiz Antônio de Oliveira Nunes** do Instituto de Física de São Carlos do Departamento de Física e informática pela medida dos ensaios da amostra 2:1.

Aos amigos **Bráulio Silva Barros e Normanda Lino de Freitas** pela colaboração em algumas etapas da pesquisa, que só enriqueceram ainda mais esse trabalho.

A meus pais, **João Batista da Silva e Raimunda Freitas da Silva**, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões.

A minha esposa **Zulaní de Jesus Medeiros Freitas**, que esta comigo sempre nas horas em que mais preciso. Te amo muito.

A Toda a minha família que me serviu de base de apoio em todos os momentos de minha vida.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Química.

Aos examinadores **Dr. Luiz Di Souza (FANAT/UERN)** e **Luciana da Gama Fernandes Vieira (UEMA// UFCG)** por terem aceitado ao convite, contribuindo para o crescimento do nosso trabalho.

A colaboração da **profa. Dra. Ruth Herta G. Aliaga Kiminami** do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, pela realização dos ensaios de caracterização.

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram de forma direta ou indireta para a concretização deste trabalho.

AGRADEÇO

PUBLICAÇÕES

J. F. Silva ; B. S. Barros ; L. Gama ; S. Alves-Jr ; R. H, G. A. Kiminami A. C. F. M. Costa . “Síntese química do $ZnAl_2O_4:Yb:Er$ por reação de combustão”. Cerâmica, 2006 (aceito)

J. F. Silva, A. C. F. M. Costa , B. S. Barros , G. F.de Sá , J. E. C. Silva , S. Alves-Jr , A. O. Nunes^e, A. S. S. de Camargo^e, “Efficient green and red upconversion emissions in Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped $ZnAl_2O_4$ phosphor obtained by combustion reaction”. Optical Materials 2006. (Submetido).

J. F. Silva; B. S. Barros; L. Gama; S. Alves-Jr; R. H, G. A. Kiminami ; A. C. F. M. Costa; W. E. J. Silva, Upconversion in the $ZnAl_2O_4$ codoped with Yb:Er obtained for combustion reaction. In: IV ENCONTRO DA SBPMAT – BRASILIAN MRS MEETING 2005. Recife. Anais do IV Encontro da SBPMat – brasilian MRS meeting 2005. São Paulo – SP: Sociedade Brasileira de Pesquisa em materiais, 2005. v. CDRom, p. 1-1.

SUMÁRIO	Págs
	.
1.0 – INTRODUÇÃO	01
2.0 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	06
2.1 – Comportamento ótico	06
2.2 – Efeito fotoelétrico	08
2.3 – Excitações ópticas	09
2.4 - Transições eletrônicas	09
2.5 – Luminescência	10
2.6 – Processo de conversão ascendente de energia	13
2.7 – Matriz $ZnAl_2O_4$	16
2.8 – Característica dos íons lantanídeos	18
2.9 – Efeito Stark	19
2.10 – Reação de combustão	20
3.0 – PARTE EXPERIMENTAL	22
3.1 – Reagentes utilizados	22
3.2 – Síntese dos pós	22
4.0 – CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS	26
4.1 – Difração de raios X	26
4.2 – Microscopia eletrônica de varredura	27
4.3 – Distribuição granulométrica	27
4.4 - Adsorção de nitrogênio por BET	28
4.5- Microscopia de Transmissão Eletrônica	28
4.6 – Espectroscopia de emissão	28

5.0 – RESULTADO E DICUSSÃO	30
5.1 – Temperatura e tempo de chama de combustão	30
5.2 – DRX	32
5.3 – MEV	35
5.4 – MET	36
5.5 – Análise de distribuição granulométrica	37
5.6 – BET	37
5.7 – Conv. ascend. de energia das amostras $ZnAl_2O_4$ dopadas com Yb e Er	38
6.0 – CONCLUSÕES	44
7.0 - PUBLICAÇÕES	45
8.0 – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

LISTA DE FIGURAS	Págs
Fig.1- Onda eletromagnética mostrando seu efeito elétrico com o efeito magnético, o comprimento de onda (λ) e a direção da onda.	06
Fig. 2 – Espectro de radiação eletromagnética	08
Fig. 3 – Lâmpadas fluorescentes de uso domésticos	11
Fig. 4 – - Processo de excitação e emissão para um material hipotético	13
Fig. 5 – Processo de emissão de um material utilizando um sensibilizador.	14
Fig. 6 Processos de conversão ascendente de energia mais estudados	16
Fig. 7 Modelo estrutural de uma célula unitária da estrutura espinélio normal	18
Fig. 8 – Níveis de energia do Er^{3+} .	20
Fig. 9 – Fluxograma do processo de síntese por reação de combustão para a obtenção do $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$.	25
Fig. 10 – Difratogramas de raios-X dos pós de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ obtidos por reação de combustão.	32
Fig. 11 – Concentração das fases presentes para cada composição	34
Fig. 12 – Micrografias dos pós obtidos por MEV. (a) 2:1, (b) 5:1 e (c) 10:1 de proporção Yb:Er.	35
Fig. 13 – Microscopia eletrônica de transmissão do ZnAl_2O_4 co-dopados com Yb:Er obtidos por reação de combustão. (a) proporção 2:1 e (b) proporção 5:1.	36
Fig. 14 – Distribuição granulométrica de aglomerados dos pós nas proporções 2:1, 5:1 e 10:1 obtidos por reação de combustão.	37
Fig. 15 Diagrama esquemático representativo do processo envolvendo excitação e emissão.	39
Fig. 16a Espectro de conv. ascendente para 2:1, 5:1, e 10:1 de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \text{ Yb:Er}$.	40
Fig. 18 – Conversão ascendente de energia com variação na potencia infravermelha do diodo-laser para composição 2:1.	42
Fig. 19– Dependência da intensidade up-conversion em ZnAl_2O_4 sob a excitação de 980 nm para a proporção 2:1	43

LISTA DE TABELAS	Pags
Tabela 1 – Reagentes utilizados na obtenção dos pós das composições. 2:1, 5:1 e 10:1.	22
Tabela 2 – Acessórios utilizados para obtenção dos pós por reação de combustão	23
Tabela 3 – Códigos adotados para as composições de acordo com a co-dopagem de íons itérbio e érbio na matriz $ZnAl_2O_4$.	24
Tabela 4 – Tempo, temperatura e cor da chama de combustão de acordo com a proporção de Yb:Er utilizada e temperatura da placa utilizada para síntese.	30
Tabela 5 – Grau de cristalinidade absoluta, relativa e tamanho do cristalito para a fase majoritária (espinélio $ZnAl_2O_4$).	33
Tabela 6 - Tamanho de partícula estimado a partir da área superficial.	38

LISTA DE EQUAÇÕES	Pags
Equação 1 – Variação de energia.	9
Equação 2 – Intensidade de luminescência.	10
Equação 3 – Tamanho do cristalito	27
Equação 4 – Alargamento da linha de difração.	27
Equação 5 – Valores dos radianos	27
Equação 6 - Tamanho médio da partícula estimado a partir da área superficial	28
Equação 7 – Intensidade de emissão	41

SIMBOLOGIA

λ – Comprimento de onda.

γ – raios gama.

μ – micro

eV- eletros-volt.

I_t , – intensidade luminescente para um determinado instante.

f – Subnível de energia

L – Número quântico azimutal.

J – Multiplete de degenerescência

θ_B – Ângulo de Bragg

B – Alargamento de linha de difração

Å – Angstrom

RESUMO

Pós cerâmicos nonométricos de aluminado de zinco dopados com íons terras raras (Yb^{3+} , Er^{3+}) foram preparados por reação de combustão, o objetivo foi investigar o efeito e o mecanismo de emissão upconversion para três composições diferentes. Com este propósito foram feitas caracterizações estruturais, microestruturais e espectroscópicas. Os pós foram sintetizados com base nos conceitos da química dos propelentes. Os resultados mostram a formação da fase cristalina majoritária do $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ e traços das fases secundárias ZnO e $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e que o aumento da relação Yb:Er favoreceu ao aumento das fases secundárias. Todas as composições apresentaram morfologia formada por aglomerados moles constituídos por partículas que variaram de 14,83 nm e 15,89 nm. Para a amostra de 5:1 em mols de Yb:Er verificou-se uma forte influência das propriedades óticas do material hospedeiro. Observou-se ainda que as medidas de espectroscopia ótica revelaram a predominância da cor vermelha em relação a verde, e que a intensidade de emissão foi diretamente influenciada com a intensidade infravermelha do diodo laser. Este resultado mostra que o ZnAl_2O_4 dopado com íons terras raras também pode se tornar materiais interessantes para obtenção de luminescência através de conversão ascendente de energia (upconversion).

Palavras-chave: Pós cerâmicos, Íons terras-raras, Reação de combustão, Upconversion.

ABSTRACT

Fine ceramic powders of aluminate of zinc doped with ions rare-earth ($\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$) they were prepared for combustion reaction with the objective of investigating the effect and the mechanism of emission upconversion for two different compositions. With this purpose they were made structural characterizations, microstructure and spectroscopy. The powders were synthesized with base in the concepts of the chemistry of the propellants. The results show the formation of the majority crystalline phase of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ and traces of the secondary phases ZnO and $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ and that the increase of the proportion $\text{Yb}:\text{Er}$ favored to the rise of the secondary phases. All the compositions presented morphology formed by agglomerated constituted by fine particles. The superficial area increase with the rise of the $\text{Yb}:\text{Er}$ proportion. Of the proportion of 5:1 in mols of $\text{Yb}:\text{Er}$ a strong influence of the optic properties of the material host was verified. It was observed although the measures of optic spectroscopy revealed the predominance of the red color in relation to green, and that the emission intensity was influenced directly with the intensity infrared of the bomb. This result shows that ZnAl_2O_4 doped it can also become material interesting for luminescence obtained through upconversion of energy.

Words key: Fine ceramic powders, Rare-earth ions, Combustion reaction, Upconversion

1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, alguns trabalhos foram desenvolvidos visando à obtenção de materiais ópticos com melhores propriedades luminescentes através do mecanismo de conversão ascendente de energia. Estas pesquisas, envolvendo elementos químicos do grupo dos lantanídeos (Ln^{+3}), como por exemplo, os íons érbio (Er), térbio (Tb) e túlio (Tm) utilizaram a frequência do infravermelho para o desenvolvimento de dispositivos ópticos para aplicação em diversas áreas [1] [2]. O interesse na luminescência pelo método de conversão ascendente de energia com infravermelho, tem aumentado por causa da procura de dispositivo laser compactos que operam na região de comprimento de ondas característicos do violeta-azul-verde.

O uso dos lantanídeos em materiais que emitem radiação visível quando excitados por radiação eletromagnética (fósforos), tem sido bastante usado em sistemas para obter dados espectroscópicos que determinam entre outras coisas o aumento na eficiência quântica envolvida no processo [3]. A propriedade de interesse apresentada por estes materiais quando dopados com íons Ln^{+3} , tem sido, recentemente, muito estudada para obter uma radiação com comprimento de onda geralmente maior da que foi submetida (do infravermelho ao visível, por exemplo) [4]. O processo de Conversão Ascendente de Energia (*Upconversion*) foi inicialmente investigado em 1959 por Bloembergen [5]. Este processo envolve a excitação e transferência de energia entre os íons presentes na matriz.

A propriedade da luminescência é observada para os estados físicos da matéria, gasoso, líquido ou sólido, seja para compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente, ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético,

tais como ultravioleta ou infravermelho [1]. Para converter a frequência de radiação infravermelha em luz visível em sólidos dopados com íons Ln^{+3} tem sido usada para uma variedade de aplicações que exibem fontes luminosas azuis ou verdes, como por exemplo, painéis eletrônicos, displays de relógio, calculadora, celular, diodos de emissão de luz (LEDS - Light Emitter Diode) [6], dispositivos com exibição de cor, armazenagem e leitura de dados ópticos de alta densidade, lâmpadas fluorescentes, teclas intensificadoras de raios-X para diagnósticos biomédicos e em dispositivos cintiladores [7].

Recentemente, estudos envolvendo esses materiais têm sido realizados visando à descoberta de novas matrizes (hospedeiras) que possibilitem melhores interações com os níveis de energia dos íons Ln^{+3} . Vários materiais semicondutores podem ser utilizados como rede hospedeira, no entanto, os óxidos semicondutores apresentam melhores características quando comparados aos fósforos convencionais à base de enxofre. Óxidos semicondutores apresentam maior estabilidade térmica, alta eficiência de luminescência e resistência à radiação, além de serem quimicamente inertes. As eficiências destes materiais dependem dos estados estáticos e dinâmicos, bem como da interação energética, que por sua vez, pode ser em função da fase formada ou da concentração do íon dopante. Já os estados dinâmicos e estáticos dos íons dependem da troca de energia, da distribuição dos íons e da simetria dos mesmos dentro da matriz [2].

Tendo em vista, o crescente desenvolvimento tecnológico e científico torna-se, então, necessário a obtenção de novos materiais com o intuito de acompanhar esta crescente procura. A obtenção de novos dispositivos depende em geral de materiais que possam ser sintetizados, sem que haja a necessidade de utilização de condições especiais de síntese tais como as altas temperaturas de obtenção dos pós.

A luminescência emitida por nanopartículas de materiais semicondutores dopados com íons lantanídeos em concentrações conhecidas têm sido relatado por vários pesquisadores. Entre os quais, podemos citar os estudos realizados por Auzel et al. [7] quando avaliaram os íons érbio (Er^{+3}), hólmio (Ho^{+3}) e túlio (Tm^{+3}) incorporados em concentrações específicas em materiais cristalinos, vidros e vitrocerâmicos por meio da excitação na região do infravermelho. Estes estudos comprovaram os tipos de mecanismos envolvidos como, por exemplo: absorção em estado excitado (Excited State Absorption - ESA) e conversão ascendente por transferência de energia (Energy Transfers Upconversion - ETU). Os estudos feitos por Amitrava et al. [2] avaliaram os efeitos de diferentes concentrações de érbio e de outros co-dopantes como o Yb^{+3} e o Y^{+3} pelo método de emulsão sol-gel; obtiveram nanocristais em amostras de ZrO_2 calcinadas nas temperaturas de 500, 800 e 1000°C resultando em tamanho de cristalitos médios de 15, 40 e superior a 100 nm, respectivamente. Este estudo concluiu que a intensidade média da luminescência depende da estrutura do cristal, da concentração e do tamanho da partícula. Observou-se que a luminescência aumentou com acréscimo de érbio dentro da matriz de ZrO_2 . Para os demais dopantes (Yb^{+3} e Y^{+3}) houve aumento na luminescência do material que seria proveniente das transições dos níveis e sub-níveis de energia $4f$, característica dos elementos de transição interna (lantanídeos).

Alguns métodos como emulsão-sol-gel [2] e sínteses de estados sólidos [8] são relatados na literatura para a obtenção de materiais como $\text{BaTiO}_3:\text{Er}$ e cristais de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$ respectivamente os quais apresentam estrutura adequada para servirem de matriz hospedeira. Além destes materiais utilizados como matriz hospedeira pode-se citar também o aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), que é um óxido com estrutura típica de espinélio normal, com fórmula genérica AB_2O_4 em que “A” e “B” são íons de metais com estados de oxidação +2 e +3 respectivamente. Nesse tipo de estrutura, os íons “A” e

“B” ocupam as posições intersticiais tetraédricas e octaédricas respectivamente [9]. Estes materiais são comumente usados como suportes catalíticos usados em reações de reforma de metano, pigmento entre outras aplicações. Vários métodos de síntese química vêm sendo utilizados para preparação deste material, sempre com o intuito de desenvolver nanopós cristalinos monofásicos. Entre os vários métodos reportados na literatura, podemos destacar o método de síntese via reação no estado sólido em temperatura superior a 800°C [10, 11], o qual é o mais utilizado visto ser economicamente viável e permitir a produção em larga escala; o método sol-gel a partir de diferentes precursores orgânicos [11,12]; co-precipitação [13]; síntese hidrotérmica [14]; e síntese por reação de combustão [15, 16]. Este último método tem se destacado como um método alternativo e seguro para a preparação de pós com elevado grau de pureza e partículas de escalas nanométricas.

Com base nos aspectos acima abordados, a motivação para este trabalho baseou-se, principalmente, na possibilidade de se utilizar uma técnica de síntese bastante simples, rápida e adequada para produzir materiais nanométricos com excelente controle na pureza e na homogeneidade química. Além disso, pesquisas recentes mostram o aluminato de zinco como sendo uma matriz hospedeira adequada para incorporação simultânea dos íons lantanídeos. Assim, este trabalho de pesquisa tem como objetivo geral preparar via síntese por reação de combustão o aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) co-dopado com os íons lantanídeos itérbio e érbio e sua caracterização estrutural, morfológica e luminescente visando à obtenção de materiais capazes de produzir luminescência a partir da excitação por radiação infravermelha. Para tanto, os objetivos específicos foram definidos:

1. avaliar o efeito da co-dopagem simultânea dos íons $Yb^{+3}:Er^{+3}$ na matriz $ZnAl_2O_4$ em proporções 2:1; 5:1 e 10:1 mol dos íons itérbio e érbio.

2. determinar os parâmetros de síntese, tempo e temperatura de chama de combustão, e verificar a influencia destes parâmetros nas características finais dos pós.
3. realizar caracterização estrutural por difração de raios-X visando identificar e quantificar as fases, grau de cristalinidade e tamanho de cristalitos.
4. analisar a morfologia dos pós $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{+3}:\text{Er}^{+3}$ por microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de nitrogênio (BET) para determinar a área superficial, microscopia eletrônica de transmissão (MET) para determinação do tamanho de partícula e distribuição granulométrica para avaliar também o tipo, tamanho e a distribuição do tamanho dos aglomerados.
5. realizar caracterização espectroscópica para avaliar os mecanismos envolvidos no processo de conversão ascendente de energia dos pós $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{+3}:\text{Er}^{+3}$.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - COMPORTAMENTO ÓPTICO

As propriedades ópticas são aquelas que se caracterizam em materiais que respondem a uma radiação externa, emitindo, absorvendo, refletindo ou alterando a polarização da luz. Estes comportamentos são influenciados exclusivamente por causa das radiações que alguns materiais são submetidos.

Radiação Eletromagnética: É considerada como sendo ondulatória, consistindo em componentes de campo elétrico e de campo magnético, os quais são perpendiculares um ao outro e também à direção da propagação. A Figura 1 mostra uma onda eletromagnética senoidal que sofre variação em sua velocidade e intensidade de acordo com o coeficiente de refração (a velocidade da luz muda com o índice de refração $n = V_{\text{vácuo}}/V_{\text{material}}$) [17].

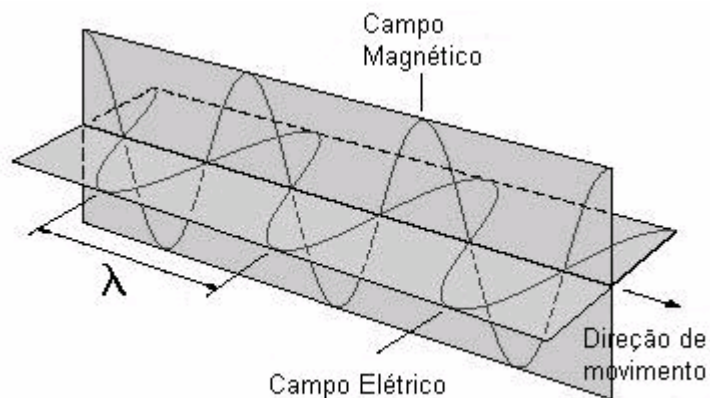


Figura 1 - Onda eletromagnética mostrando seu campo elétrico e magnético, o comprimento (λ) e a direção da onda. [17].

Espectros atômicos: Os modelos que foram utilizados para demonstrar os espectros atômicos consistem em um artefato que permite a passagem de uma descarga elétrica através de uma região contendo gás monoatômico, devido às colisões com os elétrons entre si, alguns átomos da descarga ficam em um estado no qual sua energia total é maior do que a do átomo normal. Ao voltar ao seu estado de energia inicial, os átomos cedem seu excesso de energia emitindo radiação eletromagnética. Se passarmos essa onda por um prisma, tem-se assim; os espectros com seus respectivos comprimentos de ondas gravadas em chapas fotográficas [18].

O modelo acima descreve o espectro de emissão de um átomo. O contrário, ou seja, a absorção pode ser medida da mesma forma, com exceção, do fato de se usar uma fonte de luz que emite um espectro contínuo entre esta fonte e o prisma, depois inserir uma célula com paredes de vidro contendo um gás monoatômico no qual vai ser investigado. Após a exposição e a revelação, verifica-se que a chapa fotográfica foi escurecida em toda parte com exceção de uma série de linhas que representam um conjunto de comprimentos de ondas que faltam no espectro contínuo incidido sobre o prisma e que devem ter sido absorvidos pelos átomos da célula gasosa. Esta corresponderá ao seu comprimento de onda no espectro de emissão, no entanto, o inverso não é verdade, apenas certas linhas de emissão aparecem no espectro de absorção [18]. O espectro eletromagnético da radiação abrange uma larga faixa que vai desde os raios- γ (gama) até as ondas de rádio. Cada faixa do visível corresponde a um comprimento de onda de uma cor primária característica como mostra a Figura 2 abaixo:

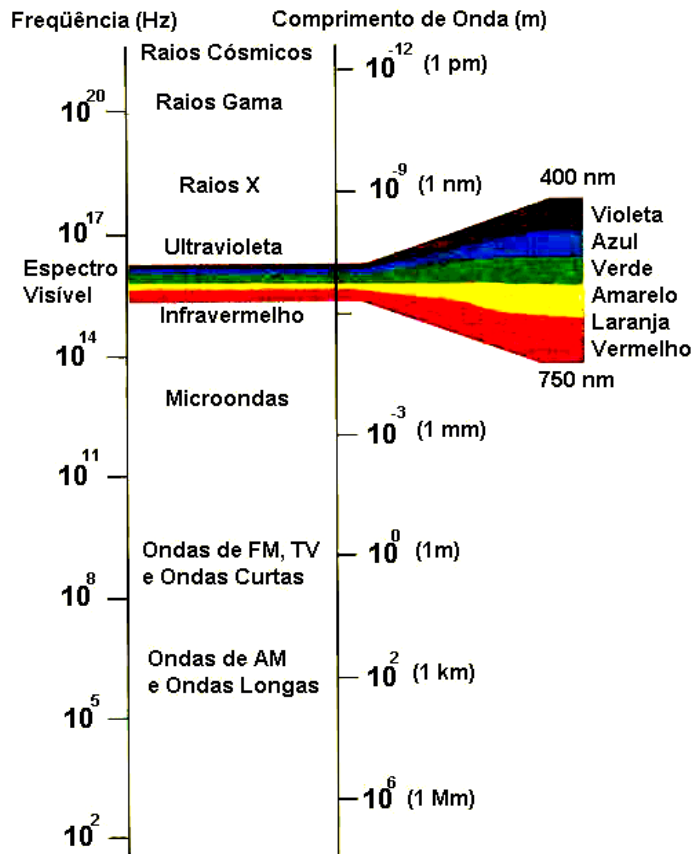


Figura 2 - Espectro de radiação eletromagnética. [19].

2.2 - O EFEITO FOTOELÉTRICO.

Os comprimentos de onda da luz visível variam entre aproximadamente $0,4 \mu\text{m}$ ($4 \times 10^{-7} \text{ m}$) a $0,7 \mu\text{m}$. ($7 \times 10^{-7} \text{ m}$). Toda radiação eletromagnética atravessa um vácuo à mesma velocidade, a da luz, que é $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ (186.000 milhas/s). Foi entre 1886 e 1887 que Heinrich Hertz realizou as experiências que pela primeira vez confirmaram a existência de ondas eletromagnéticas. Estes efeitos, anos depois, Einstein usou para contradizer outros aspectos da teoria eletromagnética clássica. Hertz descobriu que uma descarga elétrica entre dois eletrodos ocorre mais facilmente quando se faz incidir sobre um deles luz ultravioleta (por exemplo). A emissão de elétrons de uma superfície devido à incidência de luz sobre ela é chamada de efeito fotoelétrico. Einstein propôs que a

energia radiante esta quantizada em pacotes concentrados que mais tarde seriam chamados de *fótons*. Hoje em dia a hipótese de *fótons* é usada em todo o espectro eletromagnético, não apenas na região do visível [18].

2.3 - EXCITAÇÕES ÓPTICAS

Um átomo passa de seu estado fundamental para um de seus estados excitados de alta energia quando um elétron de uma de suas subcamadas internas recebe uma pequena quantidade de energia. Isso pode ocorrer, por exemplo, quando um átomo colide com outro num tubo de descarga de gás. O campo colombiano do átomo incidente pode atuar sobre um elétron de uma subcamada externa do átomo atingido, fornecendo a eles alguns eletros-volt de energia de excitação. No processo inverso ao da excitação, o átomo que recebeu energia passa do estado excitado para o estado fundamental através da emissão de fótons de baixa energia cujas frequências constituem seus *spectros ópticos* e a excitação inicial é conseqüentemente denominada de *excitação óptica* [18].

2.4 - TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS

Um elétron pode ser excitado de um estado ocupado com energia E_2 para um estado vazio de maior energia, E_4 , pela absorção de um fóton de energia. A variação de energia sofrida pelo elétron depende da frequência e é dada por:

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

O elétron estimulado não permanece indefinidamente em um estado excitado; após um curto intervalo de tempo, ele cai ou decai novamente para o seu estado fundamental (nível não excitado), havendo um retorno da radiação eletromagnética [18].

2.5 - LUMINESCÊNCIA

Vários são os métodos capazes de ativar elétrons para níveis de energia mais altos, o mais comum é a excitação por fótons. Quando o elétron retorna à sua posição de energia mais baixa ocorre a liberação de energia comumente na forma de outro fóton produzindo a luminescência. Este quando é emitido tem sempre o comprimento de onda maior que o fóton inicial. O retorno da radiação luminescente não é instantâneo, pois é atrasada pelo período de residência do elétron no nível de energia para o qual foi ativado. A intensidade de luminescência I_t , para um determinado instante t esta relacionada com a intensidade inicial de acordo com a equação:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-t/\tau} \quad (2)$$

onde τ é denominado de tempo de relaxação de percepção visual [20]. Este fenômeno está relacionado com a capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, com um excesso de radiação térmica. Os fótons de luz emitidos são gerados a partir de transições eletrônicas no sólido.

Da luz verde dos vaga-lumes aos tubos catódicos da televisão, passando pelas placas de sinalização e pela identificação de manchas de sangue, a luminescência é amplamente utilizada em diversas áreas do nosso cotidiano. O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si pela energia utilizada para a excitação [21]. Como, por exemplo, a eletroluminescência é excitada por uma voltagem elétrica. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação

química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é um resultado da absorção de fótons, utilizando-se de uma de radiação eletromagnética que inclui tanto a fluorescência como fosforescência [6].

- **Fluorescência:** É quando moléculas são excitadas por uma radiação eletromagnética, e as espécies excitadas relaxam em tempos inferiores a 10^{-5} segundos para o estado fundamental, liberam o excesso de energia na forma de fótons [22]. Alguns dispositivos são bastante comuns no dia a dia, como por exemplo, as lâmpadas residenciais (Figura 3).



Figura 3 - Lâmpadas fluorescentes de uso domésticos.

Fosforescência: Os átomos são excitados pela radiação visível, no que difere da fluorescência onde os átomos são excitados com radiação ultravioleta. O efeito de excitação não ocorre imediatamente à retirada da radiação, os átomos ficam excitados por longo tempo, em alguns casos, até por algumas horas, antes de emitirem fótons [22]. Em relação à fosforescência, o estado excitado é um estado tripleto de energia e podemos observar em alguns equipamentos que nos são familiares tais como os mostradores de relógio, as telas de televisores e em interruptores domésticos.

A fluorescência difere da fosforescência, no fato de que as transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de spin eletrônico. Como consequência, a fluorescência tem tempo de vida curto, cessando quase que imediatamente ($<10^{-5}$ segundos). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, a qual faz a radiação durar por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação. As emissões luminescentes envolvem transições entre os estados eletrônicos característicos da substância emissora [6], o espectro de emissão, para muitas substâncias, independe da natureza da fonte de excitação. Este fenômeno é essencialmente considerado como sendo uma emissão espectroscópica [23]. De um modo geral, a fotoluminescência é um fenômeno óptico produzido quando um material é excitado e exibe uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons, essa onda irradiada tem, em regra, um comprimento maior do que a onda eletromagnética que causou esta luminescência [21].

Os mecanismos de excitação e emissão são mostrados para um material hipotético na Figura 4, com uma representação esquemática dos níveis de energia. E_0 que é o estado fundamental e de E_1 a E_5 representando os estados excitados. A baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, somente o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor. As radiações eletromagnéticas, resultantes de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorrem quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo

está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E5, este perde energia até atingir o nível E2 (não radiativo) [21].

Como o intervalo dos níveis E2 e E1 estão acima do valor crítico, os materiais decaem radiativamente do nível E2, emitindo um fóton, alcançando o nível E1 ou E0. Se o material decai radiativamente para o nível E1, este então, decai não radiativamente por intermédio do pequeno intervalo para o estado fundamental, como mostra a Figura 4 [24].

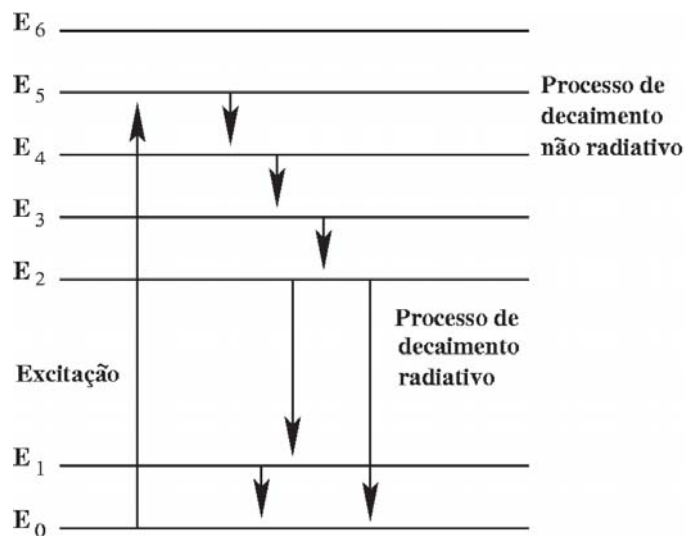


Figura 4 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético [24].

2.6 - PROCESSO DE CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA.

O processo de conversão ascendente de energia, denominado processo *Up-Conversion* de energia, reúne uma série de processos eletrônicos básicos, que têm em comum a geração de fótons com energia maior do que cada fóton absorvido no processo. O primeiro sistema utilizou feixes de laser de alta potência, onde a excitação do nível emissor ocorre por meio da absorção direta de dois fótons sem níveis intermediários reais. Uma limitação deste sistema consiste em apresentar baixa eficiência de conversão,

requerendo fontes de excitação de alta potência. Outros processos de excitação foram propostos desde então, como por exemplo, absorção direta de dois fótons, absorção sequencial em duas etapas e absorção de fótons por transferência de energia [25].

Contudo, o mais eficiente dos mecanismos envolve a transferência sequencial de energia entre duas espécies: i) íons absorvedores de energia (sensitizadores) e ii) íons emissores (ativadores), chamado AFTE (adição de fótons por transferência de energia). Na estrutura de um sólido cristalino submetido a certo tipo de radiação eletromagnética (radiação e excitação) ocorrem à absorção de energia pelo ativador produzindo uns estados excitados, podendo em parte ser dissipada forma de calor (processo não radiativo) e a outra parte em forma de luz. Em alguns casos a energia é absorvida por um sensibilizador e transferida para o ativador que então atingirá o estado excitado produzindo, no retorno ao estado fundamental, radiação visível como mostra a Figura 5 [21].

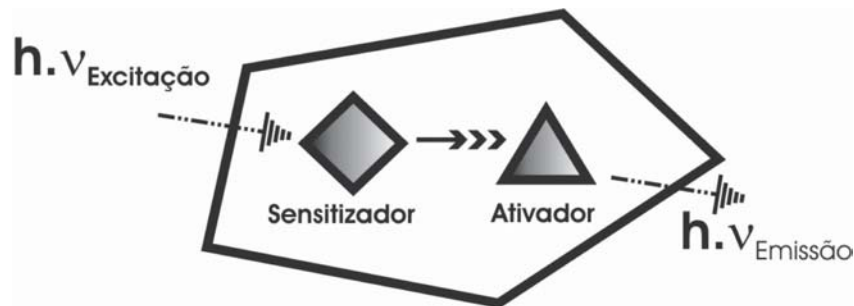
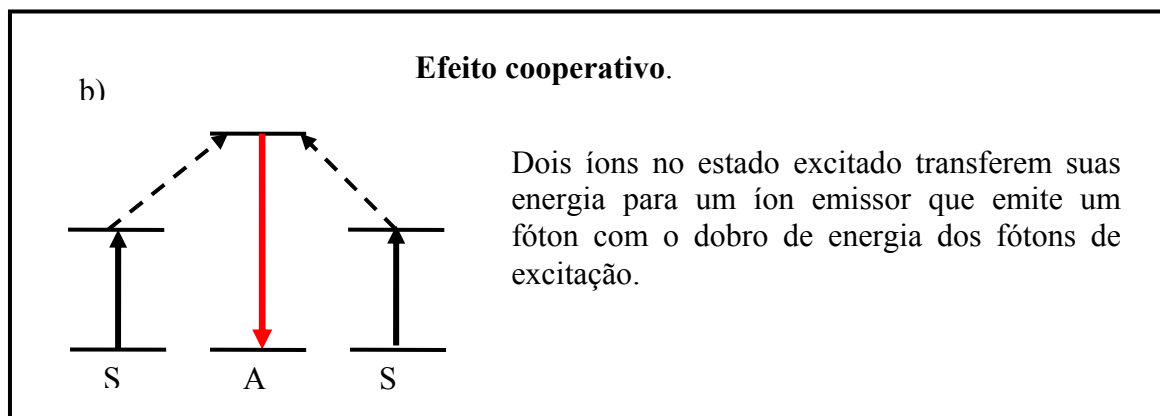
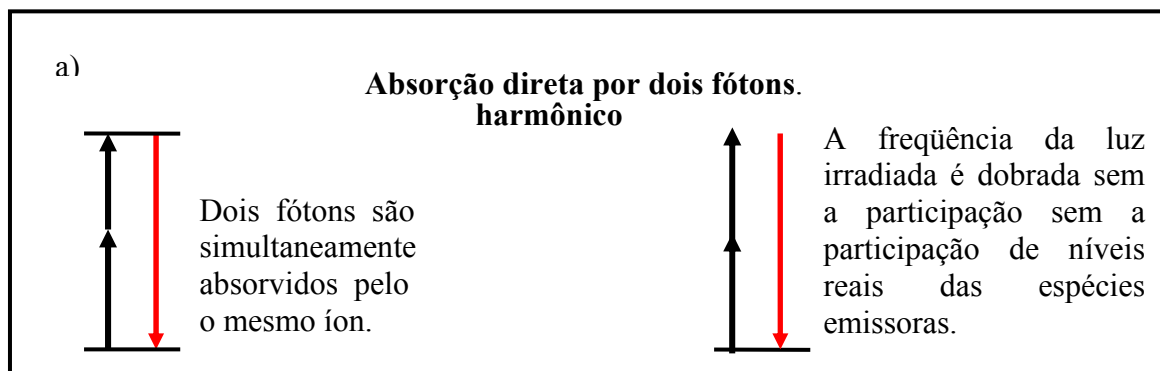


Figura 5 - Processo de emissão de um material utilizando um sensibilizador [21].

Em processos não ressonantes de conversão ascendente por AFTE (adição de fótons por transferência de energia) a frequência máxima de fônons da matriz torna-se um parâmetro de suma importância, e no caso dos vidros fluoretos estes materiais apresentam frequências favoráveis a certos mecanismos resultando em dispositivos por conversão ascendente de energia (*Up-Conversion*) com alta eficiência, tendo sido bastante investigados durante as últimas duas décadas [26].

Com o desenvolvimento dos lasers de semicondutores operando na região do infravermelho, o processo AFTE tem sido objeto de estudo em diferentes matrizes, particularmente contendo os pares de íons lantanídeos (Yb-Tm), (Yb-Er), onde os diversos mecanismos de transferência de energia têm sido investigados no sentido de aumentar a eficiência quântica dos sistemas. Neste sentido, a idéia de segregação dos íons envolvidos em sítios cristalinos torna-se interessante, visando avaliar mecanismos envolvendo múltiplas dopagens, efeito de distância íon-íon e simetria de sítios. As Figuras 6(a), (b), (c) e (d) abaixo resume os processos de conversão mais estudados.



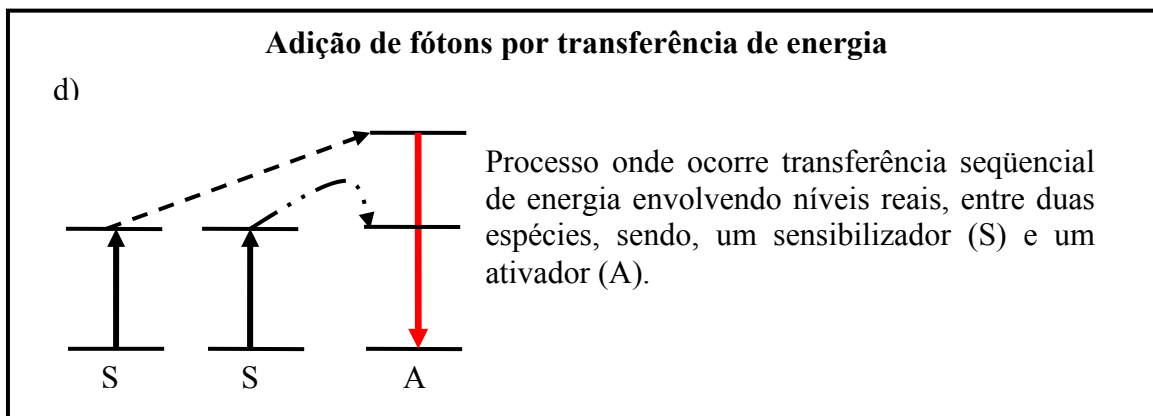
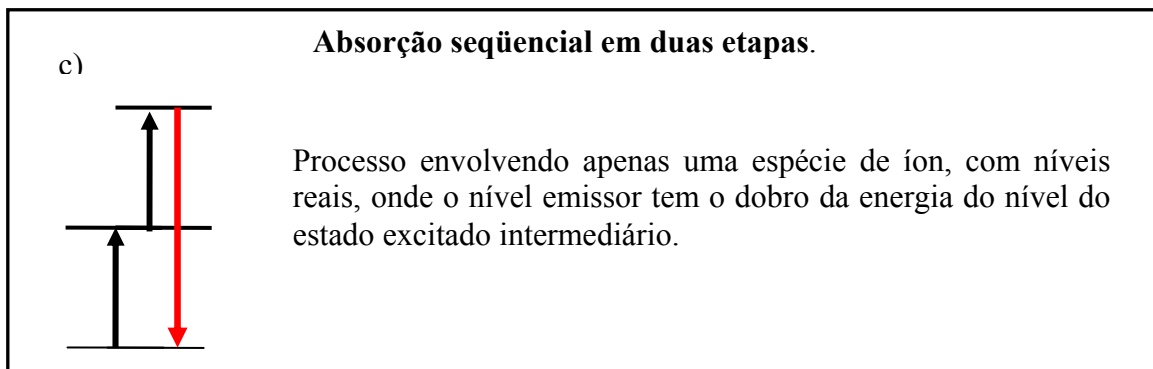


Figura 6 – Processos de conversão ascendente de energia mais estudados (a) Absorção direta por dois fótons harmônico, (b) Efeito cooperativo, (c) Absorção seqüencial em duas etapas e (d) Adição de fótons por transferência de energia [27].

2.7 - A MATRIZ $ZnAl_2O_4$

O aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) é um oxido semiconductor com estrutura do tipo espinélio conhecido por sua larga energia de espaçamento entre bandas (*bandgap*). Este material tem um arranjo de empacotamento fechado com estrutura cúbica de face centrada de átomos de oxigênio, com dois sítios cristalograficamente não equivalentes tetraédricos (A) e octaédricos (B) (Figura 7), onde A e B são íons bivalentes e trivalentes respectivamente [1, 28, 29] e um grupo de simetria espacial $Fd\bar{3}m$ [30]. Esta estrutura apresenta condição favorável para a dopagem de íons lantânídios. A energia de espaçamento entre bandas (*bandgap*) do aluminato de zinco ($ZnAl_2O_4$) policristalino é aproximadamente 3,8 eV, indicando sua transparência para comprimentos de onda maiores que 320 nm, o que o tornam útil na fabricação de dispositivos fotoeletrônicos

[30], suportes catalíticos [31, 32, 33], camadas ópticas [33, 34] e como rede hospedeira na fabricação de pigmentos [35].

Na literatura, outros estudos abordam as propriedades dos óxidos do tipo espinélio, como por exemplo, o aluminato de magnésio, no entanto com relação ao aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), existe escassez de trabalhos abordando, sobretudo, sua elevada estabilidade térmica e química e sua utilização como material hospedeiro para aplicações ópticas.

Alguns métodos químicos são descritos para obtenção do aluminato de zinco com o intuito de minimizar algumas dificuldades apresentadas, pelo método de mistura de óxidos convencional. Diversos métodos químicos de sínteses têm sido utilizados em escala de laboratório para a obtenção de fósforos a base de aluminato de zinco dopado com íons lantanídeos visando, principalmente, o controle das características dos pós como pureza, morfologia, tamanho médio de partículas e homogeneidade química. Com base neste aspecto serão abordados a seguir dois trabalhos que reportam o uso de alguns métodos de síntese química para a preparação de ZnAl_2O_4 dopado com íons metálicos (metais de transição e terras raras).

Garcia-Hipólito et al [35] sintetizaram filmes de ZnAl_2O_2 dopados com európio através do processo de deposição por spray pirolise ultrasônica. Segundo estes autores, a síntese possibilitou a obtenção de filmes finos, apresentando luminescência característica dos íons Eu^{3+} . Este estudo também mostrou que, tanto a cristalinidade, como, a intensidade de luminescência destes filmes, são dependentes da temperatura do substrato durante a deposição dos filmes.

Strek et al. [36] obtiveram pós de ZnAl_2O_4 dopados com európio por meio de síntese hidrotérmica. Os resultados mostraram que o tamanho de cristalito obtido (6 nm), sofreu um considerável incremento, quando estes pós foram submetidos a posterior

calcinação em 500°C (8 nm) e 1000°C (15 nm). A área superficial dos pós diminuiu com o aumento da temperatura de 240 m²/g em 500°C para 32 m²/g em 1000°C.

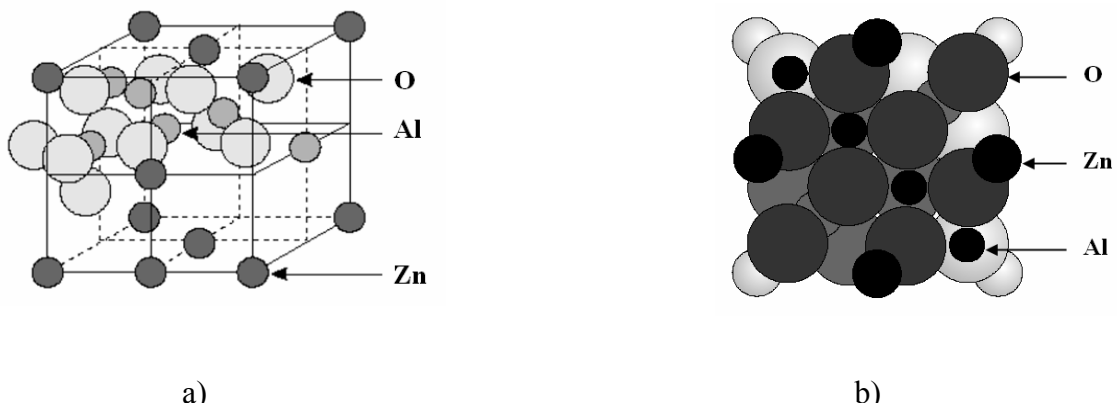


Figura 7 - Modelo estrutural de uma célula unitária da estrutura espinélio normal [37].

2.8 - CARACTERÍSTICAS DOS ÍONS LANTANÍDIOS

Os quatorze elementos do bloco *f* são chamados de lantanídeos e se caracterizam pelo preenchimento gradativo do penúltimo nível energético *4f*. São extremamente semelhantes uns aos outros nas suas propriedades, e só em 1907 o último deles foi caracterizado quimicamente. Antigamente eram conhecidos por “terras raras”. O nome não é adequado, pois alguns deles não são tão particularmente raros. O cério (Ce) é quase tão abundante quanto o cobre (Cu), exceto o promécio [31] que não ocorre na natureza, todos os lantanídeos são mais abundantes que o iodo (I), e o mais raro, o túlio (Tm), esta presente em percentuais próximo ao da prata (Ag) [38]. Alguns íons trivalentes dos lantanídeos são fortemente coloridos tanto no estado sólido como em solução aquosa na qual a cor depende do número de elétrons *f* desemparelhado. Alguns elementos desse grupo apresentam propriedades luminescentes específicas, por exemplo, o íon európio (Eu⁺³) apresenta emissão mais intensa na região do vermelho. Os íons térbio (Tb⁺³) por sua vez, apresentam emissão mais intensa na região verde, e esta propriedade determina importantes aplicações como televisão à cores e lâmpadas “fluorescentes” tricromáticas [39, 40]. A cor surge devido à luz de um determinado comprimento de onda corresponder à energia necessária para promover um elétron a um nível superior de energia. Nos lantanídeos, ao contrário dos metais de transição onde

ocorrem os desdobramentos dos seus campos cristalinos, o acoplamento de spins é mais importante e correspondem as transições do tipo 4f-4f.

A eficiência do processo de emissão de radiação depende da diferença energética entre o estado excitado e fundamental da energia vibracional do oscilador e da vizinhança ao redor do íon [41 42]. Algumas interações eletrônicas ocorrem do estado singlete fundamental para um estado singlete excitado seguido de uma perda energética ou para um estado triplete excitado. Esta energia é transferida para os íons metálicos (efeito antena) ou perdida através de decaimentos não radiativos. A eficiência deste processo de conversão de energia, ou seja, seqüência absorção — transferência — emissão, depende de energia ligante – metal e da eficiência de luminescência do metal [42].

2.9 - EFEITO STARK

A configuração eletrônica destes íons é descritas em discretos níveis de energias caracterizados pelo número quântico azimutal L (0, 1, 2, 3...) que correspondem às letras (s, p, d, e f.), o número quântico do momento angular total J ($J = |L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|$), resultando na representação dos estados espectroscópicos pelos os termos $^{2s+1}L_J$. O símbolo J compõe um multipletto de degenerescência $2J+1$. Essas transições dependem da simetria da vizinhança do íon lantanídios, levando á quebra da degenerescência dos valores de J determinado, portanto, dependem das transições permitidas por dipolo elétrico ou magnético.

Um efeito importante provocado pela interação dos átomos de lantanídios com a matriz sólida é o deslocamento dos níveis de energia atômicos $^{2s+1}L_J$ em $2J+1$ níveis devido ao campo eletrostático externo E (fraco) gerado pelo sólido. Ao interagir com a radiação eletromagnética, os íons lantanídios +3 com os orbitais 4f incompletos, absorvem energia seja via transferência de um ligante (complexos de lantanídios) [43], via bandas de transferência de carga ou bandas $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ com decaimento não radiativo aos termos excitados da configuração 4f, ou diretamente pelos níveis 4f. As transições mais interessantes, resultando na emissão de luz no visível (em bandas relativamente finas, comparado aos metais de transição) são aquelas intra 4f(4f \rightarrow 4f). Experimentalmente, como poderemos fazer a atribuição de J a uma determinada linha do espectro? Colocando-se a molécula em um campo elétrico poderemos observar que as linhas principais do espectro são desdobradas em uma série de outras linhas. Este tipo de

efeito é conhecido com o nome de **efeito Stark** [44]. Por exemplo, o íon érbio (Er^{+3}) é um elemento que pertence ao grupo dos Lantanídeos que no estado +3 apresenta 11 elétrons nas subcamadas $4f$ opticamente ativas com configuração eletrônica fundamental representada por $[\text{Xe}]4f^{11}5d^06s^0$. Sabendo que a ocupação dos orbitais eletrônicos obedece a ordem crescente de energia, os elétrons da subcamada $4f$ encontram-se blindados do meio exterior pelas subcamadas cheias $5s$ e $5p$. A Figura 8 nos mostra os níveis de energia dos íons érbio (Er^{+3}) partindo das correções do estado $4f^{11}$ pelas interações colombianas, spin-orbita e efeito Stark. Da primeira parte da regra de Hund temos que o nível fundamental do Er^{+3} é 4 vezes degenerados ^4I com $L_{\text{max.}}=6$ e $S_{\text{max.}}=3/2$. Devido à interação spin-orbita o nível ^4I se divide então em 4 multipletos: $^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$. Como o orbital $4f$ esta preenchido em mais da metade de sua capacidade, da segunda regra de Hund o nível fundamental é o $^4\text{I}_{15/2}$ (com $J=J_{\text{max}}=L_{\text{max}}+S_{\text{max}}=15/2$). A emissão a aproximadamente $1.5 \mu\text{m}$ é devida à transição do primeiro nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ ao fundamental: $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ [45].

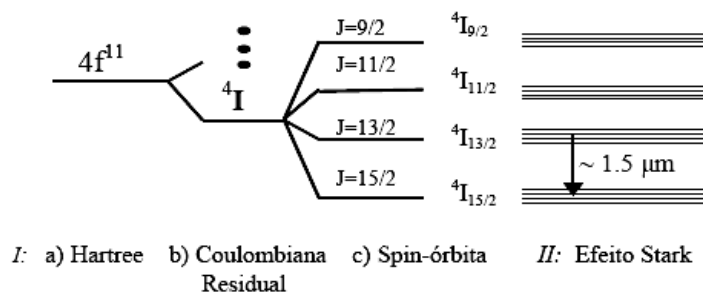


Figura 8 - Níveis de energia do Er^{3+} . A energia do estado $4f$ da teoria de Hartree. a) é corrigida pelas interações: b) Coulombiana residual e c) interação spin-orbita. Pela regra de Hund o nível de mínima energia é o $^4\text{I}_{15/2}$. II: Efeito Stark [45].

2.10 - REAÇÃO DE COMBUSTÃO

A síntese através da reação de combustão, também conhecida como síntese auto-propagante, é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são usadas para produzir uma variedade de pós-cerâmicos. O processo é baseado no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, tornando-se auto-sustentável e resultando em um produto final (óxido), dentro de um curto período de tempo. Sendo, portanto, uma técnica segura e rápida de

produzir pós-cerâmicos com a vantagem de requerer menos tempo e energia que os processos de síntese de cerâmicos convencionais. A base desta técnica deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, e um combustível, geralmente a uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) como agente redutor [46].

Os nitratos metálicos são dentre as fontes de íons, os sais mais usados por serem solúveis na água, e baixas temperaturas são suficientes para dissolvê-los, garantindo uma excelente homogeneização da mistura. Os nitratos metálicos, fonte de cátions para a formação do óxido metálico, reagem com o combustível redutor, resultando na formação de óxido em pó fino, seco, e geralmente cristalino [46]. Enquanto as reações de redução são exotérmicas por natureza e conduzem a uma explosão se não controlada, a combustão da mistura de nitratos metálicos com a uréia geralmente ocorre com uma auto-propagação e uma reação exotérmica não explosiva. A grande quantidade de gases formada pode resultar na aparência de uma chama, que pode alcançar temperaturas elevadas (superiores a 1000°C) [47].

Além da uréia, vários outros combustíveis têm sido usados na síntese por combustão de óxidos cerâmicos mistos e puros, tais como a triazina tetraformol (TFTA, $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), hidrazida maléica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$) e carbohidrazida ($\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$). Todos estes combustíveis contêm nitrogênio, mas diferem na capacidade de "redução de pó" e na quantidade de gases por eles gerados, fatores que obviamente afetam as características do produto de reação. A uréia tem a mais baixa redução do pó (valência total +6) e produz um pequeno volume de gases (4 mol/mol de uréia). As vantagens de se usar a uréia são: disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar altas temperaturas, as quais são necessárias para a formação das fases desejadas nos produtos [48].

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Reagentes Utilizados.

Os Reagentes precursores utilizados neste trabalho foram os nitratos de zinco $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, de alumínio $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, e óxidos de terras raras Er_2O_3 e Yb_2O_3 , como reagentes precursores (oxidantes) e fonte de cátions metálicos. A uréia $[CO(NH_2)_2]$ foi utilizada como agente redutor. A Tabela 1 indica os reagentes utilizados, sua fórmula química, pureza e fornecedor.

Tabela 1 – Reagentes utilizados na obtenção dos pós das composições. 2:1, 5:1 e 10:1.

Reagente Químico	Fórmula Química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,99	Sigma Aldrich
Nitrato de zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,99	Sigma-Aldrich
Óxido de itérbio (Yb^{3+})	Yb_2O_3	99,999	Aldrich
Óxido de érbio (Er^{3+})	Er_2O_3	99,999	Aldrich
Uréia	$CO(NH_2)_2$	98,99	Vetec

3.2 - Síntese dos Pós

Toda etapa de preparação dos pós foi realizada no laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMac) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA) da Universidade Federal de Campina Grande – PB. Os principais acessórios utilizados para obtenção dos pós por reação de combustão estão mostrados na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Principais acessórios utilizados para obtenção dos pós.

Material	Referência
Becker tipo Pyrex	250 ml
Placa de aquecimento	Temperatura máxima de 480°C
Peneira	Malha 325 (0,074 mm);
Forno mufla EDG 1300.	Temperatura máxima de 1300°C
Pirômetro	Raytek, modelo RAYR3I ($\pm 2^\circ\text{C}$)
Cronômetro	StopWatch (Vitese)

As composições foram preparadas de acordo com o fluxograma da Figura 9. A composição inicial da solução contendo os nitratos, os óxidos e a uréia foram baseados na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes [46] onde, Carbono (+4), Hidrogênio (+1), Alumínio (+3), Zinco (+2), itérbio (+3) e érbio (+3) foram considerados como elementos redutores. O Oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência de (-2) e a valência do Nitrogênio considerada como zero, visto ser inerte na reação.

Os cálculos feitos a seguir foram realizados para cada composição. Inicialmente, foi estabelecida a quantidade do elemento co-dopante que se desejava empregar na composição a ser sintetizada e depois se determinou a concentração de itérbio e érbio necessário para estabelecer a estequiometria na co-dopagem. Os cálculos a seguir mostram como foram determinadas as quantidades dos reagentes empregados nas sínteses. Considerando uma concentração co-dopante de 0,06 moles, temos:

$\text{Zn}_x\text{Al}_{2-x}\text{Tr}_x\text{O}_4$, onde $x = 0,06$ moles e $x = y+z$, onde y = quantidade em mols de itérbio (Yb) e z = quantidade em mols de érbio (Er).

Logo, para as composições de 2:1 e 5:1 e 10:1 de Yb:Er teremos as seguintes valores em mols utilizado para a síntese (Tabela 3).

Tabela 3 – Códigos adotados para as composições e as quantidades em moles dos elementos utilizados para a co-dopagem de íons itérbio e érbio na matriz ZnAl₂O₄.

Códigos	[Zn] moles	[Al] moles	co-dopagem moles		[Er] moles
2:1	1,0	1,97	0,03	0,02	0,01
5:1	1,0	1,94	0,06	0,05	0,01
10:1	1,0	1,89	0,11	0,1	0,01

Conhecendo-se a concentração dos elementos co-dopante em cada composição ($x = y+z$ moles) e a fase do material que se deseja sintetizar, facilmente determina-se à quantidade estequiométrica em gramas dos reagentes, multiplicando-se a quantidade em moles, de cada elemento pelo peso molecular do seu respectivo reagente. Para a composição 5:1 os cálculos são mostrados a seguir. Lembrando que a massa de alumínio para cada composição é calculado a partir da diferença de $2 - (x+y)$. Para o exemplo acima temos:

$$Al = 2 - (0,05 + 0,01)$$

$$Al = 2 - 0,06$$

$$Al = 1,94 \text{ moles}$$

Portanto:

(1 mol de zinco x valência do nitrato de zinco + 1,94 moles de alumínio x valência total do nitrato de alumínio) + (0,05 moles de itérbio x valência total do óxido de itérbio) + (0,01 moles de érbio x valência total do óxido de érbio). Assim formando no total de 0,06 moles.

$$1x[Zn(NO_3)_2 + 6H_2O] + 1,94x[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O] + 0,05x[Yb_2O_3] + 0,01x[Er_2O_3] = n6$$

Onde n é a quantidade de uréia que desejamos encontrar e 6 corresponde a valência total da uréia de acordo com sua fórmula química $[CO(NH_2)_2]$. A quantidade de uréia empregada na composição estequiométrica foi determinada com base na quantidade (em moles) dos elementos metálicos e na valência total dos nitratos desses elementos.

Para determinar a quantidade estequiométrica (em gramas) da uréia, multiplica-se a quantidade (em moles), da mesma, pelo seu peso molecular.

$$1x[1(2)+6(-2)] + 1,95x[1(3)+9(-2) + 0,02[2x(3)+3x(-2)] + 0,01 (2x(3) + 3x(-2))] = -6n$$

$$-10 + 1,94x(-15) = -6n$$

$$n = 10 + 29,1/6$$

$$n = 6.5166g$$

Finalmente:

- nitrato de alumínio: $1,94 \text{ moles} \times 429,09 \text{ g/mol} = 832,45 \text{ g} / 70 = 11,8919 \text{ g}$
- nitrato de zinco: $1 \text{ mol} \times 297,4 \text{ g} / 70 = 4,2496 \text{ g}$
- óxido de íterbio: $0,05 \text{ moles} \times 394 \text{ g/mol} = 19,7 \text{ g} / 70 = 0,2814 \text{ g}$
- óxido de érbio $0,01 \text{ moles} \times 382,6 \text{ g/mol} = 3,826 \text{ g} / 70 = 0,0546 \text{ g}$
- uréia : $6,5166 \text{ moles} \times 60,06 \text{ g/mol} = 394,95 \text{ g} / 70 = 5,3293 \text{ g}$

A Figura 9 mostra o fluxograma do processo de reação de combustão para obtenção dos pós.

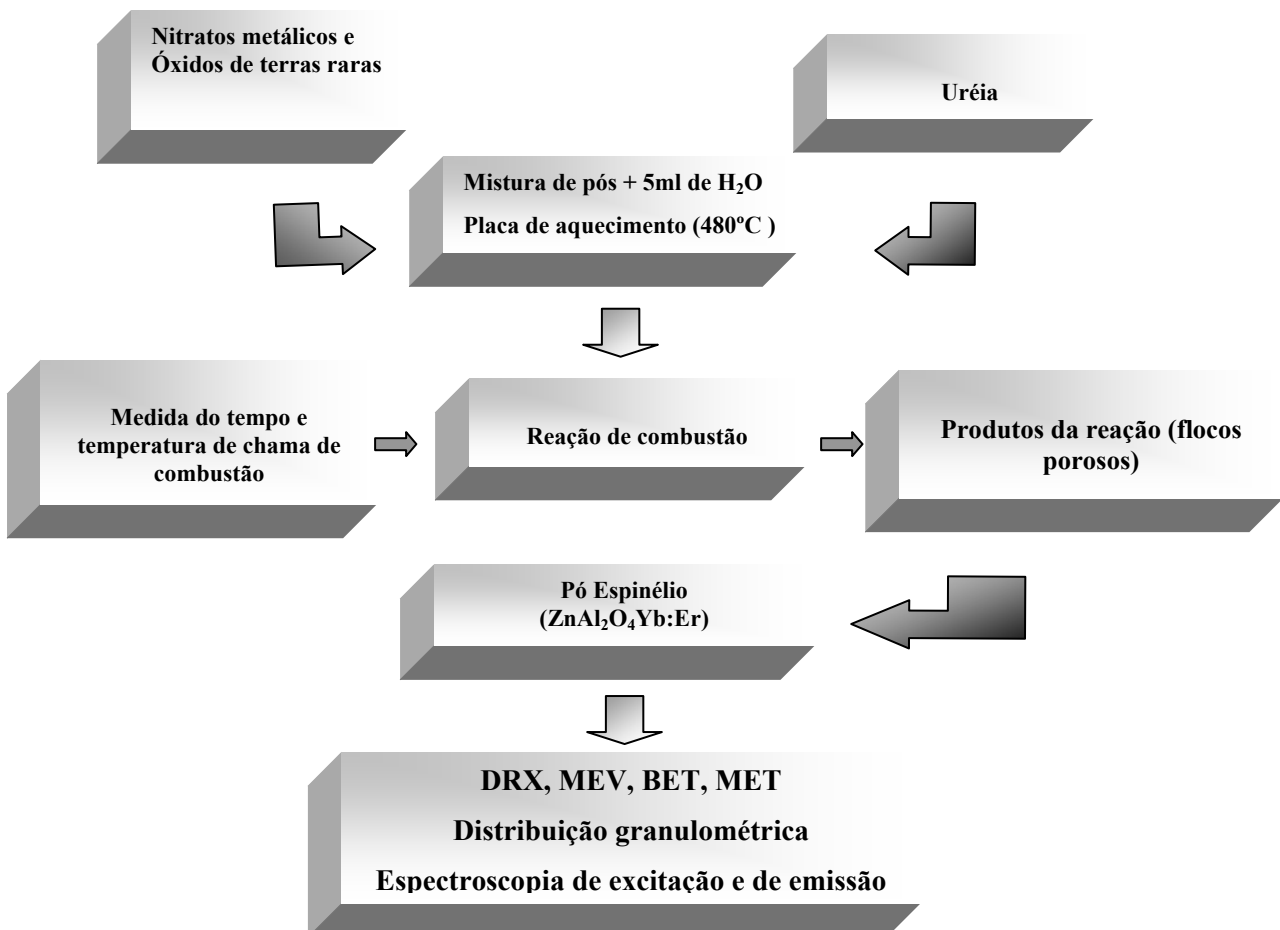
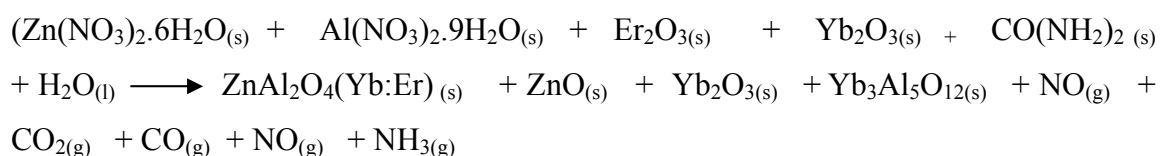


Figura 9 – Fluxograma de síntese por reação de combustão para a obtenção do ZnAl₂O₄:Yb³⁺:Er³⁺.

Para não haver desperdícios de reagentes durante a reação de combustão, devido à capacidade do becker, todos os valores encontrados para as quantidades dos reagentes (nitratos, óxidos e uréia) foram divididos por 70, antes de serem misturados. De acordo com a relação de Yb:Er dopada na matriz ZnAl₂O₄ de 2:1, 5:1 e 10:1, os reagentes foram pesados em concentrações que variaram entre 0,01 e 0,1 moles (Tabela 3), colocados em um becker tipo pirex e adicionados 5 mL de água destilada, formando assim uma mistura de acordo com a composição estequiométrica. Em seguida o becker contendo todos os reagentes foi colocado sobre uma placa quente (temperatura máxima 480°C), onde formou-se uma mistura devido a desidratação dos nitratos e da uréia. Com o aquecimento ocorreu um aumento da viscosidade, formando bolhas e dando início à volatilização de gases (H₂O e N₂) e posteriormente a combustão (ignição). Em seguida o pó ainda na forma de flocos foi levado a um forno tipo mufla (500°C) onde permaneceu por 15 minutos para a eliminação de voláteis (provenientes da decomposição da uréia e dos nitratos) que poderiam estar ainda presentes devido ao curto tempo de reação. Em seguida foram desaglomerados em almofariz de ágata e peneirados em malha 325 (44 µm), sendo posteriormente submetidos à caracterização.

A reação genérica (não balanceada) para todas as composições é mostrada abaixo:



A temperatura da reação de combustão foi determinada por um pirômetro infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I (± 2°C) e o tempo de combustão foi determinado por cronômetro digital, marca StopWatch (Vitese).

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

3.3.1 - Difração de Raios-X (DRX)

Para determinar e quantificar as fases presentes, cristalinidade e tamanho de cristalito dos pós de ZnAl₂O₄:Yb³⁺:Er³⁺ foi usado um difratômetro de raios-X Shimadzu (modelo XRD-6000, radiação Cu Kα) que opera com tubo de alvo de cobre a uma voltagem de 40 kV com 30 mA de corrente da Unidade Acadêmica de Engenharia de

Materiais da UFCG - PB. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 10 a 80 graus em passo de 0.02° com tempo de passo de 1 segundo, na temperatura ambiente de 25°C . O ensaio foi realizado em amostras na forma de pó obtido para cada composição de uma media de cinco reações.

Os tamanhos de cristalito foram calculados a partir do alargamento dos picos das reflexões de raios-X mais intensas do ZnAl_2O_4 , que foram: d(311); d(220); d(440) e d(511) usando-se a equação de Scherrer [49].

Uma das maneiras de se determinar o tamanho de cristalito é através da equação de Scherrer [49] Esta equação relaciona o alargamento existente nas linhas de difração com a espessura particulado cristal, a mesma é dada pela seguinte expressão:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3)$$

onde D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda dos raios-X e θ representa o ângulo de Bragg.

A largura B é o alargamento da linha de difração, a mesma é determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e é descrita pela seguinte expressão:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (4)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B a seguinte aproximação pode ser feita:

$$\theta_1 + \theta_2 = \theta_B \quad (5)$$

Onde θ_B é o ângulo de Bragg.

3.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos pós foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar em São Carlos - SP, A análise morfológica dos pós foi feita através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), para tanto, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMA / UFSCar.

3.3.3 – Distribuição Granulométrica

As medidas de tamanho mediano e distribuição dos aglomerados foram realizadas utilizando um analisador de partícula modelo CILAS 1064 Líquido (faixa 0,04 μm – 500,00 μm /100 classes) do Laboratório de Engenharia de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da UFCG-PB

3.3.4 – Adsorção de Nitrogênio por BET

Para determinação da área superficial foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller, daí a sigla BET. Para esta análise foi utilizado um equipamento modelo GEMINI-2370 (micromeritics) do DEMA / UFSCar. A partir dos dados de área superficial foi determinado o tamanho médio da partícula usando a seguinte equação [50].

$$D_{Bet} = \frac{6}{DtS_{Bet}} \quad (6)$$

Onde:

D_{Bet} = Diâmetro esférico equivalente (nm)

Dt = Densidade teórica (g/cm^3)

S_{Bet} = Área superficial (m^2/g)

3.3.5 – Microscopia de Transmissão Eletrônica

A morfologia e o tamanho de partículas foram avaliados por microscopia eletrônica de transmissão utilizando um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo EM420 (voltagem de 120 KV) do laboratório de Caracterização Estrutural (LEC) do DEMA/UFSCar.

3.3.6 - Espectroscopia de Emissão

O comprimento de onda de excitação foi determinado pela espectroscopia de excitação com as transições eletrônicas e suas respectivas intensidades no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco – PE, e no Departamento de Química da Universidade Federal de Tocantins-TO. Os espectros de

excitação e de emissão foram obtidos usando-se uma lâmpada de Xenônio (150W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo no laboratório de espectroscopia de terras raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE-PE.

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Temperatura e Tempo de Chama de Combustão

A Tabela 4 apresenta as características das reações com relação à cor, tempo e temperatura da chama de combustão e temperatura da placa utilizada para síntese. Foram realizadas oito reações para cada composição de forma a obter uma média destes resultados. Estes parâmetros são importantes, pois ambos influenciam diretamente nas características finais dos pós obtidos. Porém estes parâmetros dependem da característica intrínseca de cada sistema [51] e podem ser otimizados por meio de variações nas condições da síntese, tais como tipo de recipiente, tipo de precursor e forma de aquecimento utilizado para as reações [52]. A temperatura da placa de aquecimento foi medida alguns segundos antes da reação entrar em ignição.

Tabela 4 – Tempo, temperatura e cor da chama de combustão de acordo com a proporção de Yb:Er utilizada e temperatura da placa utilizada para síntese.

Proporção	2:1	5:1	10:1
Tempo de chama (s)	14	18	16
Temperatura da placa (°C)	483	557	553
Temperatura da chama (°C)	727	713	794
Cor da chama	Amarela	Amarela	Amarela

Podemos observar por meio dos dados relatados na Tabela 4 que a temperatura média da placa foi em torno de 531°C um pouco acima do valor máximo do fabricante que é de 480°C. Com relação às temperaturas máximas da chama de combustão observar-se um aumento de temperatura entre as composições 2:1 e 10:1, enquanto para a composição de 5:1 observou-se uma redução pequena da temperatura em relação a composição 2:1. A temperatura máxima alcançada durante a chama para composição 5:1 foi inferior a temperatura medida quando comparado com as demais, esta redução de temperatura pode contribuir para o possível surgimento de segunda fase em maior proporção quando comparado a composição 2:1. Por outro lado, podemos observar que o

tempo de chama máxima de combustão aumentou com a adição de itérbio mantendo érbio constante, ou seja, aumento em relação à co-dopagem. Observou-se também que a coloração da chama foi amarela para todas as composições avaliadas.

4.2 - Difração de Raios-X

A Figura 10 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós da fase espinélio ZnAl_2O_4 co-dopado com íons $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ obtidos por reação de combustão nas proporções 2:1, 5:1 e 10:1 em mols. Podemos observar a presença da fase majoritária cristalina do espinélio $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Yb}:\text{Er}$ com ficha cristalográfica (JCPDS # 74-1136 do ZnAl_2O_4) para todas as composições preparadas. Observou-se traços de fase secundárias ZnO (ghanite) (JCPDS 75-0576) nas composições 2:1 e 5:1, a composição 10:1 apresentou além das fases citadas para as amostras anteriores podemos perceber a presença da fase $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (JCPDS #23-1476). Isto pode ser explicado devido ao aumento da concentração de Yb que afeta diretamente na estrutura da rede hospedeira causando um aumento excessivo de segunda fase.

De acordo com Streck et al [36] íons com valência +3 como os lantanídeos podem substituir parcialmente íons trivalentes como Al^{3+} . Isto pode ser explicado por causa do tamanho dos raios iônicos que são 0,75; 0,85 e 0,88 Å, de suas cargas elementares que é $3+$ e da eletropositividade próximas dos íons Al^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} , respectivamente. Porém, observa-se neste trabalho em todas as composições estudadas, que ocorre uma queda no limite de solubilidade com relação a substituição dos íons de Al^{3+} na matriz pelos íons $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ co-dopados quando preparados por reação de combustão. Van de Laag et al. [12] avaliaram as propriedades estruturais, termofísicas, elásticas e dielétricas do aluminato de zinco preparados por diferentes tempos de reação e métodos de sínteses como o estado-sólido, co-precipitação e o sol-gel. Em seus estudos reportaram a presença da fase majoritária do ZnAl_2O_4 (JPDS # 05-0669) e presença da segunda fase ZnO (JPDS # 36-1451). Comparando com os resultados obtidos na preparação do ZnAl_2O_4 co-dopados com Yb:Er podemos observar que com exceção da composição 5:1 a presença das segundas fases principalmente ZnO foram muito discretas quando comparado com a quantidade de segunda fase ZnO reportada por Van de Laag et al. [12]. Barros et al [16] também sintetizou o aluminato de zinco dopado com európio por reação de combustão e observou que todos os pós apresentavam a fase majoritária do espinélio $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ e traços de fases secundárias EuAlO_4 e ZnO . Verificou-se que a

quantidade de fase secundária foi diretamente proporcional à concentração de íon dopante utilizada durante a síntese.

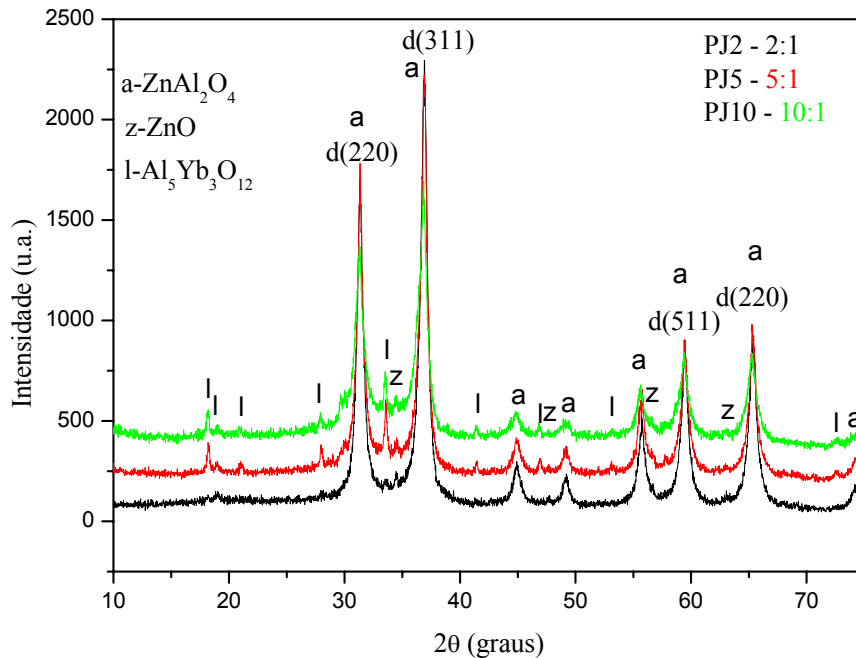


Figura 10 – Difratoformas de raios-X dos pós obtidos por reação de combustão.

A Tabela 5 apresenta os resultados de grau de cristalinidade absoluta, relativa e tamanho de cristalito para a fase majoritária do espinélio $ZnAl_2O_4:Yb:Er$ determinados a partir dos dados de difração de raios-X.

Tabela 5 – Grau de cristalinidade absoluta, relativa e tamanho do cristalito para a fase majoritária (espinélio $ZnAl_2O_4:Yb:Er$).

Proporções Yb:Er (mol)	Grau de cristalinidade (%)	Grau de cristalinidade relativa (%)	Tamanho de cristalito (nm)
2:1	45,4	98,7	13,9
5:1	46,0	100	15,8
10:1	39,2	85,2	10,6

Podemos observar que a composição com proporção 2:1 apresentou o maior percentual de cristalinidade quando comparado com as demais composições (Tabela 5). Isto ocorre em função da menor proporção de íons co-dopados, o que favorece a maior cristalização da fase $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ com traços de segunda fase em menor proporção. Observe que mesmo a composição 5:1 que apresentou menor temperatura de combustão, quando comparado as demais composições 2:1 e 10:1 resultou em maior cristalinidade da fase desejada $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$, visto a co-dopagem ter sido inferior a da composição 10:1 que resultou no menor valor de cristalinidade relativa. Fica evidente que o aumento da concentração de Yb:Er favorece assim, a formação das fases secundárias ZnO e $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ em maior intensidade.

A Figura 11 nos mostra a concentração das fases para cada composição estudada. Podemos observar que a composição 2:1 apresenta o maior percentual da fase majoritária $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ ($\pm 85\%$) e a menor quantidade de fases secundárias. Para composição 10:1 apesar do elevado percentual da fase majoritária $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$, observamos quantidade de fases secundárias em maior percentual quando comparado a composição 2:1. Isto se deu em função da maior concentração de íons co-dopados e não em função da temperatura de chama de combustão. Pois a maior temperatura observada para composição 10:1 resultou no aumento do limite de solubilidade, o que permitiu obter um percentual da fase $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ (70%) muito próxima do valor obtido para composição 5:1 que apresentou menor temperatura de combustão em relação a composição 10:1.

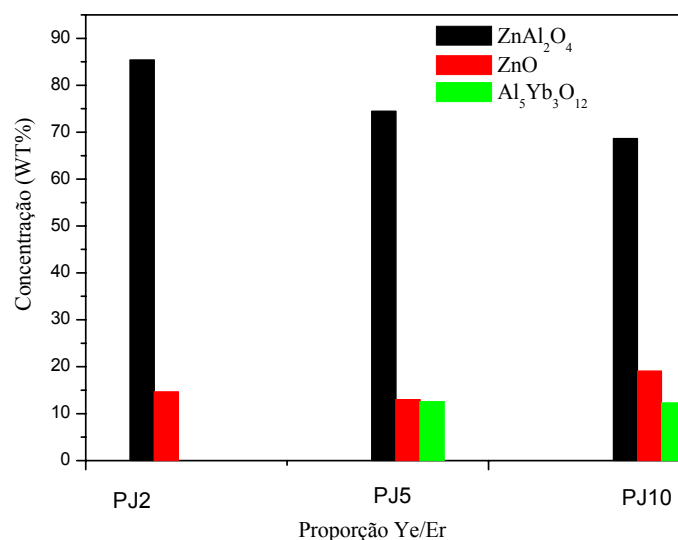
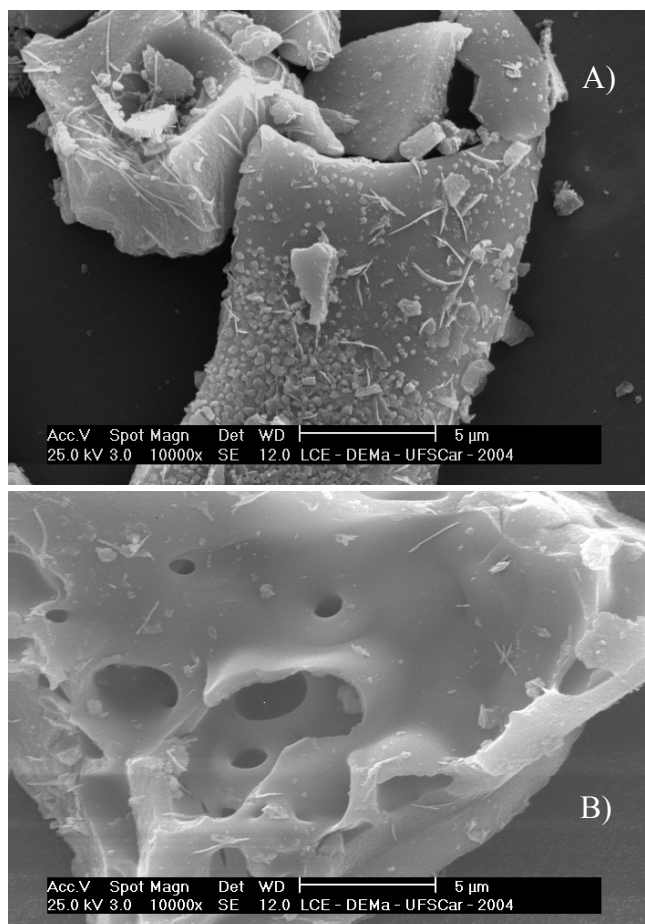


Figura 11 – Concentração das fases presentes em cada composição.

4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos pós das composições com proporção 2:1; 5:1 e 10:1 estão mostradas nas Figuras 12a, b, e c. Podemos observar a formação de aglomerados de partículas na forma de placas porosas provenientes da matriz $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ e também a presença de pequenos aglomerados provavelmente das fases secundárias sobre a superfície dos aglomerados maiores. A baixa solubilidade dos íons Yb:Er na superfície do ZnAl_2O_4 levou a formação de fase secundárias na superfície da fase majoritária.

Na Figura 12b, e 12c podemos observar a superfície de um grande aglomerado formado pela fase majoritária (com coloração mais escura) e sobre a mesma, quantidades bem significantes de pequenos aglomerados das fases secundárias (com coloração mais clara) que estão sendo formadas provavelmente pela presença de uma maior concentração dos íons Yb:Er. Isto mostra que as temperaturas de chama de combustão alcançadas (648 e 705°C) para as composições 2:1 e 10:1, respectivamente e o pouco tempo de chama da reação, bem como os aspectos explosivos da chama de combustão não foram suficientes para a obtenção da fase desejada $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ sem presença de fases secundárias.



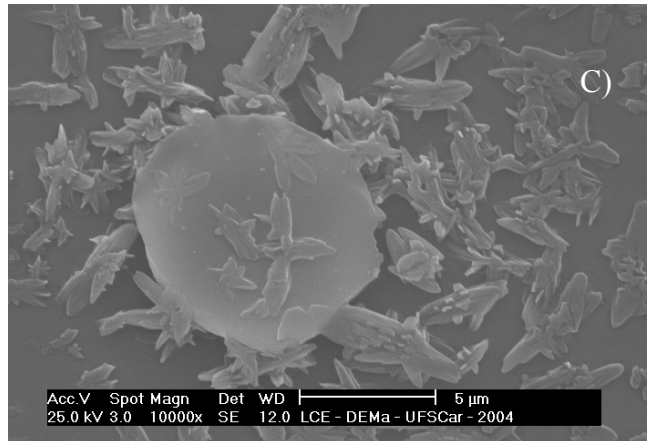


Figura 12 - Micrografias dos pós obtidos por MEV (a) 2:1, (b) 5:1 e (c) 10:1 de proporção Yb:Er.

4.4 – Microscopia de Transmissão Eletrônica (MET)

Os materiais processados por reação de combustão apresentam tamanhos de nanocristais distribuídos sob forma partículas bem definidas quando avaliados por microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 13 mostra as micrografias em imagem de campo claro (BF) obtidas por MET.

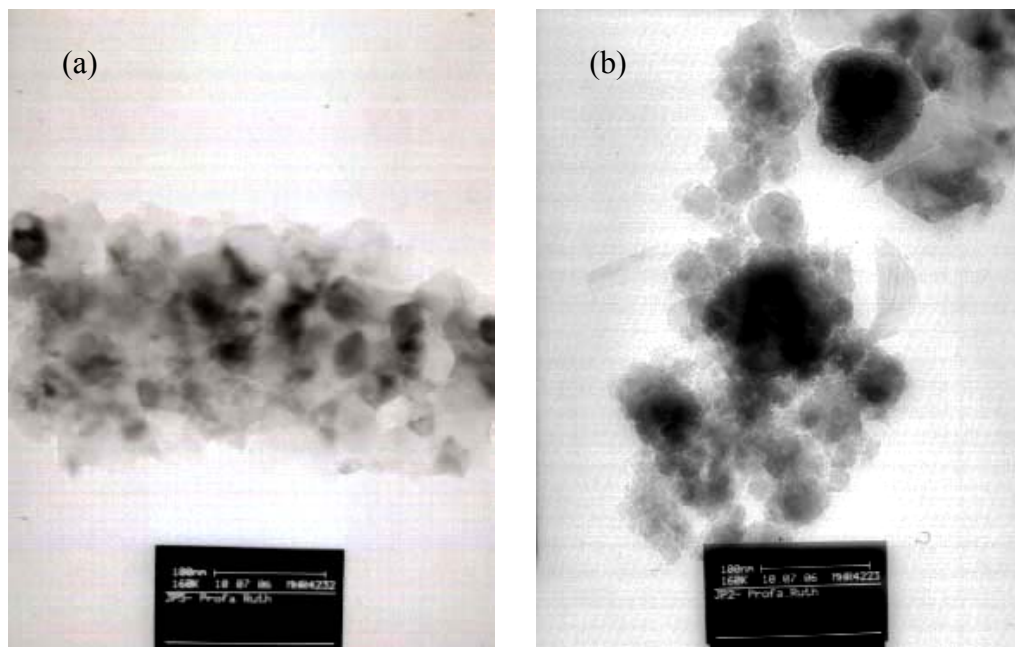


Figura 13 - Microscopia eletrônica de transmissão dos pós obtidos por reação de combustão. (a) proporção 2:1 e (b) proporção 5:1.

Na Figura 13 a e b podemos observamos a nanopartículas de $ZnAl_2O_4Yb:Er$ com os tamanhos médios variando entre 7 e 28 nm para as composições 2: e 5:1, respectivamente. Estes valores de tamanho de partículas foram bastante inferiores aos reportados por Amitrava et al [2] quando estudaram a preparação de $BaTiO_2$ dopado com Er^{+3} preparados pos síntese de emulsão sol-gel onde avaliaram as interações das propriedades óticas do érbio dopados na matriz de $BaTiO_3$ e TiO_2 [2], onde o tamanho médio estimado foi de 30, 50 e 80 nm para amostras processadas a 700, 850 e 1000 °C, respectivamente.

4.5 - Análise de Distribuição Granulométrica

A Figura 14 apresenta os resultados da distribuição do tamanho de aglomerados dos pós obtidos por reação de combustão. Podemos observar que em todas as proporções houve uma distribuição relativamente estreita, com todos os aglomerados variando em torno $15\mu m$, conseqüência do tamanho do cristalito não sofrer variação significativa. Para menor proporção de Yb:Er observa-se por MET a formação de partículas menores e por estas serem mais reativas tendem a aumentar o estado de aglomeração, formando aglomerados medianos maiores, porém menos densos, ou seja mais poros.

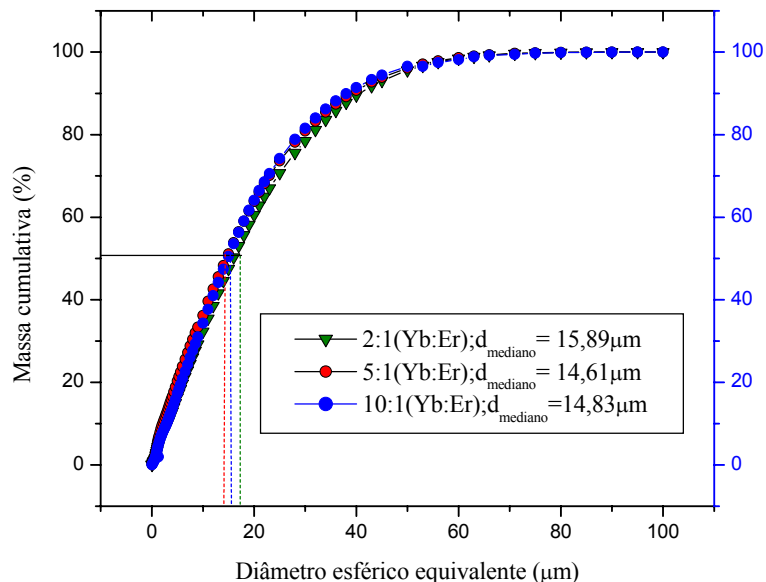


Figura 14 - Distribuição granulométrica de aglomerados dos pós nas proporções 2:1, 5:1 e 10:1 obtidos por reação de combustão.

4.6 - Análise da Área Superficial por adsorção de Nitrogênio (BET)

A Tabela 6 apresenta os resultados de área superficial e do tamanho de partícula obtido a partir da área superficial. De uma forma geral o aumento na proporção de íons Yb^{+3} mantendo constante o Er^{+3} favoreceu a um leve aumento da área superficial e conseqüentemente redução do tamanho das partículas. Os resultados estão em concordância com o tamanho médio de aglomerados. Pois partículas menores tendem a formar maiores aglomerados. Estes resultados também estão em concordância com os resultados de tempo e temperatura de reação. Portanto, podemos observar que a amostra 10:1 foi a que apresentou maior temperatura e tempo relativamente maior quando comparado a amostra 2:1 favorecendo assim a formação de fases secundárias em maior intensidade e por outro lado partículas maiores e menos aglomeradas. Para o calculo do tamanho de partícula por BET utilizou-se como referência da densidade teórica de $4,611 \text{ g/cm}^3$ para ZnAl_2O_4 [12].

Tabela 6 – Tamanho de partícula estimado a partir da área superficial

Teor $\text{Yb}^{+3}:\text{Er}^{3+}$ (mol)	Área superficial (m^2/g)	Tamanho de partícula (nm)
2:1	9,52	137,5
5:1	11,90	110,0
10:1	14,55	90,03

4.7 – Conversão ascendente de energia das amostras de ZnAl_2O_4 dopadas com Yb:Er.

A conversão ascendente de energia (up-conversion) para os pós de ZnAl_2O_4 co-dopados com Yb:Er foram analisados sob a excitação infravermelha abaixo de aproximadamente 980 nm obtidos na faixa de temperatura ambiente. As emissões observadas foram atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~525nm), $^2\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~550nm) para a cor verde e $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~655nm) para a cor vermelha para os íons de érbio. A geração destas transições foi possível devido a eficiência de transferência de energia no processo envolvendo os íons $\text{Yb}^{+3} \leftrightarrow \text{Er}^{+3}$. [53]. O diagrama esquemático representativo de níveis de energia envolvendo a emissão up-conversion do ZnAl_2O_4 co-dopado com Yb^{+3} e Er^{+3} envolvida no processo sob a excitação infravermelha estão mostrados na

Figura 15. Podemos perceber que é possível ocorrer a relaxação cruzada provocada pela adição de um íon Yb^{+3} previamente excitado, o qual conduz a uma excitação do íon érbio para níveis superiores através do novo processo de transferência dado por ${}^2\text{F}_{5/2} \leftrightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ (Yb^{+3}) — ${}^4\text{I}_{11/2} \leftrightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$ (Er^{+3}).

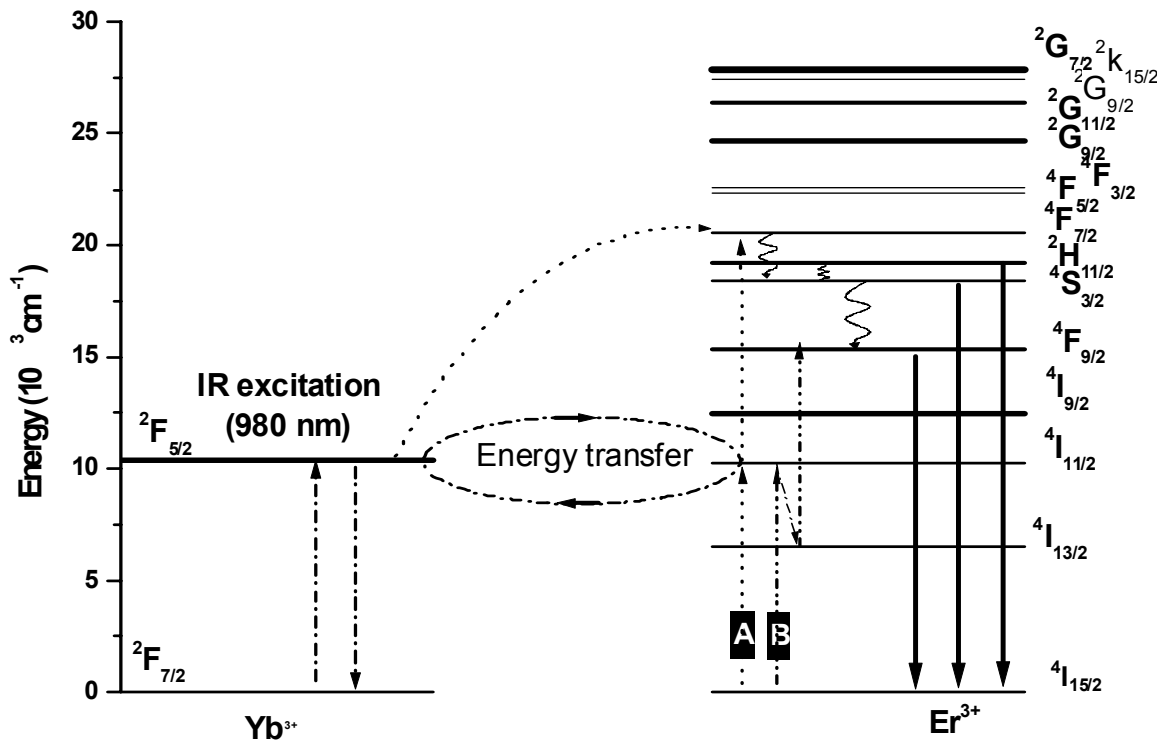


Figura 15 - Diagrama esquemático representativo do processo envolvendo excitação e emissão.

No momento da transição o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ é novamente excitado no aluminato de zinco para níveis energéticos de intensidade elevada correspondente a transição do tipo ${}^4\text{F}_{9/2} \leftrightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Um outro fator importante que deve ser constatado é a elevada emissão vermelha que aparece devido às transições sob absorção de 980 nm de radiação. Assim, o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ com a população proporcional a força de excitação do diodo laser e tornando a se excitar para o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$ (Er^{+3}) provoca a relaxação não radiativa de muitos fônons (multifonon) ocupando assim o nível ${}^3\text{I}_{13/2}$ do Er^{+3} .

A Figura 16 a, b e c nos mostra respectivamente o espectro visível para os pós do ZnAl_2O_4 co-dopados com $\text{Yb}:\text{Er}$ nas proporções 2:1, 5:1 e 10:1 analisados com o uso de excitação infravermelha abaixo de aproximadamente 980 nm obtidos na faixa da temperatura ambiente.

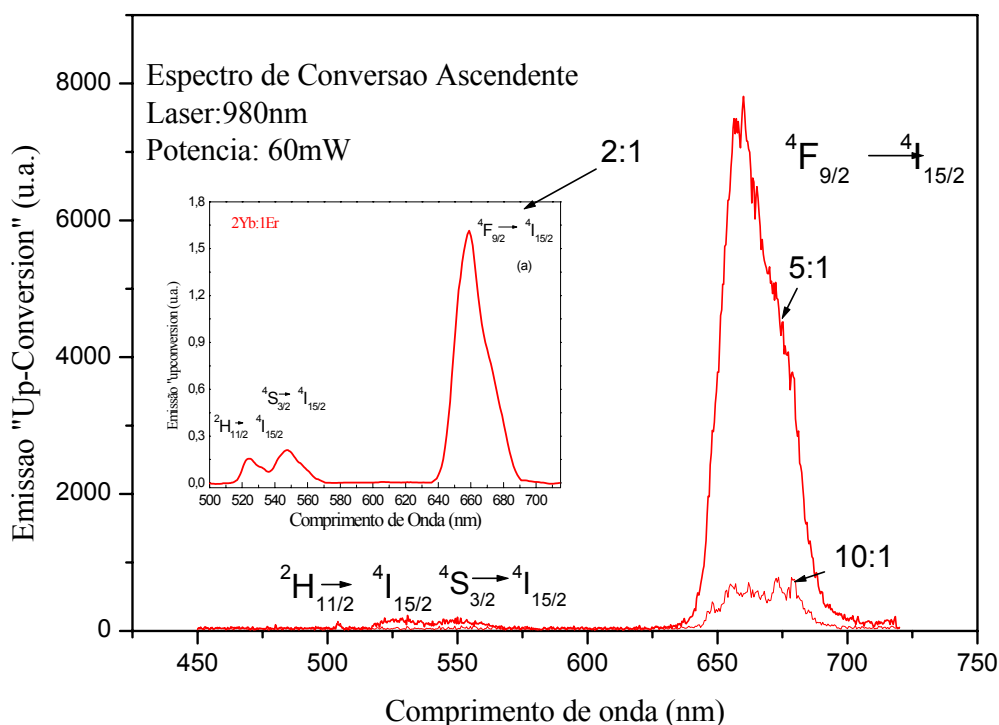


Figura 16 - Espectro de conversão ascendente para o $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{Yb:Er}$.

Por meio da Figura 16 podemos observar baixas emissões correspondentes às transições do estado excitado para o estado de menor energia. A emissão verde e vermelha de bandas com comprimento de onda em torno de 525, 550 e 655 nm são bem definidas, porém de baixa intensidade. Tais emissões observadas foram e atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~525nm), $^2\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~550nm) para a cor verde e $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~655nm) para a cor vermelha para os íons de érbio. Para a composição de 5:1 podemos observar as transições do tipo $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~655nm) para a cor vermelha bastante intensa quando comparado com a composição 2:1 e emissões muito fracas atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~525nm), $^2\text{S}_{3/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ (~550nm) para a cor verde. Observa-se que o aumento na proporção de itérbio de 5 para 10 mantendo-se o érbio constante (composição 10:1) levou ao surgimento da transição $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{15/2}$, porém com menos intensidade que da amostra 5:1.

Quando os íons lantanídeos são incorporados (como dopantes) a uma matriz cristalina são observadas transições radiativas $4f \rightarrow 4f$, [1, 27], estas transições podem ocorrer via dipolo elétrico forçado (DEF), dipolo magnético (DM) ou quadriplolo elétrico (QM) são provocados pela ação do campo ligante que distorce o íon livre. As

transições via DEF e as transições DM ($0 \leftrightarrow 0$) dependem da simetria em torno do íon opticamente ativo e portanto nos dar uma indicação do grau de simetria do sistema [27]. De acordo com a Figura 16 percebemos que o espectro de emissão da amostra 5:1 identifica transições características do íon érbio centrado em 655 nm (${}^4F_{9/2} \leftrightarrow {}^4I_{15/2}$) e do íon itérbio centrados em 550 nm (${}^2F_{5/2} \leftrightarrow {}^2F_{7/2}$). Para a amostra 10:1, podemos ver que houve um declínio na intensidade de luminescência resultante da diminuição da distância entre os íons dopantes (ativadores) dentro da matriz, provocando a migração de energia de excitação por transferência ressonante entre íons de mesma espécie, neste caso o íon Er^{+3} . Este mecanismo chamado de relaxação cruzada faz com que uma porção de energia seja dissipada na forma de energia não radiativa. O efeito da relaxação cruzada dificilmente aparece para baixas concentrações, pois a distancia entre ativadores é grande, de tal modo que a transferência de energia entre os mesmos é dificultada. Por exemplo, a composição 2:1.

Em função dos melhores resultados apresentados pela co-dopagem de íons Yb:Er na proporção de 5:1 em relação as demais, surgiu o interesse em avaliar as transições em função do aumento da potência infravermelha do diodo-laser (Figura 17). O espectro de conversão situado na região de 500 a 580 nanômetro desta amostra (5:1) mostrou-se visíveis em torno de 500 a 575 nm. Porém quando aumentamos a potencia (e conseqüentemente a temperatura), a emissão aumenta para picos máximos em torno de 655nm de modo que as transições ${}^4F_{9/2} - {}^4I_{15/2}$ são favorecidos cada vez mais.

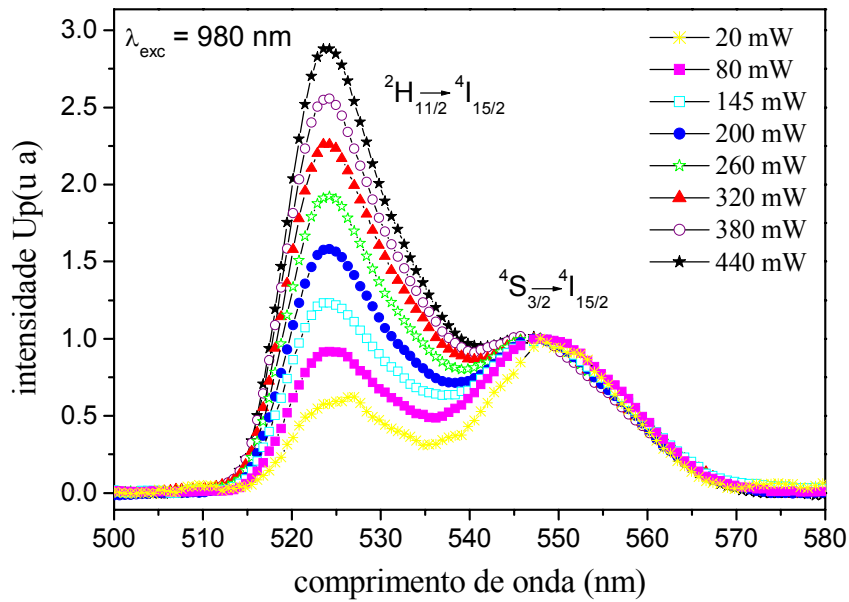


Figura 17 - Conversão ascendente de energia com variação na potência infravermelha do diodo-laser para composição 5:1.

O processo de conversão ascendente de energia pode ser mais bem avaliado quando nos referimos a sua intensidade, para isso, utilizamos os parâmetros de emissão (I_s) com o aumento da potência infravermelha do diodo-laser (I), e a intensidade de emissão Up-Conversion sendo proporcional ao valor “ n ”. Tal mecanismo de excitações pode ser mais bem representado por meio da equação abaixo:

$$I_s \propto I^n \quad (7)$$

onde ($n = 2,3,4...$) representa o número de fótons absorvidos pelo infravermelho e o número de fótons visíveis emitidos. A partir desta equação é possível construir o gráfico $\log(I_s) \times \log(I^n)$ resultando em uma linha reta com inclinação igual a n . A Figura 18 apresenta a dependência de intensidades verdes e vermelhas O que pode ser visto são dependências lineares com coeficientes de inclinação de 2.06 para o verde e de 1.94 para emissões vermelhas. Estes resultados confirmam a absorção de dois fótons envolvidos nos processos de conversão ascendente de energia.

Resultados semelhantes foram encontrados por Hongtao Sun et al [4] quando avaliaram o comportamento das bandas de emissão correspondentes 525-, 546 e 657-nm

sob a excitação de 975- nm valores de n iguais a 1,87, 1,89 e 1,86 em Er:Yb co-dopados na matriz vítrea de $S_{10}P_{60}B_{30}$.

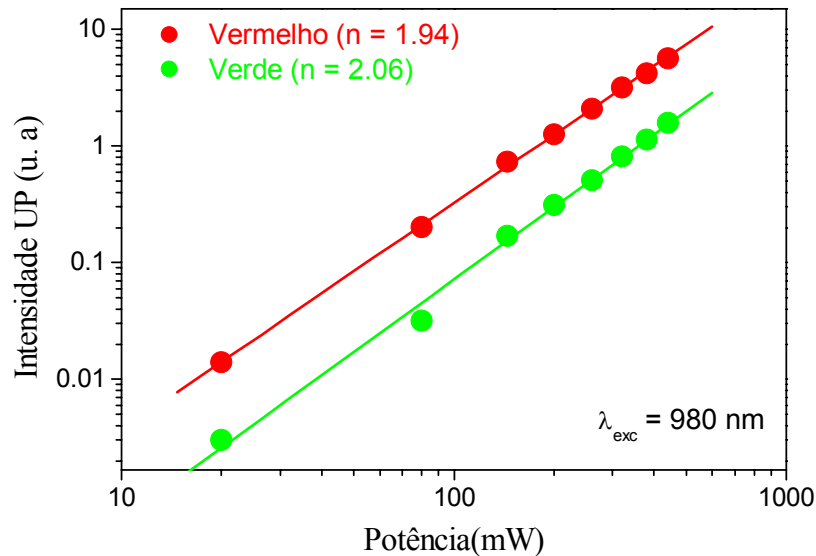


Figura 18 - Dependência da intensidade de emissão verde e vermelha para a proporção 5:1.

O estudo do efeito da concentração do íon Yb^{+3} nos mostra que a intensidade up-conversion referente à transição $^2H_{11/2} - ^4I_{15/2}$ é bastante inferior quando comparado com o índice do Er^{+3} que é relativo à transição $^4F_{9/2} - ^4I_{15/2}$. Sendo assim, a intensidade de luminescência verde não excede a emissão vermelha nas amostras de concentrações de Yb^{+3} estudada. Isto significa que, se não ocorrer o mecanismo descrito acima (Figura 18), a emissão vermelha não excederia a verde. A intensidade up-conversion de emissão vermelha se mostra com um crescimento rápido relativo à linha ascendente e excede o verde para todas as concentrações de itérbio estudado. O predomínio da emissão vermelha em relação à verde foi observado por Wang et al [54] quando estudaram a conversão ascendente de energia para o íons Er^{+3} em nanocristais de ZnO produzidos por dois fótons de energia.

5.0 – CONCLUSÕES

1. A síntese por reação de combustão foi favorável para a obtenção de pós $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Yb:Er}$ constituídos de tamanho de cristalito entre $18 \pm 1\text{nm}$ e tamanho de partícula calculado por MET que variaram em torno 9 à 29 nm.

2. Os difratogramas de raios-X mostram a presença da fase ZnAl_2O_4 (fase majoritária) com incorporação dos íons co-dopados itérbio e érbio em todas as composições. Para as composições 2:1. Observamos o ZnAl_2O_4 (fase majoritária), traços das fases secundárias ZnO. Para a amostra 5:1 e 10:1 percebemos a fase majoritária, ZnO, e ainda quantidades significativas de $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

3. Para todas as proporções estudadas observou-se a formação de aglomerados da fase majoritária no formato de placas irregulares com presença de segunda fase na superfície dos mesmos de tamanho variando em torno de 14,83 a 15,89 μm .

4. O aumento na proporção de Yb:Er alterou o comportamento da síntese, resultando em maior temperatura maior tempo de combustão, conseqüentemente isso contribuiu para o aumento na intensidade das fases secundárias, e formação de partículas menores e mais aglomeradas.

5. A partir dos espectros de emissão das amostras foi possível perceber que a luminescência vermelha teve predominância em relação a verde quando submetidos à excitação infravermelha.

6. Ao compararmos os espectros de luminescência *Upconversion* dos pós em todas as proporções avaliadas foi possível observar uma menor intensidade relativa de emissão para os pós co-dopados com a concentração 10:1 em mols devido à auto supressão dos íons envolvidos quando houve um relativo aumento na concentração. Conseqüentemente uma diminuição das distancias íon-íon favoreceram para o surgimento de relaxações cruzadas.

7. A composição 5:1 apresentou melhor emissão upconversion quando comparado com a composição 2:1 e 10:1. Devido provavelmente a uma boa acomodação dos íons Yb:Er dentro da matriz favorecendo a transferência de energia entre estados de transição.

8. Verificou--se que as eficiências verdes e vermelhas das emissões do upconversion destas amostras sob uma excitação de 980 nanômetros são consideravelmente elevadas devido a estabilidade química do aluminato de zinco.

9. Os resultados obtidos mostraram-se promissor para aplicações em fósforos nos painéis de exposição de plasma (PDP), e em outros dispositivos optoelectronicos e photonicos.

7.0- SUGESTÕES DE PESQUISAS

1 - Estudar o efeito da dopagem de outros íons trivalentes com o Y^{+3} no aluminato de zinco, visando o melhoramento na eficiência upconversion

2- Obter por reação de combustão $BaTiO_3$ co-dopados com Yb:Er

3- Fazer outras proporções de co-dopagem no aluminato como, por exemplo, (3:1, 4:1, 5:3, 6:1) para assim avaliar melhor as fases formadas no momento da reação.

8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. R. N. Bhargava, D. Gallagher. "Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS". *Physic Review Letters*, 72 (1994) 416.
- [2]. A. Patra, C. S. Friend, R. Kapoor, P. N. Prasad. "Upconversion in Er³⁺:ZrO₂ Nanocrystals". *Chemistry Materials*, 15 (2003) 3650-3655.
- [3]. Irena Sokólska. "Infrared to visible conversion of radiation in some Ho³⁺-doped oxide and fluoride crystals". *Journal of Alloys and Compounds*, 341 (2002) 288-293.
- [4]. Hongtao Sun, Shixun Dai, Shiqing Xu, Lei Wen, Lili Hu and Zhonghong Jiang "Optical transitions and frequency upconversion fluorescence of Er³⁺/Yb³⁺-codoped strontium-lead-bismuth glasses". *Materials Letters*, 58 (2004) 3948-3951.
- [5]. N. Bloembergen, "Solid state infrared quantum counters". *Physic Review Letters*, 2 (1959) 84.
- [6]. LIEC: Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmica. Materiais luminescentes, disponível em:
<http://liec.ufscar.br//ceramica/pesquisa/luminescencia/>. Acesso em 06 de Setembro de 2005.
- [7]. A. S. S. Camargo, J. A. Simoneti, M. R. Davolos. "Investigação de Er³⁺ nos dois sítios cristalográficos de Ga₂SiO₅ através da fotoluminescência resolvida no temp". *Química Nova*, 23 (6) (2000) 742-747.
- [8]. F. Auzel, "Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids". *Chemistry Rewiu* 104 (2004) 139-173.
- [9]. Willian. F Smith. "Princípios de Ciências e Engenharia de Materiais". 3ª edição. Editora: McGran-Hell -Portugal (1998).
- [10]. W. S. D. J. Hong, L. C. X. Yang and M. N. Arman, "Reaction Sintering of ZnO Al₂O₃". *Journal Americam Ceramic Society*, 1995, 78, 3217-3224.
- [11]. J. T., Keller, D. K. Agrawal, and H. A. McKinstry, "Quantitative XRD studies of ZnAl₂O₄ (Spinel) Synthesized by sol-gel and power methods". *Advance Ceramic Materials*, 3 (1988) 420-422.

- [12]. N. J. Van der Laag, M. D. Snel, P. C. M. M. Magusin, G. With.” Structural, elastic, thermophysical and dielectric properties of Zinc aluminate $ZnAl_2O_4$ ”. *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2417-2424.
- [13]. M. A. Valenzuela, J. P. Jacobs, P. Bosch, S. Reije, B. Zapata, and H. H. Brongersma, ” The influence of the preparation method on the surface structure of $ZnAl_2O_4$ ”. *Applied Catalysis A: General*, 148 (1997) 315-324.
- [14]. M Zawadzki and J. Wrzyszc, “Hydrothermal synthesis of nanoporous Zinc aluminate with high surface area”. *Materials Research Bulletin*, 35 (2000) 109-114.
- [15]. A. C. F. M. Costa, M. R. Morelli, R. H. G. A. Kiminani. “Combustion synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn powders”. *Journal Materials Synthesis Processing*, 9 [6] (2001) 347-352.
- [16]. B. S. Barros, P. S. Melo, L. Gama, S. Alves Jr, E. Fagury - Neto, R. H. G. Kiminami, A. C. F. M. Costa. “Propriedades luminescentes do $ZnAl_2O_4$ dopados com íons Eu^{+3} e Tb^{+3} obtidos por reação de combustão”. *Cerâmica* 51 (2005) 63-69.
- [17] <http://www.if.ufrgs.br/texfis.01043/2001/Paulo/Introdução.html>. acesso 2/04/2005.
- [18]. R. Eisberg e R. Resnick. Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Editora Campus Ltda, Rio de Janeiro (1979).
- [19]. <http://www.Astro.vaq.vol.br/~janelaga> 215/aula 05/cap5a.htm acesso em 12/04/05.
- [20]. N. D. Jr Callister; Ciências e Engenharia de Materiais: uma Introdução. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC- Livros técnicos e científicos Editora 514, 2002.
- [21]. P. R. Lucena, F. M. Pontes, C. d. Pinheiro, E. Longo, P. S. Pizani, S. Lazaro, A. G. Souza, I. M. G. dos Santos. “Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural” *Cerâmica* 50 (2004) 138-144.
- [22]. <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia2000/turmaA/grupo6/fosforescencia.htm> acesso em 28/08/2005.
- [23] A. R Präss, Formas de radiação emissoras de luz <www.fisicanet.terra.com.br>, acesso em 26/10/2004.
- [24]. Fotolumiscência <www.liec.ufscar.br> acesso em 28/08/2005.
- [25]. J. C. Wright, Up-Conversion and excited state energy transfer in Rare-Earth doped materials-Topics in Applied Physics, ed. F. K.Fong-Springer-Verlar, Berlin, 1976.
- [26]. R. Naccache, F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli and G. C. Righini. ”Upconversion luminescence of a calcium sodium

- aluminosilicate glass doped with erbium” *Materials Letters*, 58, (16), (2004) 2207-2212.
- [27]. J. E. C. da Silva, tese de doutorado, “Geração de controle das cores-luz primárias em materiais vítreos dopados com tríades de lantanídeos” Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (2001).
- [28]. X. Wei and D. Chen. “Synthesis and characterization of nanosized zinc aluminate spinel by sol–gel technique”. *Materials Letters*, 60 (2006) 823-827.
- [29]. J. Wrzyszez, M. Zawadzki, J. Trawezynski, “A method for obtaining thymol by gas phase catalytic alkylation of m-cresol over zinc aluminate spnel” *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 207-213.
- [30]. C. C. Phifer, ”The structure of barium zinc aluminate glasses”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 152 (1993) 157-160.
- [31]. D. A. Fumo, M. R. Morelli, A. M. Segadães, “Combustion synthesis of calcium aluminates”. *Materials Research Bulletin*, 31, (1996) 1243- 1245.
- [32]. J. Wrzyszez, M. Zawadzki, A. M. Trzeciak, “Rhodium complexes supported on zinc aluminate spinel as catalysts for hydroformylation and hydrogenation: preparation and activity”. *Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical* 189 (2002) 203-210.
- [33]. P. Artizzu-Duart, J. M. Millet, N. Guilhaume, E. Garbowski and M. Primet “Catalytic combustion of methane on substituted barium hexaaluminates”. *Catalysis Today*, 59, (2000) 163-177.
- [34]. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun and L. S. Wen, Z. Chen, E. Shi, Y. Zhing,” Properties of ZnO:Al films on polyester produced by dc magnetron reactive sputtering”. *Materials Letters*, 50 (2001) 97-102.
- [35]. R. Martínez-Martínez, M. García-Hipólito, L. Huerta, J. Rickards, U. Caldiño and C. Falcony. “Studies on blue and red photoluminescence from $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{+3}:\text{Mn}^{+2}$ coating synthesized by spray pyrolises technique”. *Thin Solid Films*, 515 (2006) 607-610.
- [36]. W. Strek, P. Derén, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, J. wrzyszcz, “Synthesis and luminescence properties of Eu^{+3} -doped LaAlO_3 nonocrystals” *Journal Alloys & Compound*, 300-301 (2000) 456-458.
- [37]. C. F. Zasso. “A influencia da granulometria de corantes e esmaltes no desenvolvimento das cores”. *Cerâmica Industrial*, 3 (1998) 13-17.

- [38]. G. F. Sá; O. L. Malta; C. M. Donegá, A.M. Simas, R. L. Longo; P. Santa Cruz, Silva Jr. “Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes”. *Chemistry*, 196 (2000) 165-195.
- [39]. M. Dejneka, E. Snitzer, R. E. Riman; “spectroscopic characterization of Wu^{+3} -doped inorganic and alkoxide gel-gel derived fluorozirconate glass and Zirconium fluoride gels”. *Journal of Luminescence*, 65 (1995) 227.
- [40]. O. A. Serra, E. J.Nassar, P. S.Calefi; I. L. V.Rosa; “The blue phosphor Sr_2CeO_4 synthesized by pechini’s method”. *Journal Alloys & Compounds*, 838 (1198) 275-277,
- [41]. R. Reisfeld, M. Gaft, G. Boulon, C. Panczer and C. K. Jørgensen. “Laser-induced luminescence of rare-earth elements in natural fluor-apatites “. *Journal of Luminescence*, 69 (1996) 343-353.
- [42]. Rasfeld. R.; Structure and bonding 22, Springer-verlag. New York, 1975.J.
- [43]. Color Science. Wyszecki and W. S. Stiles, Wiley - New York (1966).
- [44]. E. Merzbacher, Quantic Mechanics, Ed. John Wiley & Sons, Inc. NY. (1998).
- [45]. I. Calero, A. Carola. Influencia do Oxigênio na Fotoluminescência do Er^{+3} em a-Si:H_Campinas SP: 2000. Tese de (Mestrado) Universidade Estadual de Campinas (UNICAMPI).
- [46]. S. R. Jain, K. C. Adiga, V. Pai Verneker, “Combustion studies on ammonium perchorate trymethylammonium perchorate mixtures”. *Combustion and Flame*, 40 (1981) 71-79.
- [47]. Luis Fernández-Barquín, Maxim V. Kuznetsov, Yuri G. Morozov, Quentin A. Pankhurst and Ivan P. Parkin “Combustion synthesis of chromium-substituted lithium ferrites $Li_{0.5}Fe_{2.5-x}Cr_xO_4$ ($x \leq 2.0$): Rietveld analysis and magnetic measurements”. *International Journal of Inorganic Materials*, 1 (1999) 311-316.
- [48]. A. M. Segadães, M. R. Morelli, and R. G. A. Kiminami, “Combustion synthesis of aluminium titanate”. *Journal of the european ceramic society*. 18 (1998) 771-781.
- [49]. H. Klung, L. Alexander, X-Ray Powder Procedures, Ed. Wiley, New York (1962) 491.
- [50]. Reed, J. S. Principles of Ceramics Processing. USA: John Wiley (1995).
- [51] Y-C. Long, Z-D. Zhang, K. Dwight and A. Wold, “Preparation and characterization of ZrO_2 stabilized with Ru(IV) and La(III)”. *Journal Materials Research*, 28 (1988) 631-636.

- [52]. A. C. F. M. Costa. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn/ São Carlos: UFSCar, 2002 221p Tese de (doutorado) Universidade Federal de São Carlos (2002).
- [53] M. A. Chamarro and R. Cases “Infrared to visible upconversion of Er^{3+} ions in Yb^{3+} doped fluorohafnate glasses”. *Journal of Luminescence*, 46(1990) 59-65.
- [54]. Yi-Min Hua, Q. Li, Ying-Li Chen and Yi-Xin Chen,” Frequency upconversion in Er^{3+} - and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ -doped silica fibers” *Optics Communications*, 88 (1992) 441-445.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)