

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOSILCATOS  
LUMINESCENTES PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS**

por

**Verônica de Carvalho Teixeira**

**São Cristóvão – SE**

**Março de 2010**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Verônica De Carvalho Teixeira

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ALUMINOSILCATOS  
LUMINESCENTES PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio.

**São Cristóvão – SE**

**Março de 2010**

*“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito.”*

Isaac Newton

*Dedico este trabalho à minha mãe Maria José,  
aos meus avós, D. Percília e Sr. Florentino,  
aos meus irmãos, Evandro e Junior  
e ao meu noivo Renato.*

## ***AGRADECIMENTOS***

Agradeço a Deus, pela existência e por me capacitar de chegar até aqui. Obrigada Senhor! Obrigada Divino Espírito Santo!

Ao meu orientador, que com toda paciência do mundo soube me conduzir por esse caminho mágico da ciência e me ajudou a alcançar mais um degrau. Além de orientador e professor soube ser um verdadeiro amigo em todos os momentos. Obrigada Mário!

Muito obrigada à minha mãe, Maria José, a minha avó, D. Percília e a minha tia Lúcia por terem me tornado o que sou. Vocês são meus maiores exemplos de vida. Amo vocês incondicionalmente!

Aos meus irmãozinhos maravilhosos Evandro e Junior, que souberam entender a minha ausência em muitos momentos que não podia estar com eles... Em momentos que precisava me isolar para estudar... Valeu meus amores!

À minha família por todo apoio e carinho. Por acreditarem em mim. Obrigada!

Às instituições que deram suporte a esse trabalho: CNPq (bolsa), CAPES, ESCURIAL, FAPITEC-SE, INCT-INAMI, RENAMI, CETENE e FINEP.

A todos os professores que ajudaram em minha formação acadêmica e da vida, obrigada! Muito obrigada pelas discussões e a prontidão de sempre ajudar aos professores Fred, Zélia, Ronaldo e Ledjane;

Ao meu grupo de pesquisas, pelas discussões e amizade! Em especial ao Paulinho (Dr. Paulo Jorge), que pacientemente esteve ao meu lado sempre disposto a ajudar, até mesmo nos momentos mais difíceis... Sempre punha um sorriso no rosto e dizia: “- vamos lá moça, você consegue!”. Obrigada “tio” Paulinho, obrigada meninos e meninas!

Aos técnic@s: Márcio, Jorge e Adriana... Dispensó comentários. Vocês são incríveis! Valeu por tudo!

Aos secretári@s: Kaká, Geo, Álvaro, Jack, Jéssica e André (Meu padrinho!) por me aturarem e estarem sempre dispostos a ajudar.

A uma pessoa mais que especial para mim... Minha grande amiga Claudinha (Uma pessoa *helpis!* Uma pessoa inoxidável, quer dizer... Brilhante! rsrc), sem você tudo seria muito complicado. Obrigada pelo colo, amizade, paciência... Por absolutamente tudo!

Aos meus amigos de sempre... Elisandro, Maria, Suellen, Carol Abreu, Rubinho, Paulinha Bomfim, Cássio, Fabiane, Denise, Kodel, Edilene, Richard, Gilton Passos, Edivanilson, Ginalva, Fabiana Lima, Ulysses, Marco Saulo, Adler, Thamires, Isis, Marcos Bispo, Gisele, Igor, Ramón, Tiago Cordeiro, Marcos Cleisson, Pequeno, Silvinho, Dani, Cabelo, Priscila, Wéverton, Jack, Giordano (mala), Claudiane (Crau)... Valeu galerinha!!!

Ao meu noivo Renato, por tudo! Pelo amor, carinho, amizade, compreensão, paciência... Te amo!!! À família dele (Renato)... Muitíssimo obrigada pelo apoio, pela amizade, carinho... pelo abrigo das chuvas de janeiro, fevereiro, março... e de todos os momentos que preciso. Sem vocês, tudo seria mais difícil.

A todos que de forma direta ou indireta contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho. Muito obrigada!

## **RESUMO**

Este trabalho teve como objetivo a produção e a caracterização de pós cerâmicos de aluminosilicatos de cálcio puro e dopado através dos métodos sol-gel protéico e de uma nova rota, a qual combina o método sol-gel protéico à síntese de estado sólido. O método sol-gel protéico utiliza água de coco (*Cocos nucifera*) como solvente de partida dos precursores solúveis do material a ser obtido. Porém, na produção de aluminosilicatos uma das fontes de silício utilizada foi  $\text{SiO}_2$ , que não é solúvel em água de coco. Em função disso, vários procedimentos foram testados para a síntese desse material. Desta maneira, tornou-se necessária a proposta de uma rota híbrida de produção, a qual combinasse diferentes metodologias para a produção dos pós cerâmicos. Para a metodologia sol-gel protéico usual, utilizou-se tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de Si. A fim de determinar as melhores condições de tempo e temperatura de calcinação nas diferentes rotas de produção, utilizou-se as técnicas de caracterização de análise térmica e DRX. De acordo com as análises de DTA um pico exotérmico em  $930^\circ\text{C}$  indica a formação de fases cristalinas no material produzido com  $\text{SiO}_2$ . Para aquele produzido com TEOS essa etapa é verificada em  $\sim 850^\circ\text{C}$ . Através da difração de raios-X observou-se a produção da fase cristalina única através das duas metodologias, porém a temperaturas de calcinação diferentes:  $1000^\circ\text{C}$  para o material produzido com TEOS, e  $1300^\circ\text{C}$  para aquele produzido com  $\text{SiO}_2$ . Fez-se o cálculo do tamanho de cristalito através da equação de Scherrer e este indicou a produção de materiais nanométricos em ambas as rotas de preparação. Esses resultados também confirmados através de MET. Observou-se ainda colorações diferenciadas para as amostras co-dopadas e dopadas, calcinadas em diferentes condições. De acordo com os resultados das análises ópticas através da absorção óptica, o *band gap* óptico do sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  foi determinado e é da ordem de  $\sim 6$  eV. Foram observadas ainda que a combinação dos dopantes  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  sugerem um processo de transferência de energia na qual a emissão do  $\text{Ce}^{3+}$ , relacionado com a transição  $5d^1 \rightarrow 4f^1$ , excita ressonantemente a transição  ${}^6\text{A}_1(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}/{}^4\text{E}_g(\text{G})$  do íon manganês seguida da emissão associada a transições do  $\text{Mn}^{2+}$ . O digrama de níveis de energia foi obtido para o  $\text{Ce}^{3+}$  e as transições associadas ao  $\text{Mn}^{2+}$  foram identificadas através do diagrama de Tanabe-Sugano, como primeira aproximação.

**Palavras-Chave:** Aluminosilicatos. Sol-Gel Protéico. Rota Híbrida. Transferência de Energia.



## **ABSTRACT**

This work aimed the synthesis and characterization of pure and doped calcium aluminosilicates using the proteic sol-gel method and by a new route, which combines the proteic sol-gel method with the solid state synthesis. In the proteic sol-gel method, coconut water (*Cocos nucifera*) is used as a starting solvent. But for the aluminosilicates synthesis, one of the sources of silicon used was the SiO<sub>2</sub>, which is not soluble in coconut water. Because of that many procedures were tested to synthesize this material. Therefore it was necessary to propose a new hybrid route that would combine different methodologies to produce ceramic powders. For the usual proteic sol-gel methodology, tetraethylortosilicate (TEOS) was used as the source of Si. In order to determine the best conditions of calcination time and temperature for the different routes of calcium aluminosilicate production, thermal analysis and powder x-ray diffraction (DRX) techniques were used. According to the (DTA) analysis, an exothermic peak at 930°C indicates the formation of crystalline phase in the material produced with SiO<sub>2</sub>. For the one produced whit TEOS, this step is verified around 850°C. From the XRD patterns, it was possible to observe the production of the single crystalline phase in both methodologies, however at different calcination temperatures: 1000°C for the material produced via sol-gel, with TEOS, and 1300°C for the one produced by the hybrid methodology. The crystallite size was evaluated using the Scherrer's equation, and the results indicated that the calcined powders in both preparation routes are in nanometric scale. These results were confirmed using the transmission electronic microscopy. Different colorations were observed on the co-doped and calcined doped samples in different conditions. The optical properties of the material were studied and, according to the results obtained using OA, the optical band gap of the Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> system is ~6 ev. It was also observed that the combination of the dopants Ce<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> indicates an energy transfer process in which the Ce<sup>3+</sup> emission, related to the 5d<sup>1</sup> → 4f<sup>1</sup> transition, excites resonantly the <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(S) → <sup>4</sup>A<sub>1g</sub>/<sup>4</sup>E<sub>g</sub>(G) transition of the Mn<sup>2+</sup> ion, followed by the emission associated to Mn<sup>2+</sup> transitions. Beyond that, the energy level diagram was obtained for the Ce<sup>3+</sup> and the transitions associated to the Mn<sup>2+</sup> were identified using the Tanabe-Sugano diagram, as a first approximation.

**Keywords:** Aluminosilicates. Proteic Sol-Gel method. Hybrid Route. Energy transfer.

## ***LISTA DE FIGURAS***

Figura 2.1.	Estrutura Cristalina do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , baseado na estrutura determinada por <a href="#">Malinovskii, et al., 1996</a> . Figura feita com o software Vesta ® <a href="#">Momma, et al., 2008</a> .....	8
Figura 2.2.	(a) Níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado, mostrando a absorção e a emissão do processo de fluorescência. (b) Nível metaestável, promovendo o aumento do atraso entre a excitação e a emissão durante o processo fosforescente. (Adaptado de <a href="#">McKeever, et al., 1997</a> ).....	10
Figura 2.3.	Níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado no caso de um campo cristalino cúbico ou tetraédrico e transições ópticas dos estados 4f e 5d do íon $\text{Ce}^{3+}$ . (Adaptado de <a href="#">Yamaga, et al., 2008</a> ). ....	13
Figura 2.4.	Diagrama de Tanabe-Sugano para íons $d^5$ em ambiente octaédrico. O eixo horizontal indica a intensidade do campo cristalino e o eixo vertical indica o valor da energia dos estados, ambos em unidades do parâmetro de Racah “B” ( <a href="#">Lancashire, 2006</a> ; <a href="#">Figgis, et al., 2000</a> ; <a href="#">Cruse, et al., 1980</a> ). ....	16
Figura 2.5.	Esquema representando a passagem de um sol para gel ou precipitado ( <a href="#">Montes, 2004</a> ). ....	19
Figura 2.6.	Fórmulas químicas dos principais aminoácidos presentes na água de coco ( <a href="#">Lehninger, et al., 1995</a> ).....	21
Figura 2.7.	(a) Exemplo de reação entre o aminoácido alanina e o nitrato de cálcio, mostrando que o cálcio (Ca) foi ancorado no grupo carboxila e que um meio ácido foi formado com o produto $\text{HNO}_3$ . (b) Provável mecanismo de formação do sol no processo sol-gel protéico, onde R representa um radical orgânico, M representa um metal e X está associado ao tipo de sal utilizado (cloreto, nitrato). ....	22
Figura 3.1.	Processo de Produção dos Pós de Aluminosilicatos de Cálcio. Desde a produção de sóis até as primeiras caracterizações estruturais.....	29
Figura 3.2.	Foto do equipamento utilizado para as análises térmicas, em que são observados forno, porta-amostra e hastes de alumina que funcionam como balança nas medidas de TG. ....	31
Figura 3.3.	Difração de raios-X por um cristal, e a dedução da lei de Bragg ( <a href="#">Meneses, 2007</a> ). ....	32
Figura 3.4.	Modelo de Scherrer para o cálculo de tamanho de partícula (Adaptado de <a href="#">Meneses, 2007</a> ). ....	33

Figura 3.5.	Esquema do arranjo usado nas medidas de absorção óptica (Adaptado de <a href="#">Montes, 2009</a> ).	38
Figura 3.6.	Esquema do arranjo usado nas medidas de fotoluminescência – sistema de óptica em “T”	39
Figura 4.1.	Xerogel das amostras produzidas a partir do SiO <sub>2</sub> , com tratamento térmico de 100°C/24h.	42
Figura 4.2.	Xerogel das amostras produzidas a partir do TEOS, com tratamento térmico de 100°C/24h.	42
Figura 4.3.	Medidas de DTA/TG no xerogel produzido com SiO <sub>2</sub> , sob atmosferas oxidante e redutora, com fluxo de gás de 100 mL/min, entre 25 e 1200°C, em barquinha de platina. Pico exotérmico presente nas duas curvas de DTA em ~930°C, relacionado à formação de fases cristalinas.	44
Figura 4.4.	Diagrama de fases do SiO <sub>2</sub> entre 0 e 2200°C e 0 e 11 GPa. Disponível em < <a href="http://www.quartzpage.de/gen_mod.html">http://www.quartzpage.de/gen_mod.html</a> >, acessado dia 01/02/10.	45
Figura 4.5.	Medidas de DTA/TG no xerogel produzido com TEOS, sob atmosferas oxidante e redutora, com fluxo de gás de 100 mL/min, entre 25 e 1200°C, em barquinha de platina. Inserção de figura mostrando curvas de massa da amostra a temperaturas maiores que 800°C.	46
Figura 4.6.	Aumento na região entre 750 e 960°C das medidas de DTA da Figura 4.5.	47
Figura 4.7.	DRX do SiO <sub>2</sub> da Escurial e o padrão de difração do SiO <sub>2</sub> proposto por <a href="#">Nikitin, et al., 2007</a> .	49
Figura 4.8.	DRX dos xerogéis tratados a 100°C/24h, e o padrão de difração do SiO <sub>2</sub> , proposto por <a href="#">Nikitin, et al., 2007</a> .	49
Figura 4.9.	DRX do xerogel pré-calcinado a 700°C/2h, e o padrão de difração do SiO <sub>2</sub> , proposto por <a href="#">Tucker, et al., 2002</a> .	50
Figura 4.10.	DRX das amostras calcinadas produzidas com SiO <sub>2</sub> , calcinadas entre 1000 e 1300°C e o padrão de difração do Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> , <a href="#">Malinovskii, et al., 1996</a> ; As fases adicionais estão relacionadas à presença de ★ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , <a href="#">Novoselova, et al., 2004</a> ; ■ CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , <a href="#">Janakova, et al., 2007</a> ; ▼ Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> , <a href="#">Nishi, et al., 1984</a> ; ◆ Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , <a href="#">Udagawa, et al., 1977</a> .	52
Figura 4.11.	DRX das amostras preparada com TEOS, e o padrão de difração do Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> proposto por <a href="#">Malinovskii, et al., 1996</a> . As fases adicionais estão relacionadas à presença de ■ CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , <a href="#">Janakova, et al., 2007</a> ; ★ CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , <a href="#">Angel, et al., 1990</a> , ◆ Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , <a href="#">Udagawa, et al., 1977</a> .	53

Figura 4.12. DRX das amostras preparada com TEOS calcinadas em diferentes atmosferas e padrão de difração do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ proposto por Malinovskii, <i>et al.</i> , 1996. As fases adicionais estão relacionadas à presença de $\blacksquare$ $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , Janakova, <i>et al.</i> , 2007. ....	.54
Figura 4.13. Micrografias Eletrônicas de Transmissão das amostras produzidas através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, com aumento de 15000x, escala de 50 nm. ....	57
Figura 4.14. Micrografias Eletrônicas de Transmissão de alta resolução (HR-TEM) das amostras produzidas através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, com aumento de 450000x, escala de 2 nm. ....	58
Figura 4.15. Espectro absorção óptica obtido por medidas de reflectância difusa das amostras produzidas com $\text{SiO}_2$ (a) e com TEOS (b) co-dopadas por 1%Ce e 2%Mn. ....	63
Figura 4.16. Espectro absorção óptica obtido por medidas de reflectância difusa das amostras produzidas com TEOS (b). ....	64
Figura 4.17. Gráficos $E_f = h\nu \times \alpha^2$ (a) e $E_f = h\nu \times \sqrt{\alpha}$ (b) para a região da absorção próximo ao <i>gap</i> da amostra pura produzida usando TEOS. ....	67
Figura 4.18. AO das amostras co-dopadas e produzidas com TEOS em atmosfera aberta (ar) e atmosfera redutora ( $5\%\text{H}_2+95\%\text{N}_2$ ), descontado o sinal de branco da amostra pura. ....	68
Figura 4.19. Espectros de excitação, com emissão em 415 nm, das amostras co-dopadas com Ce e Mn e preparadas com $\text{SiO}_2$ em $1300^\circ\text{C}$ (a) e TEOS em $1000^\circ\text{C}$ (b). ....	70
Figura 4.20. Espectro de excitação, com emissão em 415 nm, da amostra dopada com Ce e preparadas via TEOS com calcinação em $1000^\circ\text{C}$ em atmosfera aberta. ....	70
Figura 4.21. Espectros de excitação, com emissão em 420 nm, das amostras co-dopadas com Ce e Mn e preparadas com $\text{SiO}_2$ em $1300^\circ\text{C}$ (a) e TEOS em $1000^\circ\text{C}$ (b). ....	71
Figura 4.22. Diagrama dos níveis de energia do $\text{Ce}^{3+}$ mostrando o estado fundamental $4f^1$ e os 5 estados excitados $5d$ . Os valores das energias foram estimadas baseando-se nos valores médios de cada excitação da <a href="#">Tabela 4.4</a> . ....	73
Figura 4.23. Espectros de emissão das amostras co-dopadas, mantendo-se a excitação em 352 nm. (a) espectro integral. (b) ampliação da região próximo a 600 nm. ....	74
Figura 4.24. Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com $\text{SiO}_2$ calcinada $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ em atmosfera aberta. Medida adquirida com espectrômetro. ....	75

Figura 4.25.	Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com SiO <sub>2</sub> calcinada 1300°C/8h em atmosfera aberta. Medida adquirida com espectrômetro. ....	76
Figura 4.26.	Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com SiO <sub>2</sub> calcinada 1300°C/8h, em atmosfera aberta. Medida adquirida com espectrômetro. ....	77
Figura 4.27.	Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com TEOS calcinada 1000°C/2h em atmosfera de 5% H <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub> . Medida adquirida com espectrômetro. ....	78
Figura 4.28.	Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com TEOS calcinada 1000°C/2h em atmosfera de 5% H <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub> . Medida adquirida com espectrômetro. ....	79
Figura 4.29.	Espectros de excitação, com emissão em 620 nm, das amostras co-dopadas com Ce e Mn e preparadas com SiO <sub>2</sub> em 1300°C em atmosfera aberta (a) e TEOS em 1000°C (b). ....	80
Figura 4.30.	Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d <sup>5</sup> , como primeira aproximação. ....	82

## ***LISTA DE TABELAS***

Tabela 3.1.	Valores das concentrações (em g/mL) dos reagentes utilizados na preparação dos sóis precursores do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ dopado e co-dopado..	28
Tabela 4.1.	Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer.....	55
Tabela 4.2.	Famílias de Planos cristalinos das amostras produzidas através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, calcinada a $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ . Os valores teóricos das distâncias interplanares são da referência <a href="#">Malinovskii, et al., 1996</a> .	58
Tabela 4.3.	Coloração final dos nanopós obtidos utilizando TEOS (a) e $\text{SiO}_2$ (b) em função da dopagem, atmosfera e temperatura de calcinação .....	59
Tabela 4.4.	Resumo dos valores das bandas de excitação associados a emissão principal $5d^1 \rightarrow 4f^1$ do $\text{Ce}^{3+}$ .....	72
Tabela 4.5.	Resumo dos valores dos números de onda das bandas de excitação/absorção associados a $\text{Mn}^{2+}$ , comparando valores experimentais e valores calculados no digrama de Tanabe-Sugano desenvolvido por <a href="#">Lancashire, 2006</a> .....	81

## SUMÁRIO

<b>1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1. Considerações Gerais .....	2
1.2. Objetivos .....	4
1.3. Organização da Dissertação .....	4
<b>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>6</b>
2.1. Introdução .....	7
2.2. O Aluminosilicato de Cálcio ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) .....	7
2.3. Luminescência.....	9
2.4. Íons Ativadores da Luminescência.....	11
2.4.1. O Cério .....	12
2.4.2. O Manganês .....	13
2.5. $Ca_2Al_2SiO_7: Ce^{3+}, Mn^{2+}$ .....	17
2.6. Método Sol-Gel .....	18
2.6.1. Método Sol-Gel Protéico.....	20
2.7. Síntese de Estado Sólido .....	23
<b>3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
3.1. Introdução .....	25
3.2. Preparação das Amostras .....	26
3.2.1. Os sóis .....	26
3.2.1.1. Produção com $SiO_2$ .....	26
3.2.1.2. Produção com TEOS .....	27
3.2.2. Os Pós .....	28
3.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA) .....	30
3.4. Difração de Raios-X (DRX) .....	31
3.5. A Equação de Scherrer e Cálculo de Tamanho de Cristalitos.....	33
3.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	35

3.7. Absorção Óptica (AO).....	36
3.8. Fotoluminescência .....	38
<b>4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>40</b>
4.1. Introdução.....	41
4.2. Produção.....	41
4.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TGA) .....	43
4.3.1. DTA/TG das amostras produzidas com SiO <sub>2</sub> .....	43
4.3.2. DTA/TG das amostras produzidas com TEOS.....	45
4.4. Difração de Raios-X (DRX) .....	48
4.4.1. Os xerogéis.....	48
4.4.2. A produção das amostras com SiO <sub>2</sub> .....	50
4.4.3. A produção das amostras com TEOS .....	52
4.4. Tamanho do Cristalito .....	55
4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	56
4.6. Absorção Óptica (AO).....	59
4.7. Fotoluminescência (PL).....	68
<b>5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>83</b>
5.1. Introdução .....	84
5.2. Conclusões .....	84
5.3. Propostas de Continuação .....	85
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>87</b>



## *Capítulo 1 – Introdução e Objetivos*

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

### 1.1. Considerações Gerais

Nos últimos anos, a nanotecnologia tem despertado o interesse de muitos pesquisadores devido à capacidade de se produzir e caracterizar materiais da ordem bilionésimos de metros. Na escala nanométrica, fenômenos e determinadas propriedades que não são vistas em outras escalas de tamanho podem ser observadas, estas propriedades são de interesse do desenvolvimento científico e tecnológico. Assim, métodos de síntese que permitam a obtenção de materiais nanométricos têm sido muito estudados. As principais rotas de síntese para a produção de nanomateriais são os métodos químicos, que são métodos de separação homogênea com reação a nível atômico, como exemplos têm-se os métodos sol-gel e o pechinni.

Macedo, *et al.*, 1998, propuseram uma rota de preparação de nanomateriais a partir do método sol-gel modificado. Nesse novo método, chamado de sol-gel protéico, a água de coco (*Cocos nucifera*) é usada em substituição os alcoóxidos do processo sol-gel tradicional. Essa metodologia tem se mostrado eficiente na produção de nanopós cerâmicos e é explorada nesse trabalho. Ainda nesse trabalho serão exploradas as propriedades ópticas dos sistemas produzidos. Dentre essas propriedades, o foco principal refere-se à luminescência.

Luminescência é um termo geral utilizado para descrever o fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética na região do visível. O processo de emissão pode acontecer através de dois processos competitivos e complementares entre si: a fluorescência e a fosforescência.

Os materiais fluorescentes ou cintiladores têm emissões relacionadas às transições eletrônicas entre estados de mesma multiplicidade, ou seja, a transições eletrônicas permitidas, e as emissões ocorrem em intervalos de tempo da ordem de nano a pico segundos. Já os materiais fosforescentes são aqueles que têm emissão tardia ou *afterglow*. Isso ocorre devido a transições entre estados de multiplicidades diferentes em que as transições eletrônicas são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas, isto é, após a retirada da fonte de energia estimulante, a emissão é persistente e pode durar desde milisegundos até horas (Fox, 2001; McKeever, *et al.*, 1997).

A persistência na emissão pode ainda ser devido ao fato de que portadores de cargas (elétrons e buracos) gerados pela excitação são armadilhados em certos sítios de defeitos, e os desarmadilhamentos acontecem por efeitos térmicos, causando um atraso na recombinação radiativa. Este tipo de mecanismo é observado em condições ambiente e é altamente dependente da temperatura (McKeever, *et al.*, 1997).

Há alguns anos, o único composto fosforescente utilizado comercialmente era o sulfeto de zinco dopado com cobre e cobalto ( $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$ ) (Clabau, 2005). Contudo, devido a várias desvantagens como o curto tempo de decaimento da fosforescência, a baixa intensidade de emissão e a alta higroscopicidade desse composto, as aplicações como substância fosforescentes eram limitadas.

Assim, nos últimos anos, vários estudos relacionados à produção de novos materiais, que apresentem vantagens sobre o sistema  $\text{ZnS}:\text{Cu}^+, \text{Co}^{2+}$  têm sido desenvolvidos, dentre eles estão os aluminatos, silcatos e aluminossilicatos dopados com íons terras raras e ou íons de metais de transição da família 3d.

## 1.2. Objetivos

O desenvolvimento de métodos de preparação de materiais que possibilitem, de forma simplificada e a custos baixos, a obtenção de compostos para aplicação na indústria, tem despertado o interesse na pesquisa de novas técnicas de síntese. Além disso, melhorar o desempenho de materiais com propriedades luminescentes também tem atraído muito a atenção da comunidade científica devido às grandes possibilidades de aplicações.

Dessa maneira, os objetivos gerais desse trabalho são desenvolver pós cerâmicos com propriedades luminescentes, passíveis de comercialização. Já os objetivos específicos são propor uma nova rota de produção de materiais para o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  e também produzi-lo, através do método sol-gel protéico e como consequência estudar as propriedades estruturais e morfológicas desse material em função da rota de síntese.

Além disso, o estudo das propriedades luminescentes do composto para o uso futuro em aplicações industriais, será feito para amostras dopadas e co-dopadas por íons terras raras e metais de transição da família 3d. Para este trabalho foram escolhidos o cério e o manganês como dopantes.

## 2.3. Organização da Dissertação

A Dissertação está organizada em 6 capítulos. O capítulo 1 é o presente capítulo.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do trabalho de modo sucinto, mostrando a relevância do sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  como matriz para materiais luminescentes. São citados também fenômenos ligados à luminescência, além de uma breve descrição dos íons ativadores da luminescência. Nesse capítulo, o método sol-gel protéico e também a síntese de

estado sólido são descritos, pois esse último método conclui uma das metodologias de produção propostas a partir do sol-gel protéico.

O capítulo 3 descreve a preparação dos sóis e dos pós cerâmicos e nele são apresentadas as técnicas empregadas na caracterização e no estudo das propriedades estruturais e ópticas do material.

O capítulo 4 apresenta os resultados de caracterização dos pós e dos estudos das suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.

No capítulo 5 são feitas as considerações finais, abordando as contribuições do presente trabalho dentro dos objetivos propostos. No final deste capítulo é discutida a continuidade dos estudos com propostas de futuros trabalhos.

As referências bibliográficas a respeito das obras e textos consultados durante o desenvolvimento deste trabalho são apresentadas na última parte desta dissertação.

## *Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica*

## 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Introdução

Neste capítulo é apresentado o aluminosilicato de cálcio, objeto de estudo desse trabalho, assim como uma breve descrição das propriedades luminescentes dos materiais, os íons ativadores da luminescência nessa matriz e os métodos de síntese empregados na produção do aluminosilicato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ).

### 2.2. O Aluminosilicato de Cálcio ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )

A matriz de aluminosilicato de cálcio tem sido estudada nos últimos anos devido às propriedades de estabilidade química e resistência a diversos fatores como o calor quando comparada a outros materiais (Morozova, *et al.*, 2008). Além disso, esses materiais quando dopados com íons terras raras e/ou metais de transição como o Mn exibem propriedades luminescentes bastante atraentes para o uso como cintiladores, materiais fosforescentes e lasers (Wang, *et al.*, 2003).

A estrutura cristalina do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  é tetragonal, do tipo melilita, cujos cátions são dispostos em três tipos de sítios: dois do tipo tetraedral, sendo um regular, T1, ocupado por parte dos íons  $\text{Al}^{3+}$  e outro distorcido, T2, ocupado por íons  $\text{Si}^{4+}$  e a parte restante dos íons  $\text{Al}^{3+}$  que são distribuídos estatisticamente e o terceiro tipo de sítio é ocupado pelos íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Esses são sítios de coordenação VI e o íon está situado no centro de um paralelepípedo de base triangular, quase regular (Malinovskii, *et al.*, 1996).

Esse material cristaliza no grupo espacial  $P\bar{4}2_1m$  e tem parâmetros de rede  $a = b = 7,690 \text{ \AA}$  e  $c = 5,0714 \text{ \AA}$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (Malinovskii, *et al.*, 1996). A Figura 2.1. mostra a representação da estrutura desse material.

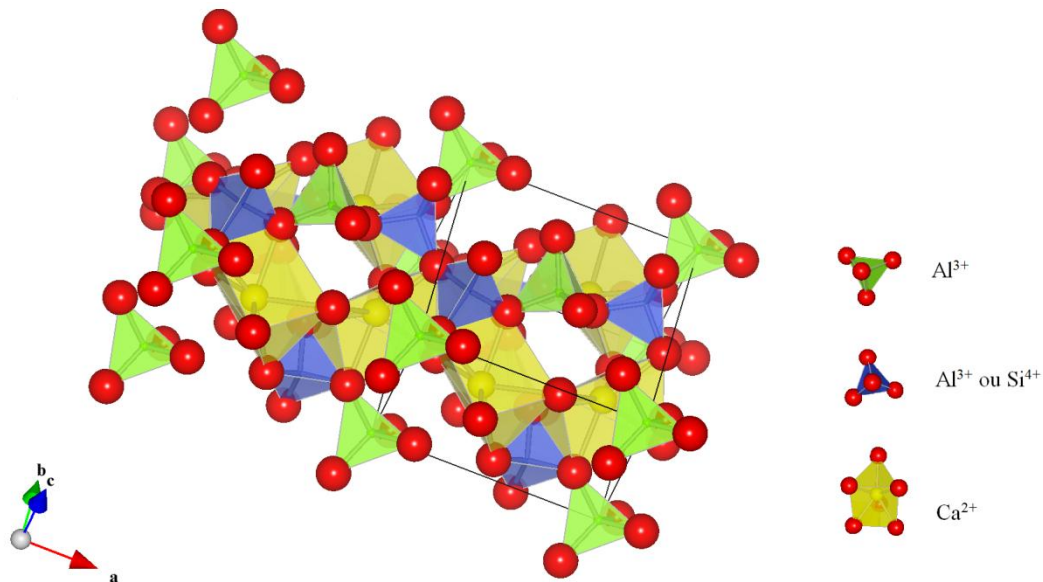


Figura 2.1. Estrutura Cristalina do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , baseado na estrutura determinada por Malinovskii, *et al.*, 1996. Figura feita com o software Vesta © Momma, *et al.*, 2008.

O aluminossilicato de cálcio pode se obtido em outras estequiometrias e outras formas minerais. Dentre as mais comuns está o sistema  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , anortita, o qual quando dopado por íons ativadores de luminescência, podem ser empregados como substâncias de fosforescência longa, a exemplo do sistema  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8: \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ , que apresenta emissão na região do visível, na cor azul no espectro eletromagnético (Clabau, 2005). Outros sistemas compostos por cálcio, alumínio, silício e oxigênio são os sistemas  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  e  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_2$  que também são utilizados como matrizes para materiais luminescentes (Winkler, *et al.*, 2009).



Existem diversas aplicações do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  além das aplicações relacionadas à luminescência de materiais, por exemplo, como vitro-cerâmicas de alta resistência mecânica e baixa densidade específica (Silva, *et al.*, 2006); sistemas isolantes de calor para aplicações em processos químicos de altas temperaturas (Morozova, *et al.*, 2008); isolantes de restos radioativos (Chervonnyi, *et al.*, 2004).

### 2.3. Luminescência

Quando a radiação interage com a matéria, vários processos podem ocorrer, dentre eles a reflexão, o espalhamento e a absorção dessa radiação.

Naturalmente, átomos e moléculas tendem a permanecer num estado de menor energia, porém quando alguma forma de energia incide sobre esses, por exemplo, a radiação eletromagnética, esta pode ser absorvida e ser suficiente para promover a população eletrônica desses materiais a um estado de maior energia, um estado excitado. Então essa absorção provoca um desequilíbrio na rede em questão e essa energia deve ser perdida, levando esses elétrons de volta ao seu estado de menor energia. Uma das formas do sólido voltar ao estado fundamental é através de re-emissão em forma de luz, que representa o fenômeno da luminescência.

O processo luminescente está relacionado à emissão da energia absorvida através de processos de diversas naturezas. As emissões estão relacionadas a dois processos competitivos ou complementares entre si: a fluorescência e a fosforescência (Callister, 2001; Mckeever, *et al.*, 1997).

A fluorescência está relacionada a transições entre estados de mesma multiplicidade e é um processo que não envolve mudança de estado de *spin total*, isto é, a transição eletrônica é permitida pelas regras de seleção espectroscópicas. Esse evento ocorre num intervalo de

tempo muito curto, da ordem de  $\leq 10^{-8}$  s (Mckeever, *et al.*, 1997). A Figura 2.2.(a) representa este processo.

Na fosforescência, o processo se dá entre estados de multiplicidades ou *spin* total diferentes, sendo que essas transições são proibidas pelas regras de seleção. O retorno de um estado excitado ao estado fundamental pode ser ainda atrasado por uma transição num estado intermediário metaestável, *m*, e dessa forma tempos maiores entre a excitação e a emissão, em relação à fluorescência, podem ocorrer, tendo estes, duração de milisegundos a horas (Mckeever, *et al.*, 1997). Figura 2.2.(b).

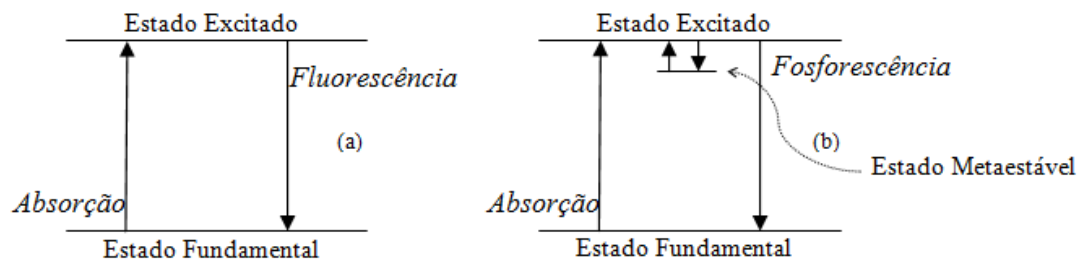


Figura 2.2. (a) Níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado, mostrando a absorção e a emissão do processo de fluorescência. (b) Nível metaestável, promovendo o aumento do atraso entre a excitação e a emissão durante o processo fosforescente. (Adaptado de Mckeever, *et al.*, 1997).

O atraso na emissão fosforescente pode ser dado ainda pelo fenômeno de *afterglow*, que é essencialmente um processo fosforescente. Este processo resulta do armadilhamento de elétrons ou buracos por defeitos da rede cristalina, impedindo a imediata recombinação do par elétron-buraco e diminuindo a quantidade de energia transferida para os centros de luminescência. A quantidade de energia armazenada depende da natureza e densidade de armadilhas na estrutura (Mckeever, *et al.*, 1997).

#### 2.4. Íons Ativadores da Luminescência

Algumas matrizes cristalinas possuem propriedades luminescentes intrínsecas como o germanato de bismuto (BGO) (Macedo, *et al.*, 2003), porém outras precisam de íons ativadores em sua estrutura para promoverem os fenômenos relacionados à luminescência, como a fluorescência e a fosforescência. Esses íons ativadores entram na matriz para substituir outros íons e provocam a formação de defeitos na estrutura cristalina. Esses defeitos geralmente estão associados ao fenômeno da luminescência (Callister, 2001).

A luminescência está ligada à absorção de energia pela matriz com transferência dessa energia ao íon ativador ou da absorção direta pelo ativador. Os níveis de energia do íon dopante opticamente ativo, por outro lado, são influenciados pela distribuição eletrônica dos íons vizinhos da rede cristalina que produz um campo elétrico na região do íon dopante. Este campo elétrico da matriz, chamado de campo cristalino, faz com que os diversos estados eletrônicos do íon dopante sejam misturados e estados que seriam degenerados no caso do ‘íon livre’ agora apresentem diferentes níveis de energia (Yamaga, *et al.*, 2008; Cotton, 1990).

A forma como os estados eletrônicos do íon opticamente ativo são modificados dependem basicamente dos seguintes fatores: intensidade e simetria do campo cristalino e distribuição eletrônica dos seus elétrons em camada eletrônica não fechada, chamados de elétrons opticamente ativos.

Em geral, os íons terras raras e outros metais de transição são empregados como íons ativadores da luminescência em diversas matrizes cristalinas. Os terras raras são metais de transição que correspondem a 17 elementos químicos, entre os quais se incluem os lantanídeos - elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) - o escândio (Sc) e o ítrio (Y) (Montes, 2009).

Os elétrons opticamente ativos nos íons terras raras trivalentes encontram-se na camada 4f, a qual tem menor extensão espacial que a camada completa ( $5s^25p^6$ ). Essa é uma das características mais importantes desses elementos, pois os elétrons 4f localizados em orbitais mais internos são razoavelmente protegidos da interação do campo cristalino pelas camadas mais externas, as quais são totalmente preenchidas, resultando na fraca interação desses elétrons com os elétrons de átomos ou íons vizinhos.

O próximo orbital eletrônico desocupado é o orbital 5d que é agora externo à camada ( $5s^25p^6$ ) e portanto altamente influenciável pela matriz cristalina. Quando as transições eletrônicas envolvem apenas redistribuição dos elétrons opticamente ativos entre os estados 4f, as propriedades eletrônicas desses íons são apenas levemente afetadas pelo ambiente químico, fazendo com que esses íons se comportem de maneira muito parecida em diversas matrizes. No entanto, se a transição eletrônica envolver o orbital 5d, então a matriz cristalina desempenha um papel importante e para cada matriz cristalina o espectro de absorção, excitação e emissão serão diferentes (Liu, *et al.*, 2005). Efeito similar acontece com diversos íons dos metais de transição que tem configuração eletrônica 3d ou 4d para os elétrons opticamente ativos.

No presente trabalho são utilizados dois íons ativadores, um terra rara, o Cério na valência 3+ e o metal de transição Manganês, na valência 2+.

#### 2.4.1. O Cério

O cério é um íon terra rara que possui dois estados de oxidação principais, o 3+ e o 4+. Neste trabalho o interesse é direcionado ao íon na valência 3+ devido às propriedades ópticas associadas à sua transição eletrônica entre o estado excitado  $5d^1$  e o estado fundamental de configuração eletrônica  $4f^1$ .

A configuração eletrônica  $4f^1$  do íon de  $Ce^{3+}$  se divide em dois níveis  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$  por interação spin-órbita. O estado fundamental é o estado  $^2F_{5/2}$  e o primeiro estado excitado  $^2F_{7/2}$ , que está normalmente localizado a  $\sim 0.3$  eV acima do estado fundamental (Carnall, *et al.*, 1989). O estado eletrônico  $5d^1$  consiste em cinco orbitais degenerados no caso do íon livre. Em campos cristalinos cúbicos, tetraédricos ou octaédricos, estes 5 estados se dividem em 2 grupos de estados  $^2e$  e  $^2t$ . A luminescência então corresponderá à transição do nível mais baixo do estado excitado para um dos estados  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$  (Yamaga, *et al.*, 2008). A Figura 2.3 ilustra a distribuição dos diferentes níveis de energia associados ao  $Ce^{3+}$  para o caso de um campo cristalino de simetria cúbica ou tetraédrica.

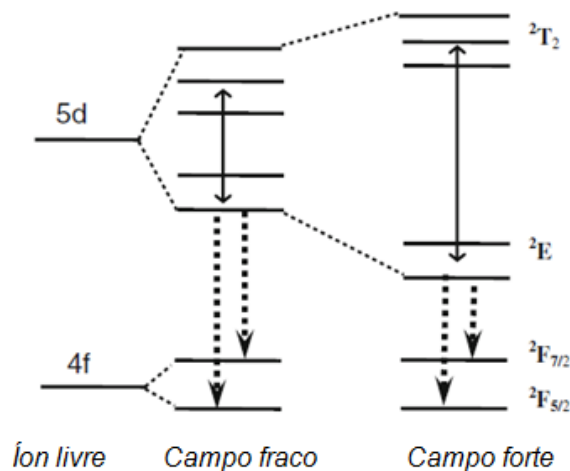


Figura 2.3. Níveis de energia do estado fundamental e do estado excitado no caso de um campo cristalino cúbico ou tetraédrico e transições ópticas dos estados  $4f$  e  $5d$  do íon  $Ce^{3+}$ . (Adaptado de Yamaga, *et al.*, 2008).

#### 2.4.2. O Manganês

O manganês é um metal de transição cujos estados de oxidação são  $2+$ ,  $3+$ ,  $4+$ ,  $6+$  e  $7+$ , sendo mais comuns os estados  $2+$ ,  $4+$  e  $7+$ . O interesse desta pesquisa está associado ao íon na valência  $2+$  devido às propriedades ópticas associadas a ele.

O íon  $Mn^{2+}$  é utilizado como dopante de diversas matrizes cristalinas devido à luminescência na região do visível (Wang, *et al.*, 2003). Essas emissões estão associadas à sensibilidade de transições do tipo d-d do  $Mn^{2+}$  no campo cristalino.

O  $Mn^{2+}$  tem configuração eletrônica  $d^5$  e as diferentes configurações eletrônicas possíveis para os estes elétrons dão origem a 16 níveis de energia para o íon livre representados pelos termos espectroscópicos  ${}^6S$ ,  ${}^4G$ ,  ${}^4F$ ,  ${}^4D$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^2I$ ,  ${}^2H$ ,  $2 \times {}^2G$ ,  $2 \times {}^2F$ ,  $3 \times {}^2D$ ,  ${}^2P$ ,  ${}^2S$  (Lancashire, 2006).

Quando o  $Mn^{2+}$  é inserido em um sólido como dopante, estes níveis de energia são alterados pela ação do campo cristalino. Na presença de um campo cristalino octaédrico fraco, a configuração de alto *spin* (*high spin*) é a adotada pelo  $Mn^{2+}$  e quando o campo cristalino é forte, a configuração de baixo *spin* (*low spin*) prevalece. Este fato pode ser entendido da seguinte forma:

- i- num campo octaédrico, os 5 orbitais  $3d$ , que podem comportar até 10 elétrons, se separam em 2 grupos;
- ii- os orbitais de menor energia são os orbitais  $3d_{xz}$ ,  $3d_{xy}$  e  $3d_{yz}$ , que em linguagem de teoria de grupos, são chamados de orbitais  $t_{2g}$ , e os orbitais de maior energia são os orbitais  $3d_{z^2}$  e  $3d_{x^2-y^2}$  conhecidos por  $e_g$ ;
- iii- a diferença de energia entre os dois grupos de estados, chamada de  $\Delta_{oct}=10Dq$ , é que define a intensidade do campo cristalino;
- iv- no preenchimento dos estados, os três primeiros elétrons ocupam os três estados de menor energia  $t_{2g}$ ;
- v- os dois elétrons restantes podem tanto preencher dois orbitais  $t_{2g}$ , ou ocupar os dois orbitais  $e_g$ ;
- vi- no primeiro caso teremos a configuração de baixo *spin* ( $S=1/2$ ) e no segundo caso a configuração de alto *spin* ( $S=5/2$ );

- vii- a configuração de alto *spin* é, do ponto de vista da interação *spin*-órbita, energeticamente mais provável do que a configuração de baixo *spin*, e é a configuração escolhida pelo íon livre, por exemplo;
- viii- para que o íon imerso num campo cristalino octaédrico possa ter a configuração de alto *spin* então,  $\Delta_{\text{oct}}$  tem que ser menor do que a diferença de energia da interação *spin*-órbita, ou seja, o campo cristalino tem que ser fraco o suficiente para que  $\Delta_{\text{oct}}$  seja pequeno perto da diferença entre as energias devido a interação *spin*-órbita dos estados com *spin* total  $S=5/2$  e  $S=1/2$ .

Em resumo, para o caso de um campo cristalino octaédrico fraco, o estado fundamental do  $\text{Mn}^{2+}$  será o estado  ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ , derivado da configuração  ${}^6\text{S}$  do íon livre, e para campo cristalino forte será o estado  ${}^2\text{T}_{2g}(\text{I})$ , derivado do termo  ${}^2\text{I}$  do íon livre (Cotton, 1990; Huheey, *et al.*, 1993).

A discussão anterior se aplica não somente ao estado fundamental, mas a todos os possíveis estados excitados do  $\text{Mn}^{2+}$  e foi sistematizado por Tanabe e Sugano (Lancashire, 2006). A seqüência de estados possíveis para o  $\text{Mn}^{2+}$  em campo cristalino octaédrico pode ser vista na Figura 2.4.

O diagrama da Figura 2.4 mostra que para valores de campo cristalino que  $\Delta_{\text{oct}}/B < 28$ , a configuração de alto *spin* é a escolhida pelo  $\text{Mn}^{2+}$ . Para este caso, porém, todas as transições do estado fundamental para qualquer estado excitado são transições proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas já que envolvem estados de multiplicidade 6 do estado fundamental para estados de multiplicidade 2 ou 4 dos estados excitados. As emissões advindas do decaimento dos estados excitados para o estado fundamental serão então relativamente fracas.

Já no caso de baixo *spin*, para campos cristalinos octaédricos  $\Delta_{\text{oct}}/B > 28$ , o estado fundamental é o estado  ${}^2\text{T}_{2g}(\text{I})$  e todas as transições envolvendo o estado fundamental e

qualquer outro estado excitado de multiplicidade 2 serão transições permitidas pela regra do spin e devem ser razoavelmente intensas.

O  $Mn^{2+}$  possui um pico de excitação em 425 nm que não varia com o campo cristalino, pois está associado à excitação do estado fundamental para dois níveis energéticos ( ${}^4A_1$  ( ${}^4G$ ) e  ${}^4E$  ( ${}^4G$ )) com a mesma energia e que também são paralelos ao estado fundamental (Wang, *et al.*, 2003 e Suriyamurthy, *et al.*, 2007), para o caso de baixo *spin* (indicados por uma seta na Figura 2.4). A excitação nesse comprimento de onda leva à emissão luminescente entre 490 e 750nm devido à transição  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  (Wang, *et al.*, 2003).

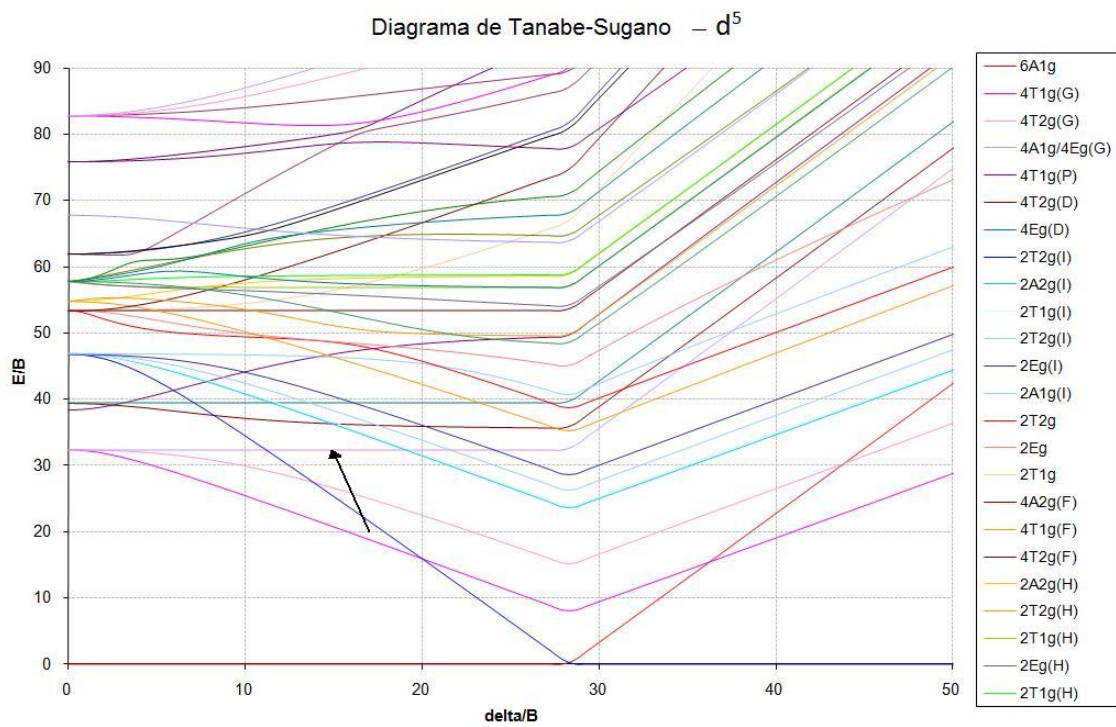


Figura 2.4. Diagrama de Tanabe-Sugano para íons  $d^5$  em ambiente octaédrico. O eixo horizontal indica a intensidade do campo cristalino e o eixo vertical indica o valor da energia dos estados, ambos em unidades do parâmetro de Racah “B” (Lancashire, 2006; Figgis, *et al.*, 2000; Cruse, *et al.*, 1980).



### 2.5. $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ : $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$

Os dopantes que são utilizados no desenvolvimento desse trabalho,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , são inseridos na matriz de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  através da provável substituição do sítio de cálcio. Isso ocorre devido a três fatores principalmente que são valência, raio iônico e ambiente químico.

O íon  $\text{Ce}^{3+}$  substitui o sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  (Yamaga, *et al.*, 2008) com provável compensação de cargas  $\text{Ce}_{\text{Ca}}' + \text{Al}_{\text{Si}}'$ . Isso ocorre também devido à semelhança de raios iônicos descritos em Shannon, 1976. O íon  $\text{Ca}^{2+}$  tem número de coordenação VI nessa matriz, com raio iônico  $R = 1,00 \text{ \AA}$ , o  $\text{Ce}^{3+}$ , na mesma coordenação tem  $R = 1,01 \text{ \AA}$ , logo a substituição é mais provável que em sítios de  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ , que têm coordenação IV e raios iônicos  $R = 0,39 \text{ \AA}$  e  $R = 0,26 \text{ \AA}$ , respectivamente.

O  $\text{Mn}^{2+}$  é semelhante ao  $\text{Ca}^{2+}$  quanto à valência, então a possível substituição no sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  ocorre sem compensação de cargas. Os raios iônicos relacionados ao  $\text{Mn}^{2+}$  na coordenação VI são  $R = 0,830 \text{ \AA}$ , para o estado de alto *spin* e  $R = 0,670 \text{ \AA}$ , para o estado de baixo *spin*. Em ambos os casos a substituição continua mais provável no sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  que no sítio de  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Si}^{4+}$ .

De acordo com Yamaga, *et al.*, 2008; Wang, *et al.*, 2003, o íon cério no estado de oxidação 3+, na matriz de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , tem sua emissão principal em 415 nm e essa emissão está associada à transição  $5d^1-4f^1$ . Esse íon nessa matriz tem cinco bandas de excitação entre 228 e 352 nm, cuja principal banda tem intensidade máxima em 352 nm (Yamaga, *et al.*, 2008).

No sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , a emissão principal do íon cério, em ~415 nm, transfere energia suficiente para excitar íon  $\text{Mn}^{2+}$  na seguinte transição  ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$  cuja emissão é longa e persistente (Wang, *et al.*, 2003).

O  $\text{Mn}^{2+}$  possui uma banda de excitação em 425 nm que não varia com o campo cristalino, pois está associado a dois níveis energéticos ( ${}^4\text{A}_1$  ( ${}^4\text{G}$ )/  ${}^4\text{E}$ ( ${}^4\text{G}$ )) e que são paralelos ao estado fundamental no diagrama de Tanabe-Sugano, conforme discutido anteriormente. A excitação nesse comprimento de onda leva à emissão luminescente entre 490 e 750 nm devido à transição  ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$  (Wang, *et al.*, 2003; Suriyamurthy, *et al.*, 2007).

Outras transições associadas ao máximo de emissão para esse sistema estão associadas a transições de alguns dos níveis excitados da configuração eletrônica  $d^5$  do  $\text{Mn}^{2+}$  e dependem fortemente da intensidade do campo cristalino do aluminossilicato de cálcio.

## 2.6. Método Sol-Gel

O processo sol-gel tem sido definido como uma maneira de sintetizar óxidos inorgânicos através da preparação do sol (dispersão de partículas coloidais em um líquido), formação do gel e remoção do solvente (o líquido remanescente evapora e é removido por difusão do seu vapor para a superfície) (Segal, 1991).

O gel é aparentemente um sólido, de textura gelatinosa formado por uma dispersão coloidal, em que o disperso encontra-se no estado líquido e o dispersante encontra-se no estado sólido. A união entre as partículas pode levar à desestabilização da dispersão coloidal, formando precipitados.

Os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções onde se promove reações de polimerização, sendo que nesse caso a gelatinização ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas. No gel, as partículas formam uma rede contínua, enquanto que, no precipitado, aglomerados de partículas formam pequenas redes separadas pelo solvente (Montes, 2004; Segal, 1991). A Figura 2.5 mostra um esquema representando a passagem de um sol para gel ou precipitado.

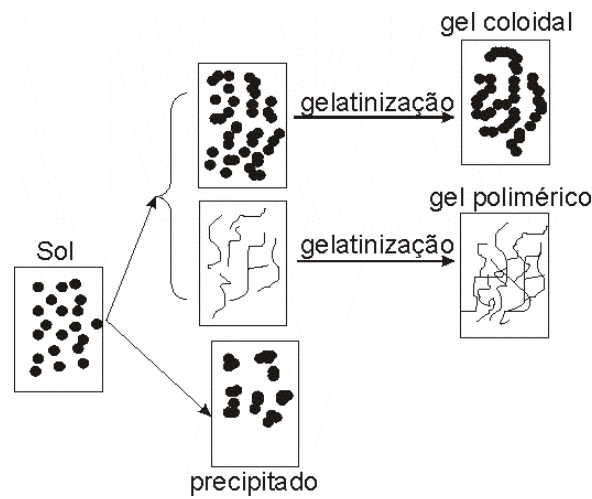
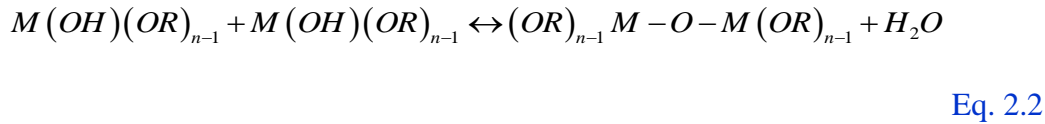


Figura 2.5. Esquema representando a passagem de um sol para gel ou precipitado (Montes, 2004).

O processo sol-gel é uma alternativa para produção de óxidos inorgânicos. É uma rota físico-química de síntese de materiais em que precursores moleculares, ou seja, sais de metais são dissolvidos em solventes orgânicos (Segal, 1991) e isso permite alcançar uma boa homogeneização da solução em pouco tempo. Assim, a mistura bem sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade a nível molecular quando sóis e géis são formados. Devido a isso baixas temperaturas de calcinação para a produção a síntese de óxidos são requeridas (Montes, 2004; Montes, 2009; Segal, 1991).

A produção dos géis pode ser dividida em dois estágios: hidrólise e condensação. A hidrólise é a principal reação química que conduz a transformação de precursores em produtos finais, ou seja, os óxidos. A hidrólise leva à formação de ligações  $M-OH$ , onde  $M$  representa o precursor metálico. Já a condensação está ligada à formação de longas cadeias, devido à formação de ligações entre os alcoóxidos hidrolisados.

As equações 2.1 e 2.2 representam, respectivamente, as reações de hidrólise e condensação, onde  $R$  representa um radical orgânico, que pode ser um álcool (Segal, 1991).



### 2.6.1. Método Sol-Gel Protéico

O processo sol-gel protéico (PSGP), desenvolvido por [Macedo, et al., 1998](#), trata de um processo sol-gel modificado, no qual a água de coco (*Cocos nucifera*) é utilizada em substituição aos alcoóxidos convencionais, o que representa uma grande vantagem econômica e ambiental em relação ao método sol-gel convencional.

A água de coco em sua composição básica apresenta 93% de água, 5% de açúcares, além de proteínas, vitaminas e sais minerais ([Nogueira, et al., 2004](#)). Esses percentuais variam com a maturação do coco que passa a apresentar também outros componentes como ácidos graxos.

As proteínas são formadas por cadeias de aminoácidos combinados através de ligações peptídicas entre os grupos amina ( $NH_2$ ) e carboxila ( $COOH$ ). Esses grupos, amina e carboxila, presentes nos aminoácidos é que são os principais responsáveis pela complexação do metal no processo sol-gel protéico. Os aminoácidos possuem propriedades compatíveis com as necessidades do processo sol-gel, pois reagem tanto com uma base quanto com um ácido (caráter anfótero) e sofrem reação de polimerização, então os sóis e géis podem ser formados ([Macedo, 1998](#)).

Os principais aminoácidos das proteínas do coco são: alanina, arginina, cisteína e serina, os quais estão representados na [Figura 2.6](#).

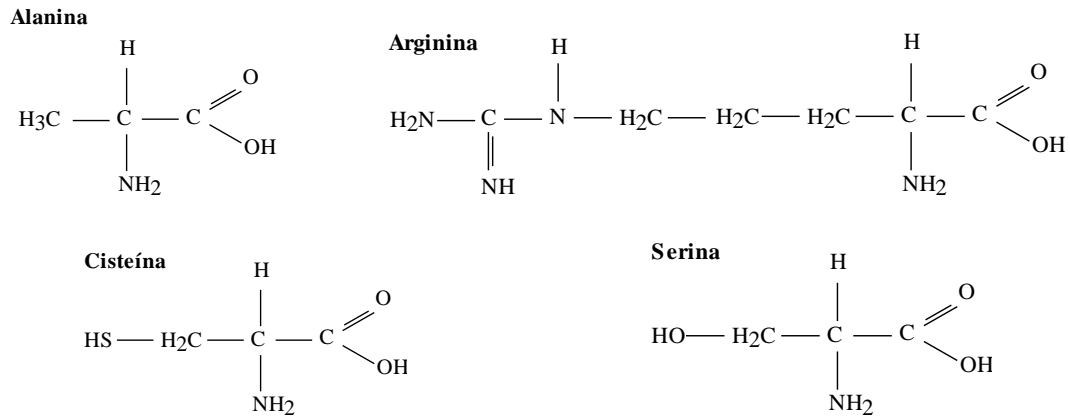
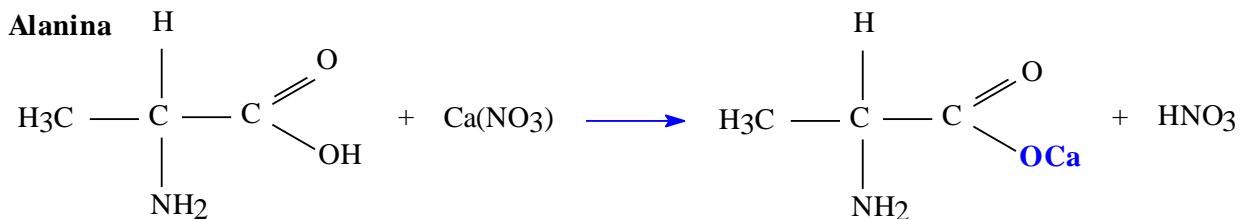


Figura 2.6. Fórmulas químicas dos principais aminoácidos presentes na água de coco (Lehninger, *et al.*, 1995).

No processo de produção pelo PSGP, sais de metais (na forma de cloretos, nitratos ou sulfatos) são dissolvidos na água de coco a fim de formar um sol. Nessa reação, provavelmente ocorre dissociação iônica desses sais que são solúveis em água de coco, liberando os íons metálicos que se ligam quimicamente às proteínas, peptídeos ou aminoácidos presentes na água de coco. A Figura 2.7 ilustra esse mecanismo.

(a)



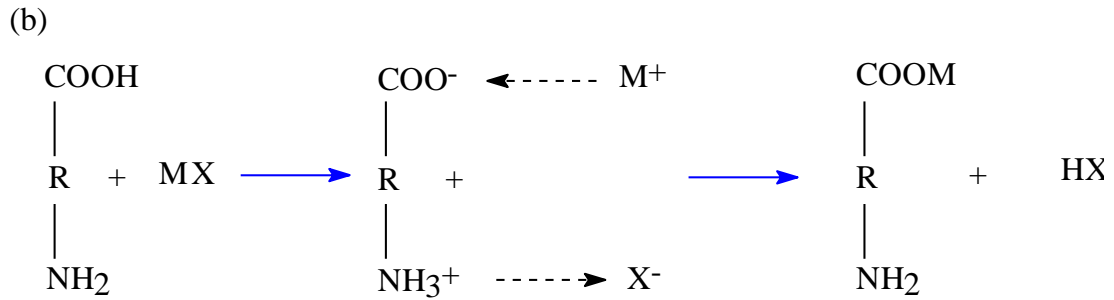


Figura 2.7. (a) Exemplo de reação entre o aminoácido alanina e o nitrato de cálcio, mostrando que o cálcio (Ca) foi ancorado no grupo carboxila e que um meio ácido foi formado com o produto  $\text{HNO}_3$ . (b) Provável mecanismo de formação do sol no processo sol-gel protéico, onde R representa um radical orgânico, M representa um metal e X está associado ao tipo de sal utilizado (cloreto, nitrato).

Nessa metodologia, não são observadas reações de condensação após a dissolução dos sais na água de coco, o que sugere que as macromoléculas (proteínas, peptídeos e até mesmo aminoácidos) já estejam condensadas e somente ancoram os íons metálicos nos grupos carboxila, o que torna improvável a formação de novas ligações peptídicas entre os aminoácidos.

Pode-se afirmar ainda que as macromoléculas protéicas presentes na água de coco permitem a boa homogeneização da solução. Nesse caso, observa-se ainda que a idade do coco não influenciará no resultado final da solução, pois as proteínas ou aminoácidos continuarão a ancorar os íons metálicos e manterão o afastamento desses íons devido à presença das cadeias protéicas, sejam elas longas ou não.

Para a formação do produto final, o sol formado transicionará a um estado de gel por efeito térmico. A secagem por evaporação normal da suspensão coloidal provoca o surgimento de uma pressão capilar, levando ao encolhimento da rede do gel, o que resulta na formação do xerogel que é obtido através de simples secagem evaporativa, removendo-se a água fracamente ligada à estrutura (Montes, 2004).

Nessa estrutura de xerogel, os íons metálicos estão ancorados às cadeias protéicas e separados a grandes distâncias por fases orgânicas, o que sugere que baixas temperaturas de

calcinação são requeridas para a formação do pó cerâmico, quando comparado a outros métodos como a síntese de estado sólido.

## 2.7. Síntese de Estado Sólido

Muitas reações químicas ou mudanças microestruturais em sólidos ocorrem através de difusão no estado sólido, ou seja, do movimento e do transporte de átomos em fase sólida (Callister, 2001).

A difusão ocorre devido à presença de defeitos nos materiais, que podem ser defeitos pontuais, como vacâncias e íons intersticiais, defeitos de linha, que são aqueles produzidos por discordâncias no plano de átomos e defeitos de superfície que incluem os contornos de grão, superfícies internas e externas, etc.

A síntese de estado sólido, ou mistura de óxidos, tem sido tradicionalmente empregada na produção de pós cerâmicos e monocristais. Esse é um método baseado na difusão no estado sólido, e consiste na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos do metal de interesse na forma de pó.

Contudo, vencer a barreira de difusão pode envolver tempos de reação muito longos e para aumentar as taxas de difusão nas reações do tipo sólido-sólido, os recursos mais usuais são a redução do tamanho de partícula, para maximizar a área de contato entre os reagentes e o uso de temperaturas próximas ao ponto de fusão dos reagentes. Dessa forma, obtém-se um produto cristalino e homogêneo (Schubert, *et al.*, 2005).

## *Capítulo 3 – Materiais e Métodos*



### 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Introdução

Os compostos propostos nesse trabalho foram produzidos através de duas rotas de síntese, sol-gel protéico, que utiliza água de coco em substituição aos alcoóxidos do processo sol-gel tradicional (Macêdo, *et al.*, 1998), e pela combinação desse método com a reação de estado sólido numa proposta de rota híbrida.

Durante a produção dos materiais foram feitas caracterizações estruturais através das técnicas de análise térmica (DTA-TG) e difração de raios-X (DRX), a fim de determinar as melhores condições de tempo e temperatura de síntese dos materiais para a obtenção da fase cristalina desejada. Além disso, o acompanhamento da evolução morfológica dos pós produzidos e medidas do tamanho da partícula foi feito através da equação de Scherrer e de microscopias eletrônica de transmissão.

O estudo das propriedades luminescentes dos materiais foi realizado através da fotoluminescência (PL) e absorção óptica (AO).

A produção das amostras e as medidas de DTA-TG, DRX, AO e PL foram todas feitas no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do Departamento de Física (DFI) da UFS e a caracterização morfológica feita através das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife.

### 3.2. Preparação das Amostras

Nesse tópico são apresentadas as metodologias utilizadas na produção das amostras. Desde a preparação dos sóis aos pós.

#### 3.2.1. Os sóis

A preparação dos aluminossilicatos de cálcio foi feita através do método sol-gel protéico. Os reagentes de partida utilizados foram o nitrato de cálcio tetra hidratado,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , P.A., nitrato de alumínio nona hidratado,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , P.A, ambos da *Synth* e duas fontes de silício, o tetraetilortossilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (TEOS) da *Aldrich* e óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) fornecido pela Cerâmica Sergipe S/A (Escurial), que tem pureza industrial. Para as amostras co-dopadas foram usados os sais metálicos: nitrato de cério hexa hidratado,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99,999%, da *Aldrich* e nitrato de manganês hexa hidratado,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , P.A., da *Merck*.

A água de coco utilizada nos processos descritos a seguir foi filtrada para eliminar resíduos indesejados do processo de sua extração do coco. Em todos os sóis finais, o volume trabalhado foi de 20 mL com concentração molar de 0,25 mol/L. O estado de maturação do coco não influenciou os resultados.

##### 3.2.1.1. Produção com $\text{SiO}_2$

O  $\text{SiO}_2$  é um dos precursores utilizados nesse trabalho para a produção do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , porém este não é um precursor solúvel em água de coco. Assim, para que este fosse utilizado

no processo sol-gel protéico, uma nova rota de síntese entre precursores solúveis e não solúveis foi proposta ao longo do trabalho.

Para a obtenção da matriz pura de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , foram adicionados à água de coco 1,18 g/mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,89 g/mL de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e uma dispersão em que 0,15 g/mL de  $\text{SiO}_2$  foi dispersado em lavadora ultrassônica, *Ultrasonic Processor*, modelo CP 505, da *Coler Parmer Instruments*, no mesmo solvente. Já para a amostra co-dopada por cério e manganês,  $\text{Ca}_{(2-x-y)}\text{Al}_2\text{SiO}_7$ :  $\text{Ce}_x$ ,  $\text{Mn}_y$ , em que  $x = 0,02$  e  $y = 0,04$ , foram utilizados 1,15 g/mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 1,89 g/mL de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 0,02 g/mL de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,03 g/mL de  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e a dispersão com 0,15 g/mL  $\text{SiO}_2$ .

O “sistema” (sol+dispersão) assim preparado foi mantido sob agitação e aquecimento a  $200^\circ\text{C}/6\text{h}$  e formou um gel consistente o qual foi levado à secagem a  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$  resultando em um xerogel.

### 3.2.1.2. Produção com TEOS

A metodologia sol-gel protéico usual também foi utilizada e a fonte de Si escolhida foi o tetraetilortosilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , (TEOS).

Para utilizar o TEOS, fez-se uma solução com etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) P.A. cuja concentração usada foi 0,52 g/mL.

Para a obtenção da matriz pura, o sol precursor, o qual continha, 1,18 g/mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,89 g/mL de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dissolvidos em água de coco foi misturado à solução de TEOS e etanol. Já para o material dopado e co-dopado foram produzidas amostras com diferentes concentrações de dopantes, os quais foram estimados para substituição do sítio de cálcio. Os valores de concentração em g/mL utilizados estão descritos na [Tabela 3.1](#).

Tabela 3.1. Valores das concentrações (em g/mL) dos reagentes utilizados na preparação dos sóis precursores do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  dopado e co-dopado.

Reagente	1mol% Ce,2mol% Mn	3mol% Ce	3mol% Mn
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,15	1,15	1,15
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,89	1,89	1,89
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,02	0,07	-
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,03	-	0,04
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	0,52	0,52	0,52

Após a produção dos sóis, esses foram levados à secagem a  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$  e então se obteve um xerogel.

### 3.2.2. Os Pós

Os pós cerâmicos, na fase cristalina desejada, foram obtidos através de tratamentos térmicos aplicados aos xerogéis discutidos anteriormente.

Para determinar as melhores condições de tempo e temperatura para o tratamento térmico foram realizadas medidas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) no intervalo de temperatura de 25 até  $1200^\circ\text{C}$ , usando fluxo de 100 ml/min de ar sintético e de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e a taxa de aquecimento foi de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Para confirmar os eventos térmicos, por exemplo, a cristalização do material, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X, que auxiliou na identificação das fases cristalinas obtidas.

Os xerogéis foram calcinados em fornos elétricos com diferentes temperaturas. Para as amostras produzidas com  $\text{SiO}_2$  como fonte de silício foi realizada uma pré-calcinação no

xerogel a 700°C a fim de eliminar a fase orgânica do material antes das calcinações a altas temperaturas. Nesse tipo de amostra foi utilizada atmosfera aberta e para aquelas produzidas através do TEOS, foram testadas três atmosferas: oxidante (ar), inerte de N<sub>2</sub> e redutora da mistura gasosa 5% H<sub>2</sub>+ 95% N<sub>2</sub>.

Os programas de calcinações realizados variaram da temperatura ambiente, com taxa de 10°C/min, até a temperatura desejada, seguindo um patamar. Após o tempo de patamar a amostra foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente.

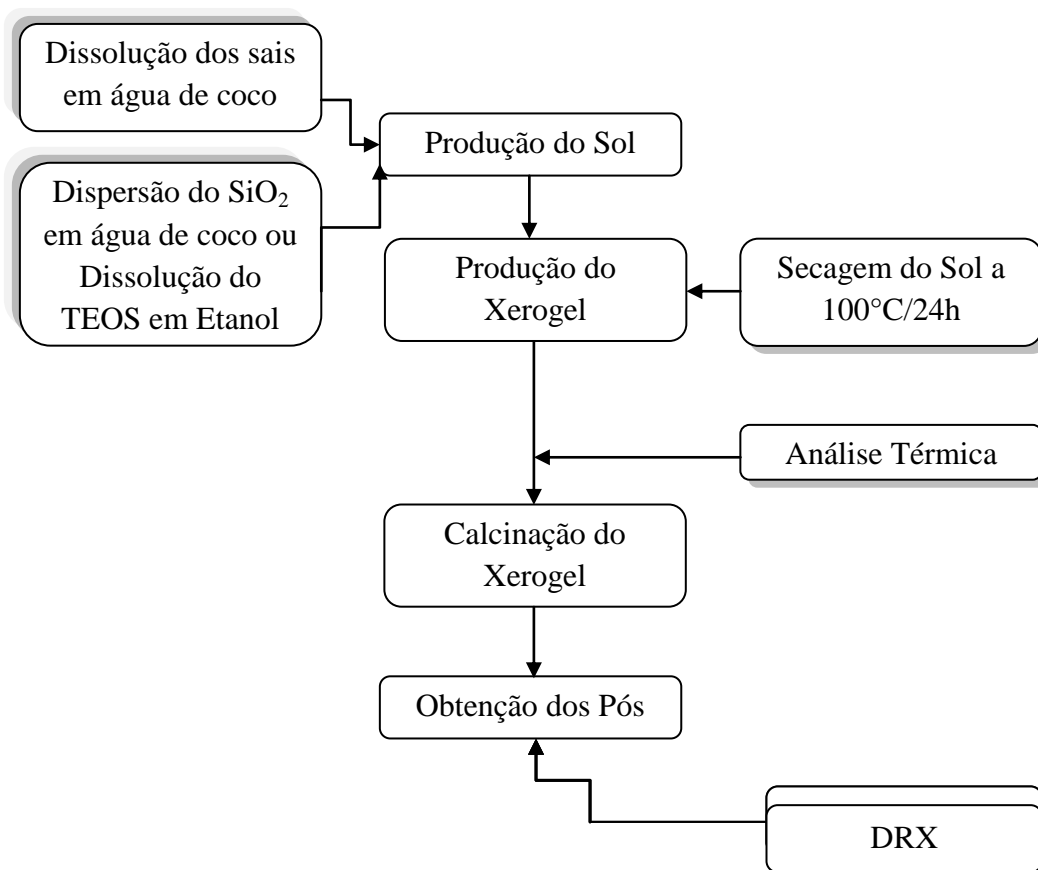


Figura 3.1. Processo de Produção dos Póis de Aluminossilicatos de Cálcio. Desde a produção de sóis até as primeiras caracterizações estruturais.

### 3.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG)

As análises térmicas são comumente utilizadas no estudo de materiais cerâmicos, visto que fornecem informações sobre o seu comportamento durante a evolução térmica, como eventos de fusão, cristalização, mudanças de fases, reações no estado sólido, etc.

Os métodos termograviméticos (TG) analisam a variação de massa em função do aumento da temperatura. Para isso, mede-se a massa do material e posiciona-o numa balança, que é comparada a uma referência inerte e são submetidas ao aquecimento em taxa constante (Acchar, 2006; Skoog, 2008).

Na análise térmica diferencial (DTA), a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida ao longo de um programa de aquecimento. As temperaturas da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química que absorva ou libere calor, ou seja, que reações endotérmicas ou exotérmicas aconteçam. Essas mudanças na amostra tais como fusão, solidificação e cristalização são registradas na forma de picos ou vales (Acchar, 2006).

As análises térmicas (DTA e TG) foram feitas para as soluções secas (xerogéis) produzidas com SiO<sub>2</sub> e TEOS e o objetivo destas análises foi determinar a temperatura ótima para a calcinação dos xerogéis para a obtenção dos pós cerâmicos. Nos experimentos de análise térmica foi utilizado o equipamento SDT 2960 da *TA Instruments*. As análises foram feitas em atmosfera de ar sintético e em atmosfera de N<sub>2</sub>, com fluxo de 100 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em barquinhas de platina.

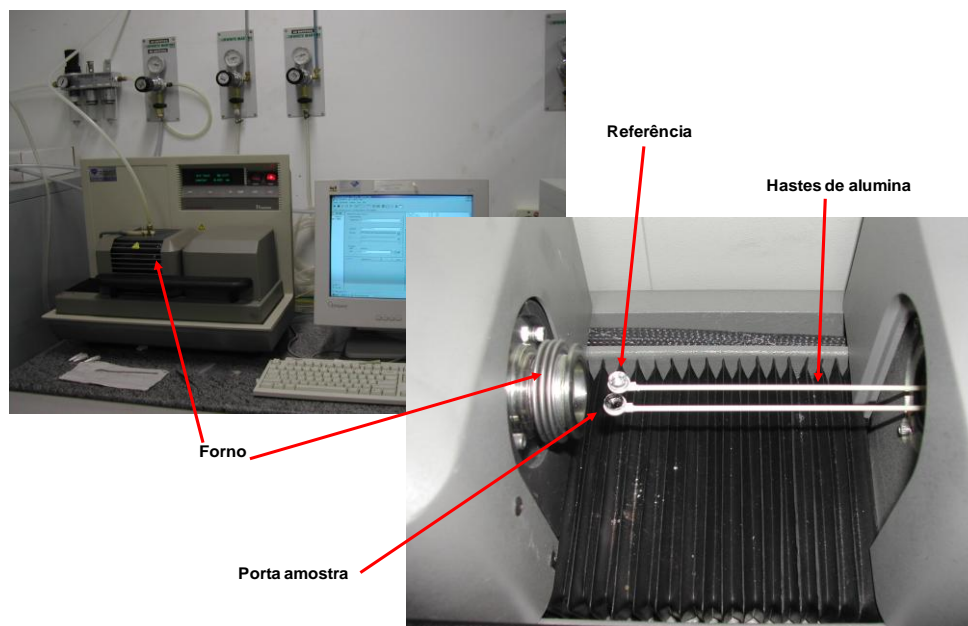


Figura 3.2. Foto do equipamento utilizado para as análises térmicas, em que são observada forno, porta-amostra e hastes de alumina que funcionam como balança nas medidas de TG.

### 3.4. Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas mais importantes e poderosas para a caracterização das propriedades estruturais da matéria, pois oferece informações sobre a microestrutura de sólidos cristalinos, incluindo as constantes e geometria da rede, identificação de materiais desconhecidos, orientação de um cristal, defeitos e outros parâmetros estruturais.

O fenômeno da difração ocorre quando os raios-X interagem através de colisões elásticas com o material e encontra uma série de obstáculos espaçados regularmente. Esses espaçamentos são comparáveis em magnitude ao comprimento de onda da radiação incidente, e os obstáculos (átomos, íons) são capazes de espalhar essa radiação. Num espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente. Dessa forma ocorre interferência entre os raios espalhados e essa pode ser

construtiva ou destrutiva. As interferências construtivas estão relacionadas ao ângulo de incidência e ao comprimento de onda da radiação em questão (Sasaki, *et al.*, 2000).

De acordo com a Lei de Bragg, para os planos paralelos da rede separados pela distância  $d$ , a diferença de caminho para os raios refletidos por planos adjacentes é  $2d\text{sen}\theta$ . A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminhos for um múltiplo inteiro  $n$  de comprimentos de onda  $\lambda$ , então:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \quad (\text{Eq. 3.1})$$

em que,  $n$  é um número inteiro,  $d$  a distância entre planos paralelos,  $\lambda$  comprimento de onda do raios-X e  $\theta$  o ângulo de incidência.

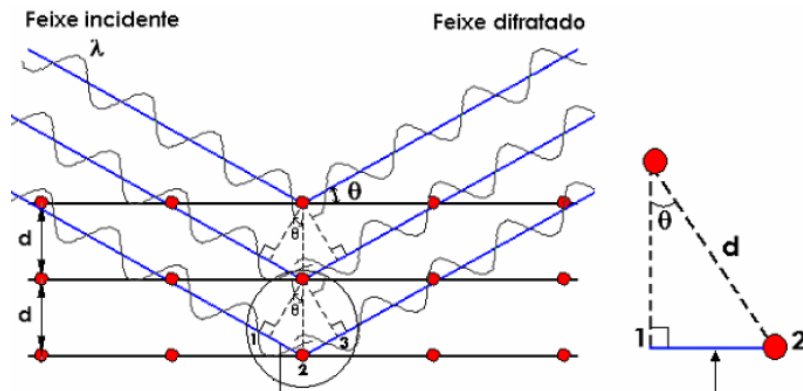


Figura 3.3. – Difração de raios-X por um cristal, e a dedução da lei de Bragg (Meneses, 2007).

As medidas de difração por raios-X foram realizadas em um difratômetro da *Rigaku Ultima Plus RINT 2000/PC*, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua,  $2^\circ/\text{min}$ , usando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ), num intervalo,  $2\theta$ , de  $20^\circ$  a  $60^\circ$ . Para a análise qualitativa das fases estudadas utilizou-se o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*, do Portal da Pesquisa – CAPES).



### 3.5. A Equação de Scherrer e Cálculo de Tamanho de Cristalitos

Uma das equações mais utilizadas para calcular tamanho de cristalitos através da largura à meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico de difração é a equação de Scherrer. Essa equação foi deduzida de forma simplificada para o cálculo do tamanho de cristalito e relaciona o FWHM do pico principal ( $\beta$ ), o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ), o ângulo de difração ou ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ) e um fator de correção para o formato das partículas, K (Meneses, 2007).

Na derivação da equação de Scherrer foi levado em consideração de que o perfil do pico de difração era uma Gaussiana e que os cristais eram cúbicos, pequenos e de tamanho uniforme. No entanto, tratamentos mais gerais para o tamanho do cristalito que é independente da distribuição da forma do cristalito e de sua simetria foram desenvolvidos e sua derivação leva a uma dimensão efetiva  $t$ , que leva a uma equação igual àquela encontrada por Scherrer, e o valor de  $K=0,89$ . O valor de  $K$  pode variar entre 0,89 e 1,39, e quando este é considerado igual a 1 (um), o erro no valor do tamanho da partícula é da ordem de  $\pm 10\%$  (Azároff, 1968).

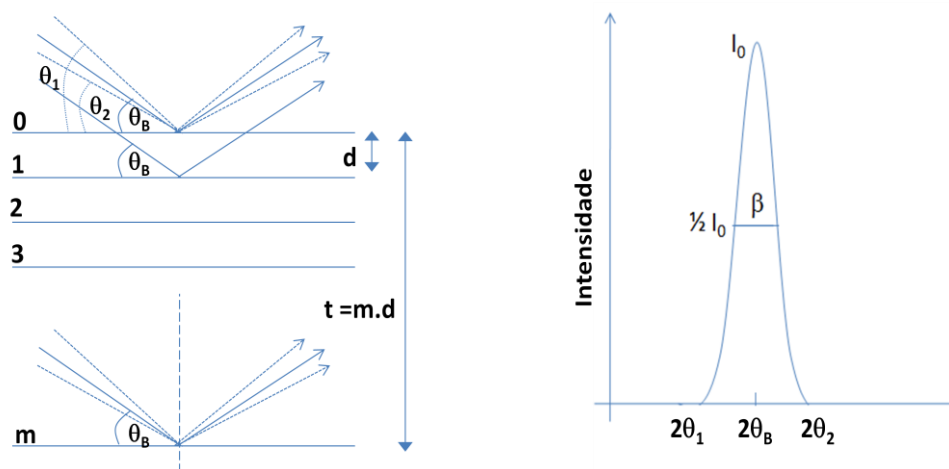


Figura 3.4. Modelo de Scherrer para o cálculo de tamanho de partícula (Adaptado de Meneses, 2007).

Considerando a [Figura 3.4](#), e ainda que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  sejam limites em torno de  $\theta_B$ , para os quais a interferência seja completamente destrutiva, temos que:

$$\theta_B \rightarrow \Delta = n\lambda \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\theta_1 \rightarrow \Delta = \frac{2n+1}{2} \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 3.3})$$

$$\theta_2 \rightarrow \Delta = \frac{2n-1}{2} \cdot \lambda \quad (\text{Eq. 3.4})$$

Assumindo o tamanho do cristalito como o produto do número de planos,  $m$ , pela a distância interatômica  $d$ :

$$t = m \cdot d \quad (\text{Eq. 3.5})$$

O FWHM do pico de difração observado,  $\beta$ , pode ser estimado como:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Da equação de Bragg ([Eq. 3.1](#)) aplicada para esses dois ângulos, tem-se que:

$$\begin{cases} 2t \text{sen}\theta_1 = \frac{(2m+1)}{2} \lambda \\ 2t \text{sen}\theta_2 = \frac{(2m-1)}{2} \lambda \end{cases}$$

Logo,

$$2t(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) = \lambda \quad (\text{Eq. 3.7})$$

Mas,  $\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2 = \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$ , então:

$$2t \left[ \cos \left( \frac{\theta_1}{2} + \frac{\theta_2}{2} \right) \sin \left( \frac{\theta_1}{2} - \frac{\theta_2}{2} \right) \right] = \lambda \quad (\text{Eq. 3.8})$$

Por aproximações, tem-se que  $\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B$  e como  $\left(\frac{\theta_1}{2} - \frac{\theta_2}{2}\right)$  é muito pequeno, pode-se escrever:  $\sin \left(\frac{\theta_1}{2} - \frac{\theta_2}{2}\right) \cong \left(\frac{\theta_1}{2} - \frac{\theta_2}{2}\right)$

Combinando as equações III.6., III.8., e as aproximações acima, tem-se finalmente:

$$t \cong \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

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

A importância do conhecimento e das análises quantitativas da microestrutura tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, particularmente da microscopia, cujos aumentos máximos possíveis têm crescido e as resoluções melhorado continuamente.

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase. Neste tipo de microscopia, a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao que é observado numa superfície (Reimer, *et al.*, 2008).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes

projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de intensidade suficiente para incidir na superfície da amostra (Goodhew, *et al.*, 2001; Brundle, 1992).

Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados é formada pela lente objetiva. Após as demais lentes vão aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação.

O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão (Goodhew, *et al.*, 2001).

As amostras foram preparadas através da dispersão do pó cerâmico em isopropanol, na concentração de 0,1 g/L. Essa dispersão foi feita em uma lavadora ultrassônica, *Ultrasonic Processor*, modelo CP 505, da *Coler Parmer Instruments*, durante cinco minutos. Em seguida, o material foi gotejado sobre a grade de difração de Cu, 400 Mesh, com filme de carbono da *Eletronic Microscopy Sciences*, e levada a um dessecador, onde permaneceu em vácuo, e em seguida realizada a medida.

As medidas foram feitas com um microscópio Eletrônico de Transmissão fabricado pela *FEI, Tecnai20*, com tensão entre 20 e 200 kV, filamento de hexaboreto de lantânio, com resolução de ponto 0,2 nm e magnificação de 1 milhão de vezes.

### 3.7. Absorção Óptica (AO)

Quando a radiação atravessa uma camada de um material, algumas frequências são seletivamente absorvidas. Essa radiação eletromagnética é transferida energia para átomos, íons

ou moléculas que compõem a amostra promovendo os seus elétrons de seus estados fundamentais a um ou mais estados excitados.

De acordo com a Mecânica Quântica, os níveis de energia têm número limitado e são discretos, então para que ocorra a absorção, a energia do fóton de excitação deve ser exatamente igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado da amostra absorvedora. Assim, como essa diferença de energia é única para cada espécie, pode-se determinar quais são os constituintes daquela amostra (Skoog, et al., 2008).

A absorção óptica de materiais não transparentes pode ser obtida via medidas de reflectância difusa e assumindo que o feixe de luz incidente ou é absorvido na superfície do material ou é refletido. Sendo  $R$  a reflectância (em percentagem), a absorção  $A$  pode ser calculada via (Montes, 2009; Skoog, et al., 2008):

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left( \frac{\%R(\lambda)}{100} \right) \quad (\text{Eq. 3.10})$$

O arranjo de medidas de reflectância difusa é composto por uma lâmpada halógena mais uma lâmpada de deutério (Micropac DH-2000) que produz um espectro policromático de 200 a 1000 nm, uma esfera integradora da *Ocean Optics*, modelo ISP-REF, uma fibra óptica que coleta a luz refletida da esfera e um espectrômetro da *Ocean Optics*, modelo HR2000. Um disco de *spetralon* (Labsphere WS-1-SL) foi usado como material de referência (branco) para a reflexão total e a contagem de escuro no espectrômetro foi obtida cobrindo-se a entrada do espectrômetro. A [Figura 3.5](#) ilustra o arranjo usado para medidas de absorção óptica.

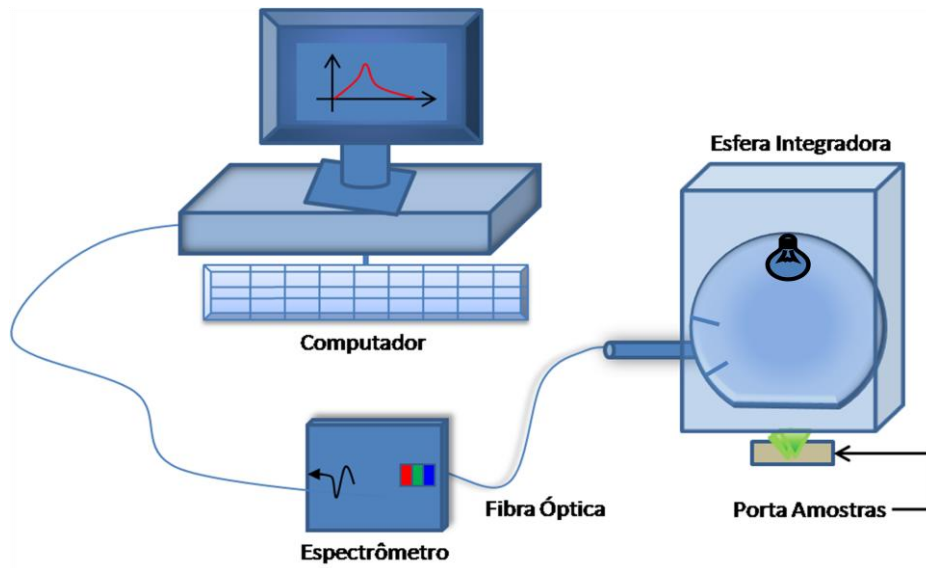


Figura 3.5. Esquema do arranjo usado nas medidas de absorção óptica (Adaptado de [Montes, 2009](#)).

### 3.8. Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência é uma técnica experimental que mede a emissão de luz por um material. Essa emissão pode ocorrer durante ou após a absorção de fótons de uma fonte de luz de excitação, e inclui tanto a fluorescência como fosforescência. A fosforescência difere da fluorescência no fato de que as transições eletrônicas responsáveis pela sua emissão são proibidas pelas regras de seleção espectroscópicas ou pela participação de estados de armadilhamento que retardam a recombinação radiativa. Como consequência, a fosforescência pode estar relacionada com tempos de vida longos que vão desde milisegundos até horas. Enquanto a fluorescência tem tempo de vida curto, da ordem de nanossegundos ([Fox, 2001](#); [McKeever, et al., 1997](#)).

Através da técnica de fotoluminescência é possível estudar o processo de excitação e emissão dos materiais fluorescentes e fosforescentes, além de determinar as melhores condições de tamanho de partícula, quantidade de dopante, composição e tipo de iluminação

de excitação para a aplicação desejada. Pode-se determinar também o tempo de decaimento da luminescência, parâmetro importante para definir se um determinado material será aplicado como pigmento fluorescente ou em avisos e revestimentos fosforescentes, por exemplo.

As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofluorímetro *ISS PCI (TM)* com uma lâmpada de Xenônio de 300 W, fendas de 0,5 mm e 1 mm, um monocromadores de excitação e emissão e óptica em T. Adicionalmente um espectrômetro HR 2000 da *Ocean Optics* de grade de difração fixa, detector via CCD, e filtro de segundo harmônico foi instalado em um dos canais de emissão que capta a luz emitida pela amostra via fibra óptica (Figura 3.6.).

Durante a aquisição das medidas, os pós cerâmicos foram prensados no porta-amostra em fita adesiva de carbono, que tem uma superfície preta, e ajustados de modo que a intensidade de luz detectada no canal escolhido de emissão fosse máxima.

Os espectros de emissão foram medidos para diversos comprimentos de onda de excitação, no intervalo de 300 a 400 nm adquiridos com o espectrômetro. Aqueles obtidos através do monocromador de emissão tiveram emissões fixadas e as faixas monitoradas foram entre 200 e 400 nm e 400 e 500 nm.

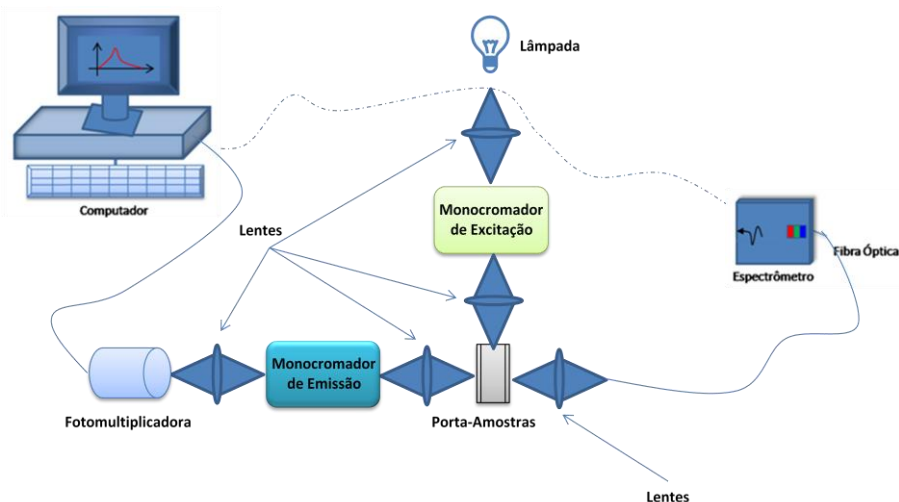


Figura 3.6. Esquema do arranjo usado nas medidas de fotoluminescência – sistema de óptica em “T”.

## *Capítulo 4 – Resultados e Discussões*



## 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os resultados da produção da amostra e das caracterizações realizadas. Dentre as caracterizações, os resultados de análise térmica e de difração de raios-X mostram as condições de formação do material e se complementam como técnicas de análise estrutural.

Os resultados do cálculo de tamanho de cristalito associado às micrografias de transmissão apresentam a morfologia dos pós. Já os resultados de fotoluminescência e absorção óptica mostram as características luminescentes do material.

Os resultados foram organizados de acordo com técnica empregada no desenvolvimento deste trabalho. Para cada técnica, os resultados são mostrados em blocos específicos e discutidos ao mesmo tempo. As análises discutidas aqui levam às principais conclusões deste estudo e as novas propostas, as quais devem ser seguidas para a continuidade do trabalho. Essas serão apresentadas no capítulo seguinte.

### 4.2. Produção

Durante a preparação das amostras pelas diferentes rotas de produção foram observadas algumas características como coloração e pH dos sistemas sol-dispersão e sol-solução. A aparência final dos xerogéis produzidos a partir de  $\text{SiO}_2$  e TEOS, respectivamente, também foram considerados.

Na primeira rota de produção, utilizando  $\text{SiO}_2$ , o pH final do sistema sol-dispersão foi da ordem de 1,5 e a coloração apresentada era branca. Na segunda rota, com TEOS, o pH do

sistema sol-solução foi  $\sim 0,0$  e a aparência transparente. É importante considerar que o pH da água de coco utilizada era  $\sim 5,0$ . Isso sugere que ao misturar os nitratos ao solvente de partida, foi criado um meio ácido, o que concorda com o provável mecanismo descrito no item II.6.1 desse texto.

A aparência final dos xerogéis produzidos a partir dos sistemas sol-dispersão (com  $\text{SiO}_2$ ) se apresentaram com textura esponjosa de baixa densidade e alta higroscopicidade (figura V.1). Para aqueles produzidos a partir do sistema sol-solução (com TEOS), os xerogéis eram sedimentados, mais densos e menos higroscópicos que aqueles produzidos com  $\text{SiO}_2$  (figura V.2).



Figura 4.1. Xerogel das amostras produzidas a partir do  $\text{SiO}_2$ , com tratamento térmico de  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

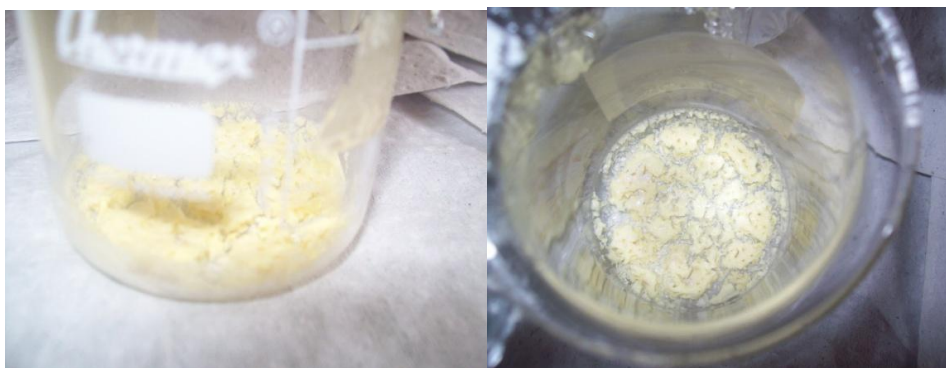


Figura 4.2. Xerogel das amostras produzidas a partir do TEOS, com tratamento térmico de  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

### 4.3. Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG)

O objetivo inicial deste trabalho foi a produção dos pós cerâmicos de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Por isso os primeiros estudos foram realizados com o intuito de descobrir qual a melhor temperatura de calcinação e o melhor tempo para a formação da fase desejada do material, assim como a melhor rota de produção do ponto de vista dos estudos das propriedades ópticas esperadas para esse material.

Os resultados das análises de DTA/TG foram obtidos através de medidas feitas para as soluções secas (xerogéis) produzidas a partir de  $\text{SiO}_2$  e TEOS, conforme descrito no capítulo anterior.

#### 4.3.1. DTA/TG das amostras produzidas com $\text{SiO}_2$

Na [Figura 4.3](#), a medida foi realizada para a amostra produzida com  $\text{SiO}_2$ , em duas diferentes atmosferas: inerte ( $\text{N}_2$ ) e oxidante (ar comprimido), em azul e vermelho respectivamente.

As curvas de DTA, nas diferentes atmosferas, apresentam diversos eventos térmicos entre 200 e 400°C, como a degradação e combustão de material orgânico proveniente da água de coco, a qual é usada como solvente de partida dos sais precursores do óxido final.

Ainda em 400°C, na medida realizada em atmosfera de  $\text{N}_2$ , observa-se um pico exotérmico, que pode estar associado à cristalização de nitratos seguida da degradação dos mesmos em aproximadamente 500°C. Isso pode ainda ser apenas efeito térmico, visto que nessa região de análise a resolução da medida é baixa, assim qualquer variação no sistema de medidas pode ocasionar o registro de picos dessa natureza. Essas análises necessitam de um estudo mais apurado que será realizado em futuros trabalhos.

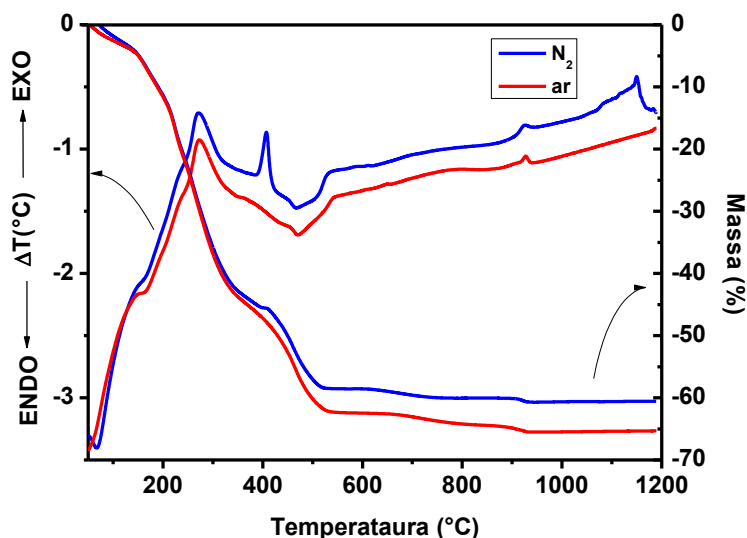


Figura 4.3. Medidas de DTA/TG no xerogel produzido com  $\text{SiO}_2$ , sob atmosferas oxidante e redutora, com fluxo de gás de 100 mL/min, entre 25 e 1200°C, em barquinha de platina. Pico exotérmico presente nas duas curvas de DTA em  $\sim 930^\circ\text{C}$ , relacionado à formação de fases cristalinas.

Próximo a  $550^\circ\text{C}$ , nas curvas de TG da Figura 4.3, a massa perdida é da ordem de 63% da massa inicial do xerogel tratado sob atmosfera aberta e de 59% para aquele tratado em atmosfera inerte. A perda de massa total observada para essa amostra em atmosfera de ar comprimido é de 65% e de 60% para a atmosfera de  $\text{N}_2$ . Essa perda de massa está associada à queima de material orgânico (Montes, 2004).

Um pico exotérmico próximo a  $930^\circ\text{C}$  indica o início da formação de fases cristalinas, como o  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  e  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (Aitasalo, *et al.*, 2002). É possível que o óxido de silício seja incorporado na matriz a partir desse estágio devido à transição da fase de quartzo beta para beta-tridimita, conforme o diagrama de fases do  $\text{SiO}_2$  da Figura 4.4. Essa transição ocorre a 0 GPa e  $870^\circ\text{C}$ . À pressão de  $1.10^{-4}$  GPa (correspondente a 1 atm), a temperatura de transição é mais próxima de  $900^\circ\text{C}$ .

É provável que a temperaturas mais altas ocorra reação de estado sólido para concluir o processo de obtenção da fase cristalina  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , devido à mistura de fases de óxidos como o  $\text{SiO}_2$  em um de seus polimorfos e as fases cristalina obtidas a partir de  $930^\circ\text{C}$ . Assim, o

processo de produção de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  com  $\text{SiO}_2$  pode ser classificado como uma rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido.

Um pico exotérmico, acima de  $1000^\circ\text{C}$  na curva da amostra calcinada em atmosfera de  $\text{N}_2$ , pode representar um efeito da atmosfera inerte, porém ainda constitui-se de algo que precisa ser melhor analisado.

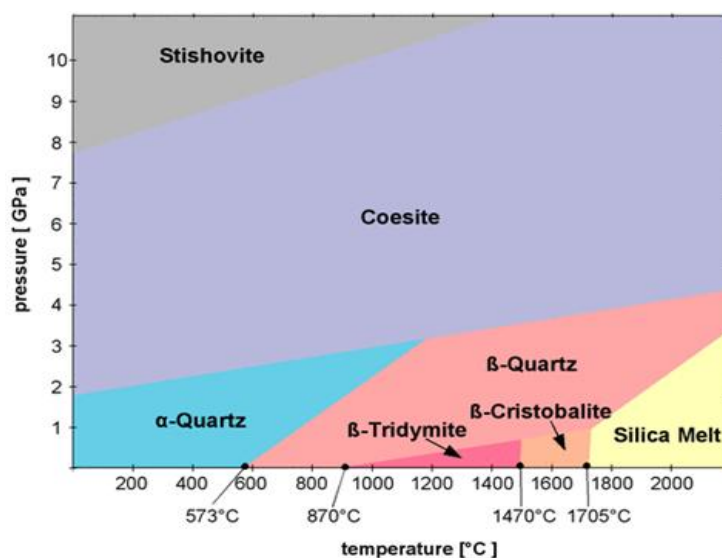


Figura 4.4. Diagrama de fases do  $\text{SiO}_2$  entre 0 e  $2200^\circ\text{C}$  e 0 e 11 GPa. Disponível em [http://www.quartzpage.de/gen\\_mod.html](http://www.quartzpage.de/gen_mod.html) Acesso em: 01 fev. 2010.

#### 4.3.2. DTA/TG das amostras produzidas com TEOS

A Figura 4.5 mostra a análise de DTA/TG do xerogel preparado com TEOS como fonte de Si. Até  $\sim 550^\circ\text{C}$ , os eventos térmicos são praticamente os mesmos que para as amostras preparadas a partir do  $\text{SiO}_2$  e basicamente todos são processos associados à perda de material orgânico.

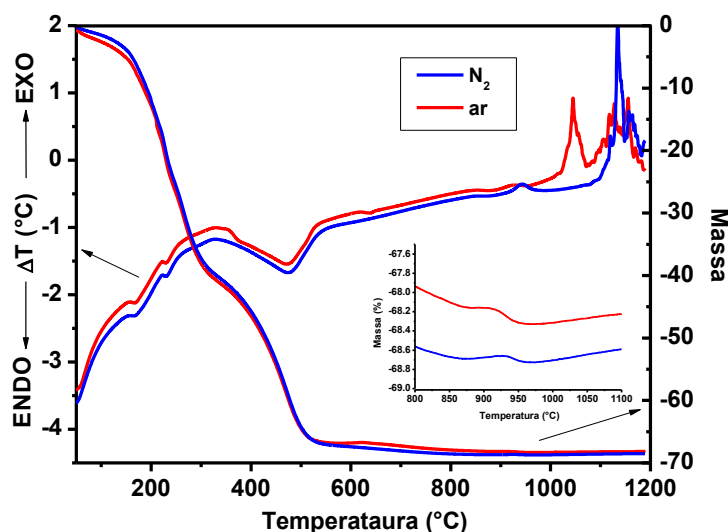


Figura 4.5. Medidas de DTA/TG no xerogel produzido com TEOS, sob atmosferas oxidante e redutora, com fluxo de gás de 100 mL/min, entre 25 e 1200°C, em barquinha de platina. Inserção de figura mostrando curvas de massa da amostra a temperaturas maiores que 800°C.

Os primeiros eventos exotérmicos que indicam a cristalização do material acontecem em regiões com máximos em 850 e 950°C, conforme as Figuras 4.5 e 4.6. Em ambas as curvas de DTA (em atmosfera de N<sub>2</sub> e de ar comprimido) esses picos são largos e estão relacionados à formação de fases cristalinas. Esses picos são deslocados em relação à atmosfera de calcinação.

Esses deslocamentos devem ocorrer devido à necessidade do material em incorporar oxigênio para formar as fases cristalinas de óxidos. No material calcinado em atmosfera oxidante, a abundância de oxigênio do meio é maior que na atmosfera inerte. Isso favorece a reação do material com o meio, antecipando, em relação ao material tratado em atmosfera inerte, a obtenção das fases cristalinas relativas aos picos de cristalização observados na curva de DTA.

Na atmosfera inerte, o material necessita de maior energia para incorporar o oxigênio proveniente dos precursores do material desejado do que na atmosfera oxidante, a qual é rica em oxigênio.

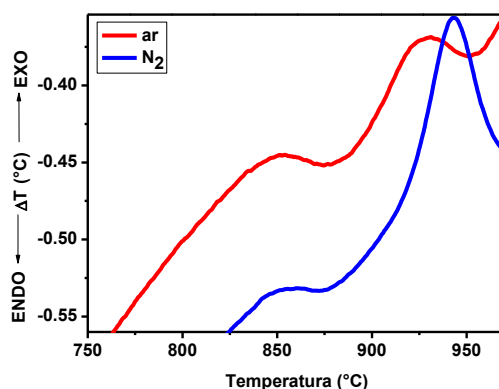


Figura 4.6. Aumento na região entre 750 e 960°C das medidas de DTA da Figura 4.5.

Na Figura 4.5, acima de 1000°C, fases cristalinas adicionais são formadas. Em atmosfera aberta o evento ocorre acima de 1050°C, e em atmosfera de N<sub>2</sub>, em 1100°C. Esse deslocamento de 50°C para a formação de uma das fases adicionais ocorre da mesma forma que para as cristalizações que ocorrem em temperaturas menores. Ou seja, o evento se dá devido à necessidade do material obter oxigênio para completar a reação de formação da fase adicional, conforme discutido anteriormente.

Nas curvas de TG pode-se observar um ganho discreto de massa para as amostras calcinadas em atmosfera aberta (inserção na Figura 4.5), indicando que para a reação de formação do material acontecer este absorveu oxigênio da atmosfera. Isso concorda com a análise da curva de DTA nos parágrafos anteriores.

As temperaturas de formação da fase cristalinas nas diferentes atmosferas são menores para as amostras preparadas com TEOS do que para aquelas produzidas com SiO<sub>2</sub>. Isso deve acontecer devido à escolha da fonte de silício para a produção do material.

Como o SiO<sub>2</sub> não é solúvel no meio formado pelo sistema sol-dispersão e não funde na faixa de temperatura monitorada, acredita-se que este deve ser incorporado aos precursores solúveis do óxido final durante a mudança de fase entre as fases de quartzo beta e beta-tridimita que ocorre próximo a 900°C. Isso implica numa necessidade maior de energia para

formar o óxido final que pela rota que utiliza TEOS. Na rota com TEOS, todos os precursores são solúveis no sistema sol-solução, o que possibilita a obtenção da fase desejada a temperaturas menores que na rota que utiliza SiO<sub>2</sub> como fonte de silício.

Como o objetivo de empregar as técnicas de DTA/TG era de analisar regiões de cristalização, para assim traçar programas de calcinações para a obtenção da fase única do Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>, todas estas etapas aqui discutidas precisam ser estudadas melhor e se pretende atacar este problema em trabalhos futuros de forma a entender todo processo térmico de produção do sistema Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> por ambas as rotas de produção.

#### 4.4. Difração de Raios-X (DRX)

Esta técnica foi empregada com o objetivo de complementar as informações estruturais obtidas a partir da análise térmica, descritas no item imediatamente anterior, como a formação de fases cristalinas em função do tempo e da temperatura de calcinação do xerogel.

##### 4.4.1. Os xerogéis

Nas amostras produzidas com SiO<sub>2</sub>, foi utilizado o óxido de silício proveniente da Cerâmica Sergipe S/A, Escurial, este apresentou o padrão de difração de raios-X visto na [Figura 4.7](#), o qual está de acordo com o padrão de SiO<sub>2</sub> do tipo quartzo alfa proposto por [Nikitin, et al., 2007](#).

O padrão de difração de raios-X para os xerogéis, os quais foram secos a 100°C/24h, são mostrados na [Figura 4.8](#) e comparados ao padrão difração do SiO<sub>2</sub> do tipo quartzo alfa, indexado no ICSD (*Inorganic Crystallography Structure Database – Portal da Pesquisa – CAPES*), proposto por [Nikitin, et al., 2007](#).



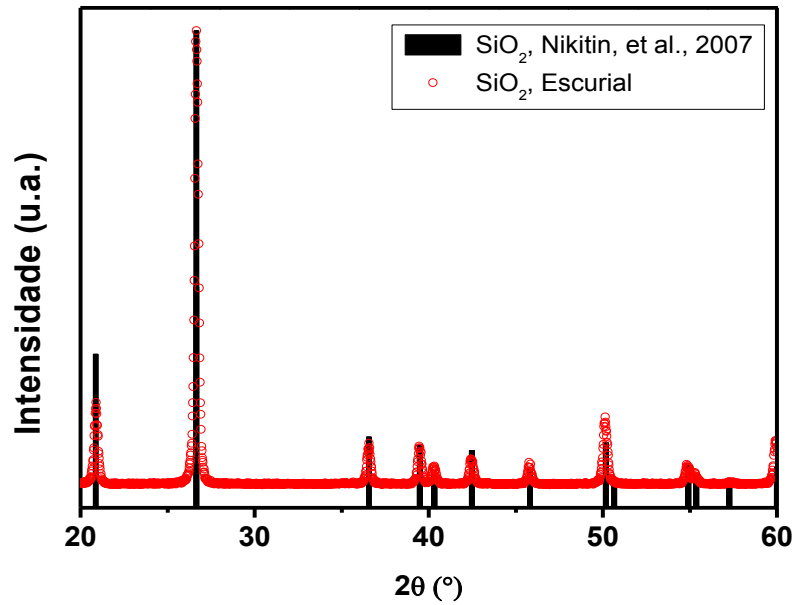


Figura 4.7. DRX do  $\text{SiO}_2$  da Escorial e o padrão de difração do  $\text{SiO}_2$  proposto por Nikitin, *et al.*, 2007.

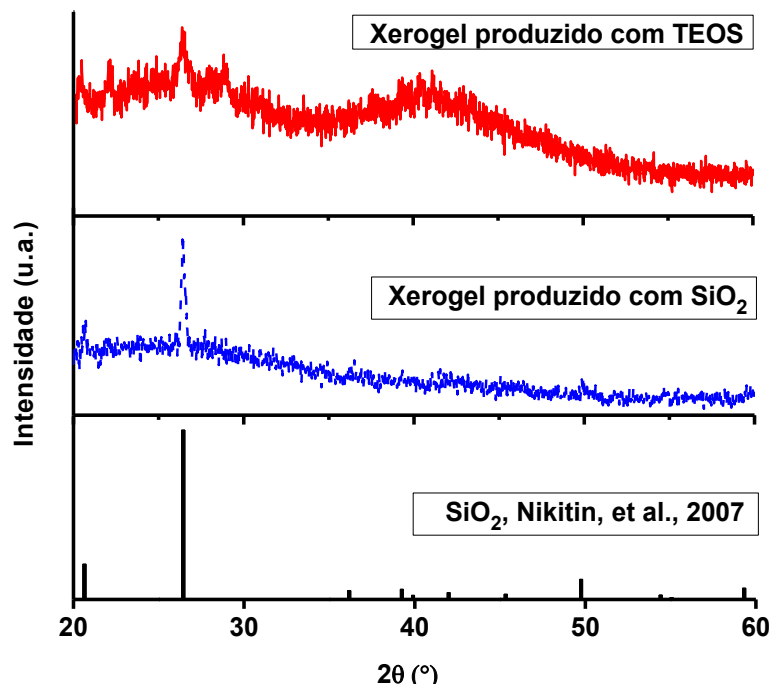


Figura 4.8. DRX dos xerogéis tratados a  $100^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ , e o padrão de difração do  $\text{SiO}_2$ , proposto por Nikitin, *et al.*, 2007.

As medidas mostram materiais tipicamente amorfos. No caso da amostra preparada com  $\text{SiO}_2$ , o fundo amorfo é superposto ao óxido de silício cristalino, mostrando que o  $\text{SiO}_2$  não

solúvel no meio formado pelo sol-dispersão na fase de produção. Nas amostras com TEOS, é possível ver também que alguns picos fracamente cristalinos podem estar relacionados ao  $\text{SiO}_2$  e podem ter sido formados devido ao tratamento térmico de  $100^\circ\text{C}/24\text{h}$ , utilizado para secar o sol e formar o xerogel.

O xerogel obtido com óxido de silício foi pré-calcinado a  $700^\circ\text{C}$ , para a eliminação das fases orgânicas e para a posterior calcinação a altas temperaturas. Este xerogel apresentou um material ainda com fundo amorfo e com a presença do  $\text{SiO}_2$  cristalino na fase quartzo beta (Figura 4.9), mostrando que mesmo com esse tratamento térmico, o  $\text{SiO}_2$  ainda não incorporou à matriz do óxido desejado.

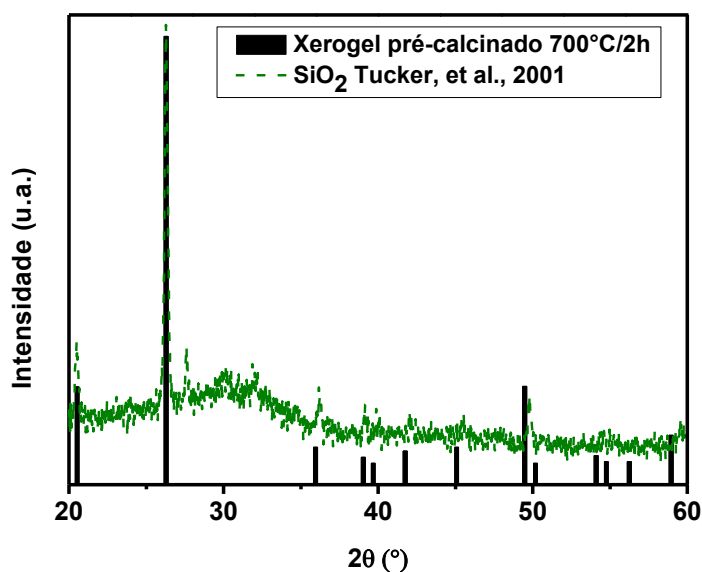


Figura 4.9. DRX do xerogel pré-calcinado a  $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ , e o padrão de difração do  $\text{SiO}_2$ , proposto por Tucker, *et al.*, 2002.

#### 4.4.2. A produção das amostras com $\text{SiO}_2$

Através da análise térmica, observou-se que há a formação de fases cristalinas no material acima de  $\sim 930^\circ\text{C}$ . Então foram testadas diferentes temperaturas acima deste valor

para o mesmo intervalo de tempo, de 2h. Foram feitas calcinações em 1000, 1100, 1200 e 1300°C e uma última calcinação variando o fator tempo, que foi 1300°C por 8h. Em todas as calcinações, manteve-se um padrão de massa utilizada de 3 g de xerogel, calcinadas em barquinha de platina.

Os resultados mostrados na [Figuras 4.10](#) mostram que a fase cristalina desejada está presente no material desde a primeira temperatura de calcinação, 1000°C, o que corrobora com o resultado apresentado na análise térmica da [Figura 4.3](#), porém mostra também a presença de outras fases cristalinas como o  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ .

Em 1000 e 1100°C pode-se observar a presença de óxidos precursores do aluminosilicato de cálcio, indicando que a reação, pelo método sol-gel protéico, além de possibilitar a produção da fase cristalina de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , criou também óxidos precursores desse mesmo material como o óxido de alumínio,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e os silicatos e aluminatos de cálcio.

Observa-se a partir da evolução térmica que os óxidos precursores, criados durante o tratamento térmico, têm suas intensidades diminuídas em função da temperatura, o que indica que uma mistura de óxido está ocorrendo, ou seja, que a reação de estado sólido ([Schubert, et al., 2005](#)) conclui a obtenção da fase única do aluminosilicato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) na temperatura de 1300°C. Isso confirma a hipótese de rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido para o material produzido com  $\text{SiO}_2$ .

As amostras preparadas com  $\text{SiO}_2$ , co-dopadas por 1%Ce e 2%Mn e calcinadas em atmosfera aberta a 1300°C/2h e 1300°C/8h, apresentaram diferenças de coloração sendo a segunda amostra mais clara que a primeira, mas não apresentaram quaisquer alterações quanto ao padrão de difração de raios-X. Dessa forma, observa-se que o tempo de calcinação pode influenciar nas propriedades ópticas do material, mas não influenciou na manutenção da fase única do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ .

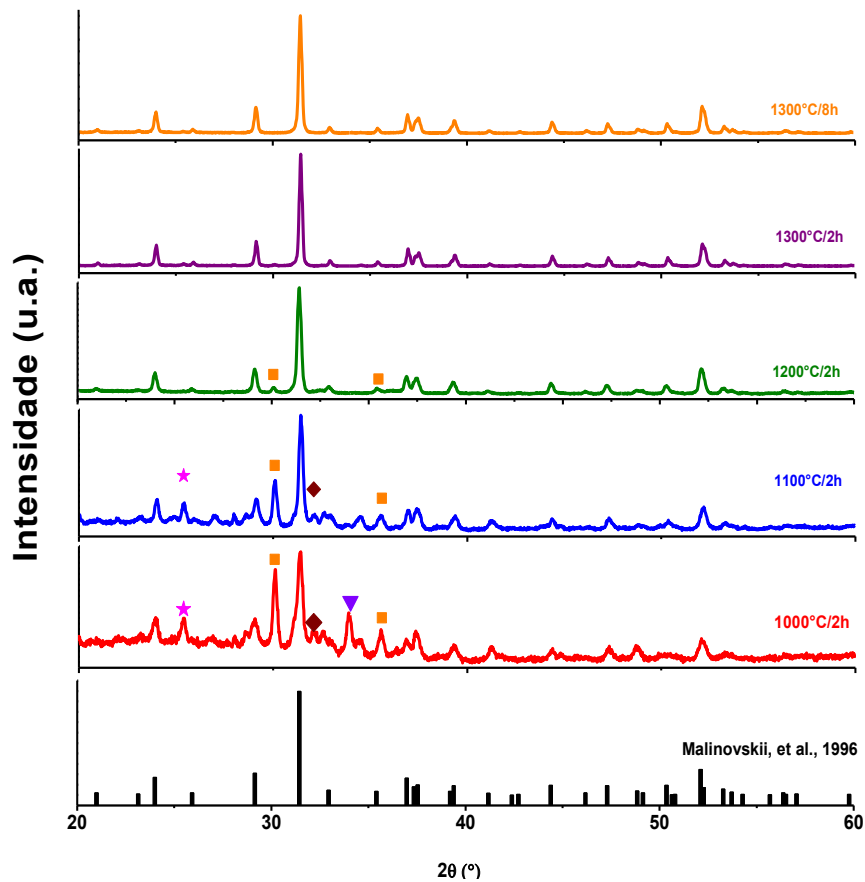


Figura 4.10. DRX das amostras calcinadas produzidas com  $\text{SiO}_2$ , calcinadas entre 1000 e 1300°C e o padrão de difração do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , Malinovskii, *et al.*, 1996; As fases adicionais estão relacionadas à presença de  $\star$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Novoselova, *et al.*, 2004;  $\blacksquare$   $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , Janakova, *et al.*, 2007;  $\blacktriangledown$   $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , Nishi, *et al.*, 1984;  $\blacklozenge$   $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , Udagawa, *et al.*, 1978.

#### 4.4.3. A produção das amostras com TEOS

As amostras produzidas com TEOS apresentaram, na análise térmica, os picos de formação de fase cristalina, entre 850 e 950°C, devido a isso foram testadas temperaturas de calcinação após a primeira evidência de formação do material. As temperaturas testadas foram 900, 950, 1000 e 1100°C, das quais, a fase cristalina desejada foi encontrada em todas as amostras, porém a fase única foi encontrada em 1000°C, conforme mostra a [Figura 4.11](#) Essas temperaturas foram escolhidas para, além de encontrar a fase cristalina do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , confirmar os resultados da análise térmica do material.

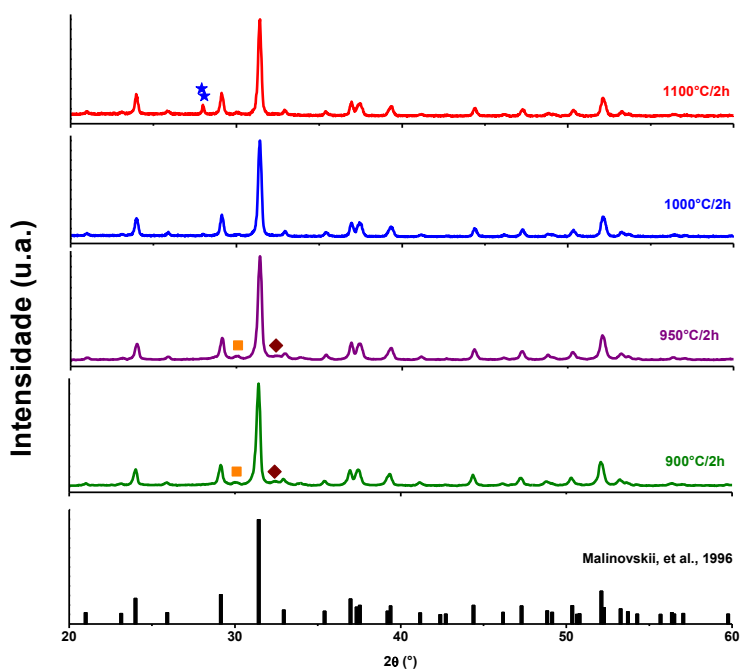


Figura 4.11. DRX das amostras preparada com TEOS, e o padrão de difração do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  proposto por Malinovskii, *et al.*, 1996. As fases adicionais estão relacionadas à presença de ■  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , Janakova, *et al.*, 2007; ★  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , Angel, *et al.*, 1990, ◆  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , Udagawa, *et al.*, 1978.

Essas amostras foram calcinadas em atmosfera aberta e os resultados mostram que até 950°C, a difração de raios-X apresenta padrões menos cristalinos que para temperaturas mais elevadas, além disso, há a evidência da formação de fases cristalinas de aluminato e silicato de cálcio, porém, essas fases são decompostas com o aumento da temperatura.

Em 1000°C, o material apresenta padrão cristalino e fase única de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . Acima disso, há a evidência de formação de fases adicionais de aluminosilicato de cálcio do tipo anortita, na fase  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Angel, *et al.*, 1990). Isso justifica os picos de cristalização acima de 1000°C na curva de DTA da Figura 4.4.

Com o valor de temperatura ideal de síntese em 1000°C, as amostras foram calcinadas em diferentes atmosferas para analisar a influência de diferentes ambientes na formação do material. As atmosferas utilizadas foram atmosfera aberta (ar), inerte ( $\text{N}_2$ ) e redutora ( $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$ ).

Essa é uma parte importante do trabalho, devido à necessidade de alguns dopantes manterem ou mudarem seu o estado de oxidação, o que tem influência direta nos estudos das propriedades ópticas do material co-dopado. Isso foi observado nas amostras finais co-dopadas, nas quais existiram diferenças de coloração devido ao ambiente e essas diferenças também foram perceptíveis nos estudos por fotoluminescência.

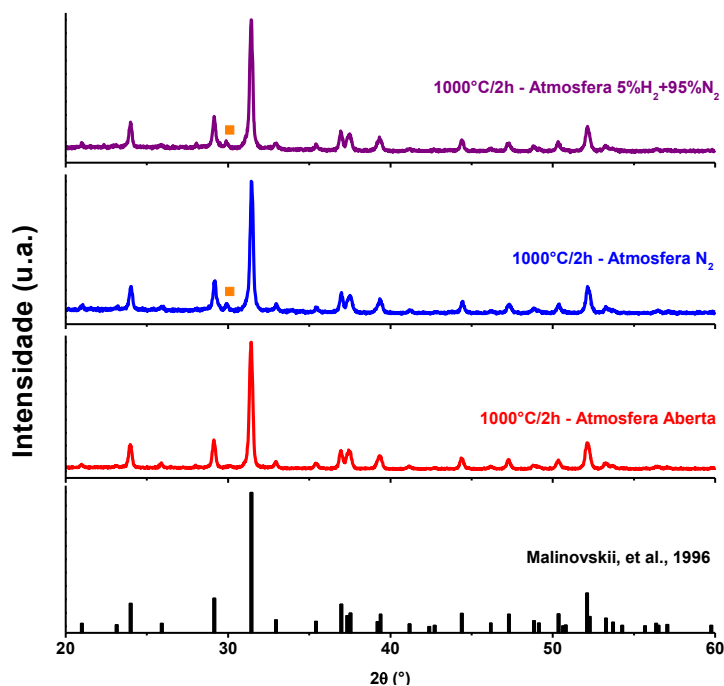


Figura 4.12. DRX das amostras preparada com TEOS calcinadas em diferentes atmosferas e padrão de difração do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  proposto por Malinovskii, *et al.*, 1996. As fases adicionais estão relacionadas à presença de  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , Janakova, *et al.*, 2007.

Na [Figura 4.12](#), a utilização de diferentes atmosferas apontou a formação da fase cristalina do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  e, além disso, apresentou aluminato de cálcio na estequiometria  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , nas amostras calcinadas em atmosferas inerte e redutora. De acordo com os resultados da análise térmica, [Figura 4.4](#), isso indica que o material ainda está incorporando elementos presentes no material precursor à matriz como oxigênio e possivelmente íons de silício.

Na amostra calcinada em atmosfera aberta, em que há uma disponibilidade maior de oxigênio da atmosfera, este elemento, o oxigênio, é incorporado a temperaturas menores que

para o material tratado em atmosfera inerte ou redutora, pois necessita incorporar o oxigênio das próprias fontes internas do material. A fase única do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  em  $1000^\circ\text{C}$  para o material calcinado em atmosfera aberta.

Isso pode ser justificado através dos difratogramas da [Figura 4.11](#) devido à presença do  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  em temperaturas menores que  $1000^\circ\text{C}$ . Ainda nos difratogramas da [Figura 4.11](#), a presença de outra fase cristalina obtida acima de  $1000^\circ\text{C}$ , o  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , que é mais rica em oxigênio que as demais fases cristalinas citadas, isso corrobora com as afirmações acima e com os picos acima de  $1000^\circ\text{C}$  nas atmosferas de ar comprimido de  $\text{N}_2$  da [Figura 4.4](#).

#### 4.5. Tamanho do Cristalito

A estimativa do tamanho dos cristalitos foi feita através da equação de Scherrer ([Eq. 3.9](#)), considerando o formato esférico para eles, portanto,  $K = 0.89$ , e considerando a média do valor de tamanho obtidos para os quatro picos isolados mais intensos do difratograma. O valor médio de tamanho de cristalito foi obtido para cada amostra e estes estão descritos na [Tabela 4.1](#).

Tabela 4.1. Tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer.

Produção do Óxido	Tamanho do cristalito (nm)				
	1	2	3	4	Média
Utilizando $\text{SiO}_2$ $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ em ar	22,7	22,0	22,1	17,7	<b>21 nm</b>
Utilizando $\text{SiO}_2$ $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ em ar	32,6	25,9	23,2	22,4	<b>26 nm</b>
Utilizando $\text{SiO}_2$ $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ em ar	34,0	29,7	29,0	26,5	<b>30 nm</b>
Utilizando $\text{SiO}_2$ $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ em ar	42,9	38,2	40,6	33,9	<b>39 nm</b>
Utilizando $\text{SiO}_2$ $1300^\circ\text{C}/8\text{h}$ em ar	45,3	44,6	46,1	36,8	<b>43 nm</b>

Utilizando TEOS 900°C/2h em ar	30,2	27,7	26,2	23,6	<b>27 nm</b>
Utilizando TEOS 950°C/2h em ar	30,2	25,9	28,0	23,0	<b>27 nm</b>
Utilizando TEOS 1000°C/2h em ar	33,5	29,7	31,2	25,0	<b>30 nm</b>
Utilizando TEOS 1000°C/2h em N <sub>2</sub>	37,1	29,0	27,7	25,0	<b>30 nm</b>
Utilizando TEOS 1000°C/2h em 5%H <sub>2</sub> + 95% N <sub>2</sub>	35,5	30,9	31,2	26,5	<b>31 nm</b>
Utilizando TEOS 1100°C/2h em ar	34,7	30,9	31,7	23,6	<b>30 nm</b>

O cálculo para o tamanho de cristalito foi feito para as amostras produzidas com SiO<sub>2</sub> e com TEOS em diferentes atmosferas. Os resultados mostraram que o tamanho médio das partículas produzidas com SiO<sub>2</sub> a 1300°C é de 41 nm, e quando comparado ao tamanho daquela calcinada em 1200°C mostra um aumento significativo de quase 50%. O efeito de aumentar a temperatura é conhecido e o crescimento dos cristalitos se dá devido ao fenômeno da difusão (Schubert, *et al.*, 2005). Porém, como o tamanho do cristalito é da ordem de nanômetros em todos os casos, isso nos revela que o método sol-gel protéico ainda é o processo que governa a síntese do material.

As amostras produzidas com TEOS em 1000°C tiveram tamanho médio de 30 nm, mostrando que as partículas descritas nesse trabalho podem ser chamadas de nanopartículas.

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

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada com o objetivo de verificar o tamanho das partículas produzidas nesse trabalho. As medidas foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) em Recife.

Os resultados expostos são relativos à amostra produzida através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido (com SiO<sub>2</sub>) e calcinada a 1300°C/2h.



A [Figura 4.13](#) mostra a formação de material bastante uniforme, com partículas de ordem nanométrica,  $(12 \pm 0,6)$  nm, e formato esférico. A escala utilizada é de 50 nm.

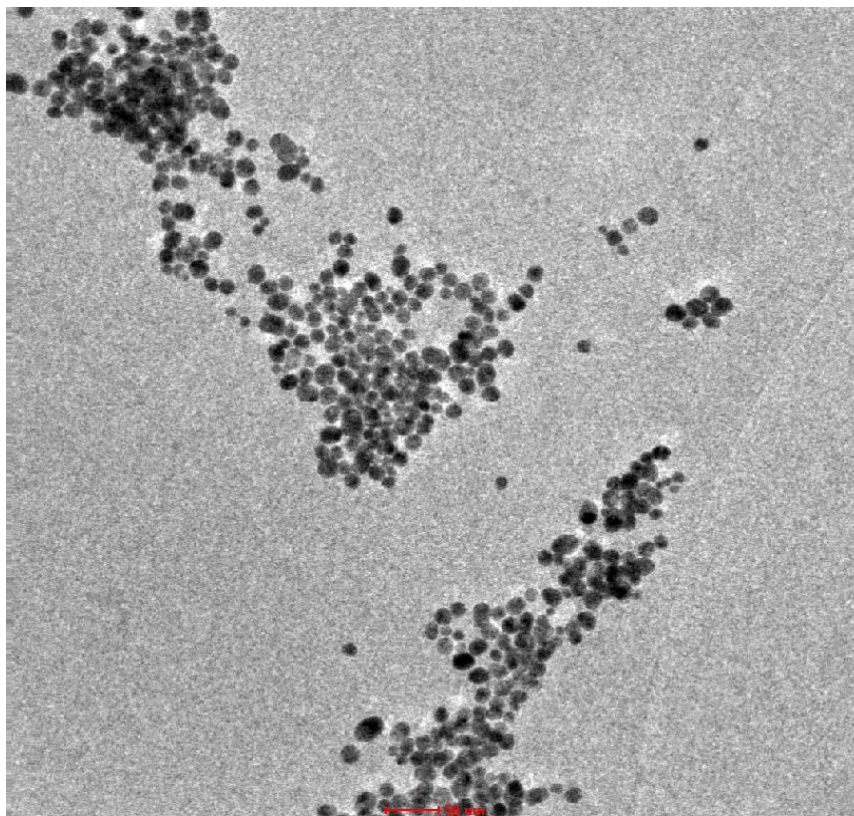


Figura 4.13. Micrografias Eletrônicas de Transmissão das amostras produzidas através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, com aumento de 15000x, escala de 50 nm.

Nas análises de alta resolução (HR-TEM) foram observadas famílias de planos cristalinos do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . A [Figura 4.14](#) mostra algumas das regiões que exibem famílias de planos cristalinos desse material.

Na [Tabela 4.2](#) as demais famílias de planos identificadas são mostradas. Todas essas famílias estão de acordo com o padrão de difração de raios-X proposto por [Malinovskii, et al., 1996](#).

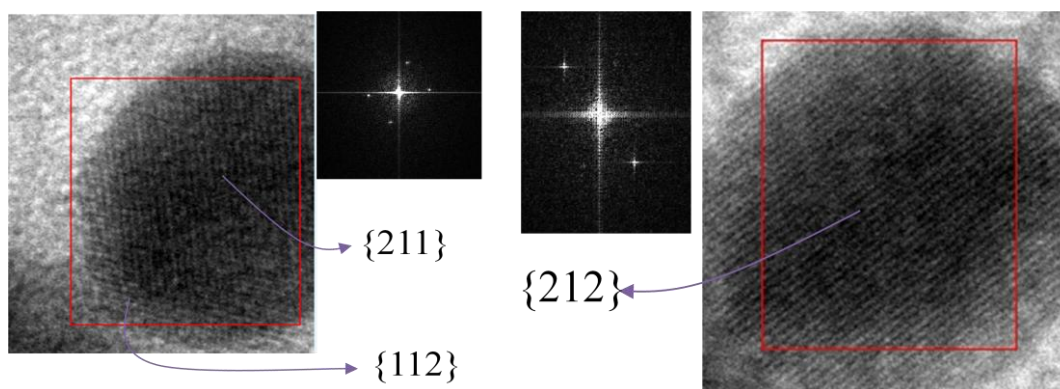


Figura 4.14. Micrografias Eletrônicas de Transmissão de alta resolução (HR-TEM) das amostras produzidas através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, com aumento de 450000x, escala de 2 nm.

Tabela 4.2. Famílias de Planos cristalinos das amostras produzidas através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, calcinada a 1300°C/2h. Os valores teóricos das distâncias interplanares são da referência [Malinovskii, et al., 1996](#).

Distâncias interplanares		Erro (%)	Família de Planos
$d_{teórico}$ (Å)	$d_{medido}$ (Å)	$((d_{med}-d_{teo})/d_{teo})\times 100\%$	
4,230	4,13± 0,01	-2,3	{101}
2,395	2,378±0,004	-0,7	{221}
2,295	2,296±0,002	0,0	{112}
2,287	2,268±0,002	-0,8	{301}
2,192	2,233±0,005	1,9	{311}
2,132	2,154±0,004	1,0	{320}
2,115	2,087±0,003	-1,3	{202}
2,039	2,060±0,002	1,0	{212}
1,922	1,903±0,002	-1,0	{400}

Os resultados quanto à ordem de grandeza do tamanho dos cristalitos estão de acordo com o que foi estimado pela equação de Scherrer (39 nm), isso confirma que a síntese pela

rota híbrida deve ser conduzida pelo processo sol-gel protéico, tendo como resultado materiais de ordem nanométrica.

Outros estudos em futuros trabalhos serão feitos a fim de confirmar e comparar a ordem de grandeza do material produzido com TEOS.

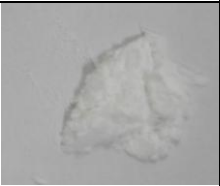

#### 4.6. Absorção óptica (AO)

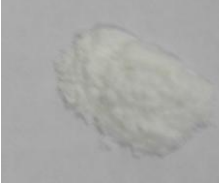

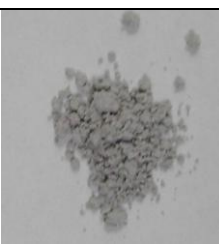


Nesta parte do trabalho serão exibidos e discutidos resultados muito importantes e interessantes para as possíveis aplicações deste material, os quais fazem parte do estudo das propriedades ópticas do sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  co-dopado por Ce e Mn.

Antes de apresentar e discutir os resultados de AO, é importante comentar sobre a relação entre coloração das diferentes amostras, dopagem, rota usada e atmosfera durante a calcinação. As Tabelas 4.3. (a) e (b) resumem estas propriedades.

Tabela 4.3. Coloração final dos nanopós obtidos utilizando TEOS (a) e  $\text{SiO}_2$  (b) em função da dopagem, atmosfera e temperatura de calcinação






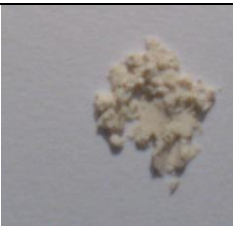
(a) Amostras preparadas com TEOS

Dopante	Atmosfera	Temperatura/tempo de Calcinação	Coloração	Impressão de cor
Pura	Aberta	1000°C/2h		Branca
Pura	Aberta	1100°C/2h		Branca

3% Ce	Aberta	1000°C/2h		Branca
3% Mn	Aberta	1000°C/2h		Cinza
1%Ce, 2%Mn	Aberta	1000°C/2h		Cinza Claro
1%Ce, 2%Mn	N <sub>2</sub>	1000°C/2h		Cinza Escuro
1%Ce, 2%Mn	5% H <sub>2</sub> +95% N <sub>2</sub>	1000°C/2h		Cinza Claríssimo

(b) Amostras Preparadas com SiO<sub>2</sub>

Dopante	Atmosfera	Temperatura/tempo de Calcinação	Coloração	Impressão de cor
Pura	Aberta	1000°C/2h		Branca

Pura	Aberta	1100°C/2h		Branca
1%Ce, 2%Mn	Aberta	1000°C/2h		Preta
1%Ce, 2%Mn	Aberta	1100°C/2h		Cinza
1%Ce, 2%Mn	Aberta	1200°C/2h		Marron
1%Ce, 2%Mn	Aberta	1300°C/2h		Cinza Claríssimo
1%Ce, 2%Mn	Aberta	1300°C/8h		Quase Branca

A coloração final do nanopó depende de vários fatores, como pode ser visto nas Tabelas 4.3. (a) e (b) e esta propriedade influenciará decisivamente na definição da

aplicabilidade de cada amostra produzida. Para pigmentos cerâmicos usuais, por exemplo, é útil que o pó tenha cor bem definida e que seja estável. Já para aplicação como pigmentos fluorescentes ou fosforescentes, é desejável nanopós de coloração branca para evitar auto-absorção da luz emitida pelos centros luminescentes no material.

De todas as amostras produzidas, apenas as amostras puras e a amostra dopada com 3% de Ce produzido usando TEOS é que se apresentaram brancas. Este resultado em si é importante para os objetivos finais do presente projeto, porque significa que ainda serão necessários diversos estudos para melhorar esta propriedade principalmente das amostras co-dopadas de Ce e Mn.

De todas as amostras co-dopadas, as que puderam ser usadas nos estudos de propriedades ópticas são as amostras produzidas usando  $\text{SiO}_2$  e calcinadas a  $1300^\circ\text{C}$  em atmosfera aberta e a amostra produzida com TEOS calcinada a  $1000^\circ\text{C}$  em atmosfera redutora de  $5\%\text{H}_2+95\%\text{N}_2$ .

A cor escura das demais amostras contendo Mn pode estar associada à incorporação do íon Mn em diferentes estados de valência  $3+$ ,  $4+$  e outros já que este íon tem uma grande facilidade de se oxidar ou reduzir em condições adequadas. O fato da amostra calcinada em atmosfera redutora, com TEOS, ter coloração esbranquiçada, é um forte indício de que nesta amostra foi obtido uma boa quantidade de Mn no estado  $2+$ , suficiente para que os estudos das propriedades ópticas fossem possíveis nestas amostras.

Nas amostras produzidas em outras temperaturas tanto na rota com  $\text{SiO}_2$  ou TEOS, deve-se lembrar que fases adicionais à fase desejada  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  foram obtidas e portanto estas amostras não serão consideradas nas etapas posteriores deste trabalho.

Os resultados de absorção óptica das amostras co-dopadas, obtidos através de medidas de reflectância difusa, são apresentados na [Figura 4.15](#).

Na Figura 4.15 (a) das amostras preparadas com  $\text{SiO}_2$ , observa-se que o tempo de calcinação influencia na absorção óptica do material. Aquele calcinado por mais tempo apresenta coloração mais clara evidenciado pela absorção menos intensa do que a amostra calcinada por 2 h. A região abaixo de 400 nm não é mostrada na figura devido a uma forte absorção nesta região gerando um sinal muito ruidoso e não confiável.

Para estudar esta região, medidas com amostras diluídas em outro composto que não absorva nesta região, tais como teflon ou pó de *Spectralon*, deverão ser feitas em trabalhos futuros. Nas medidas em amostras diluídas pode-se observar em detalhes a absorção em cada região, pois na reflectância difusa há uma saturação de absorção e reflexão do pó analisado.

Em ambas as amostras (Figura 4.15 (a)), há uma banda larga de absorção que vai desde o infravermelho próximo até o violeta, que dá a cor acinzentada para elas. Esta banda larga deve ser composta por múltiplas absorções devidas ao  $\text{Mn}^{2+}$  mas a resolução da medida não permite dizer a posição exata das bandas.

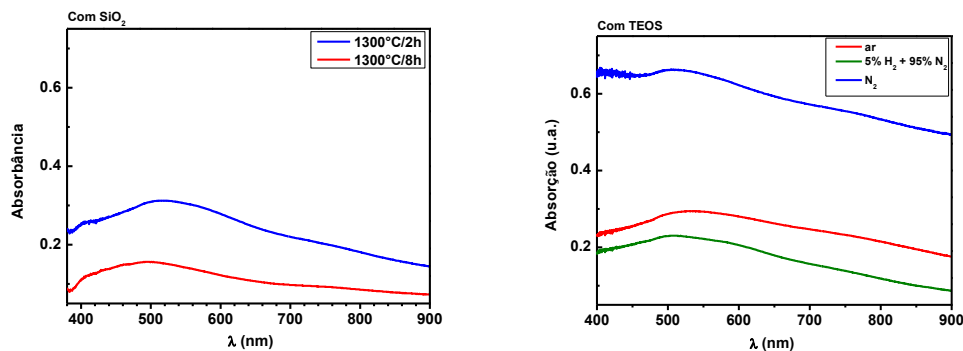


Figura 4.15. Espectro absorção óptica obtido por medidas de reflectância difusa das amostras produzidas com  $\text{SiO}_2$  (a) e com TEOS (b) co-dopadas por 1%Ce e 2%Mn.

Na Figura 4.15 (b) são apresentadas as curvas de absorção ópticas das amostras preparadas com TEOS. Observa-se que a amostra calcinada sob atmosfera de  $\text{N}_2$  tem uma grande absorção, compatível com a cor cinza escura observada.

Na curva relacionada à amostra calcinada em atmosfera de 5% $H_2$ +95% $N_2$ , é observada uma banda larga de absorção equivalente a banda presente nas amostras preparadas com  $SiO_2$ .

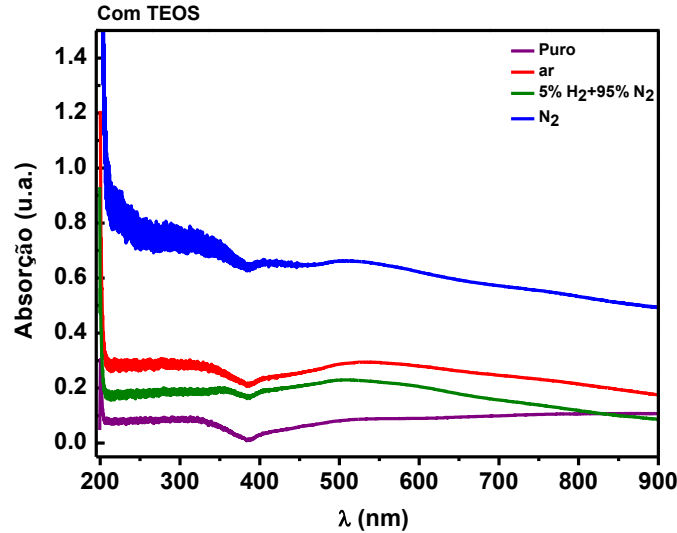


Figura 4.16. Espectro absorção óptica obtido por medidas de reflectância difusa das amostras produzidas com TEOS (b).

Nas medidas das amostras produzidas com TEOS, no espectro abaixo de 200 nm (Figura 4.16), existe uma subida na absorbância na região próxima de 200 nm que esta associada ao *gap* óptico da matriz do  $Ca_2Al_2SiO_7$ , já que a curva tem as mesmas características para todas as amostras independente da atmosfera de calcinação e da presença ou não dos dopantes. Desta região é possível obter uma estimativa da energia do *gap* óptico das amostras.

Os modelos existentes para avaliar a energia de *gap* advêm dos semicondutores e são aplicáveis considerando que as bandas de condução e de valência tem formato aproximadamente parabólico. Para um material de *gap* direto vale a relação (Rosencher, et al., 2002):

$$\alpha \approx A^* \sqrt{h\nu - E_g}, \text{ com } A^* = \frac{q^2 x_{vc}^2 (2m_r)^{3/2}}{\lambda_0 \epsilon_0 \hbar^3 n} \quad (\text{Eq. 4.2})$$



onde:

$\alpha$  é o coeficiente de absorção, uma função da frequência da luz

$\nu$  é a frequência da luz

$h$  é a constante de Planck ( $h\nu$  é a energia de um fóton com frequência  $\nu$ )

$\hbar$  é a constante de Planck reduzida ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )

$E_g$  é a energia do *band gap*

$A^*$  é uma frequência constante e independente, com fórmula acima.

$m_r = \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*}$ , onde  $m_e^*$  e  $m_h^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco, respectivamente

( $m_r$  é chamado de massa reduzida).

$q$  é a carga elementar

$n$  é o índice de refração (real)

$\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo

$x_{vc}$  é um “elemento de matriz”, com unidades de comprimento e valor típico da mesma ordem de magnitude que a constante da rede.

Para materiais de *gap* indireto, onde a transição deve ser assistida por fônons, o coeficiente de absorção segue a relação (Pankove, 1971):

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} + \frac{(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

em que:

$E_p$  é a energia do fônon que auxilia na transição

$k$  é a constante de Boltzmann

$T$  é a temperatura termodinâmica

Normalmente a energia do fônon envolvida é baixa comparada com a energia do fóton ou a energia do *gap* e a expressão anterior pode ser aproximada por:

$$\alpha \cong \frac{BkT}{E_p} (h\nu - E_g)^2 \quad (\text{Eq. 4.4})$$

onde B é uma constante de proporcionalidade.

Uma das formas de obter a energia de *gap* é através do gráfico  $E_f = h\nu \times \alpha^2$ , para *gap* direto, ou do gráfico  $E_f = h\nu \times \sqrt{\alpha}$ , para materiais de *gap* indireto. A extrapolação da parte reta das curvas até o eixo  $\alpha = 0$  fornece o valor de  $E_g$ . Na [Figura 4.17](#) são apresentados os dois gráficos para a amostra pura produzida via TEOS.

Observa-se que nenhuma das duas aproximações é perfeita e é difícil decidir qual dos dois modelos, material de *gap* direto ou *gap* indireto é melhor. A região da curva que se aproxima da linearidade é um pouco maior no modelo de *gap* direto, mas a quantidade de pontos nesta região é baixa, dificultando uma avaliação segura. O grande problema de medir a

absorção nesta região é que abaixo de 200 nm não tem muitos sistemas de medidas comerciais com intensidade de luz razoável.

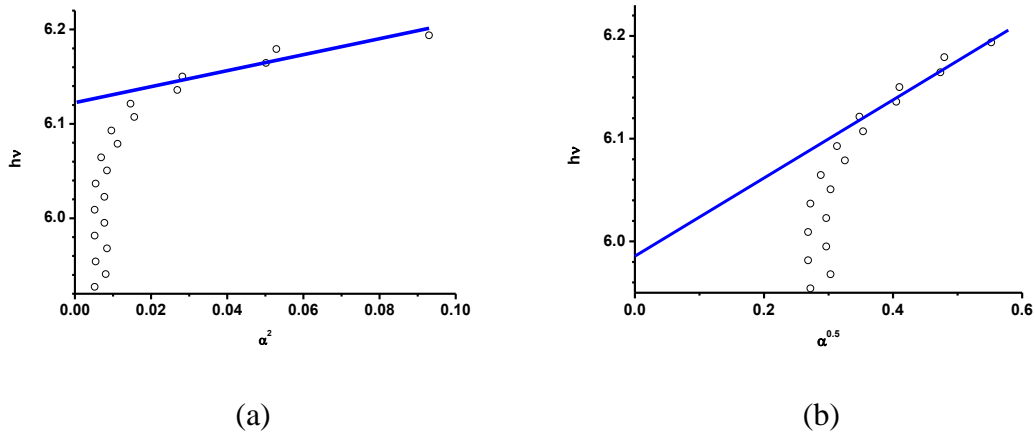


Figura 4.17. Gráficos  $E_f = h\nu \times \alpha^2$  (a) e  $E_f = h\nu \times \sqrt{\alpha}$  (b) para a região da absorção próximo ao *gap* da amostra pura produzida usando TEOS.

No entanto, em ambos os modelos, a extrapolação das retas fornece valores muito parecidos o que permite dizer que a energia de *gap* do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  está entre 5.9 e 6.1 eV.

Ainda considerando os resultados da Figura 4.16, pode-se evidenciar o efeito da atmosfera de calcinação na absorção do material se a absorção da matriz do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  for descontada, ou seja, se o sinal da amostra pura for subtraído do sinal das amostras dopadas. O resultado desta operação pode ser visto na Figura 4.18 para as amostra co-dopadas e calcinadas em atmosfera aberta (ar) e atmosfera redutora ( $5\% \text{H}_2 + 95\% \text{N}_2$ )

O efeito mais evidente é a redução da intensidade da banda larga em cerca de 400 nm que é uma das bandas de absorção que podem ser atribuídas ao  $\text{Mn}^{2+}$ . O resultado é coerente com o fato de a amostra ter sido tratada em atmosfera redutora que tende a manter os íons no seu estado de oxidação mais baixo. Este efeito também pode explicar o fato das amostras calcinadas em ar ou  $\text{N}_2$  serem mais escuras já que outras valências do Mn são produzidas que geram absorções adicionais no material.

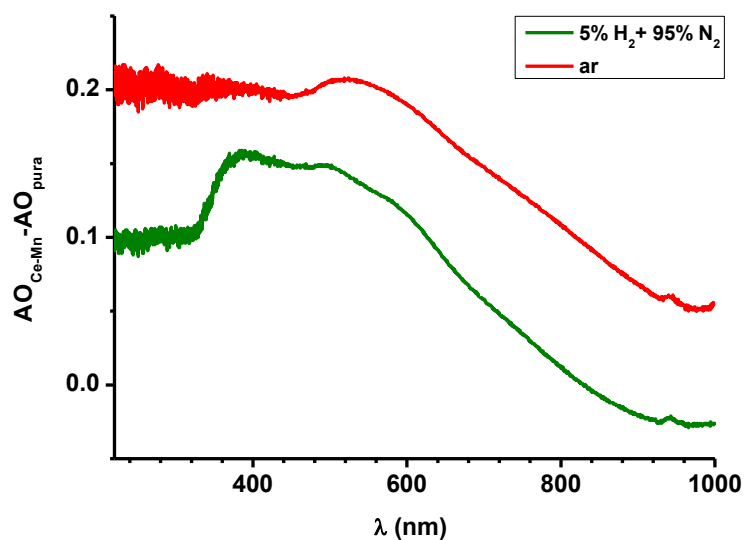


Figura 4.18. AO das amostras co-dopadas e produzidas com TEOS em atmosfera aberta (ar) e atmosfera redutora (5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub>), descontado o sinal de branco da amostra pura.

#### 4.7. Fotoluminescência (PL):

Para a obtenção dos espectros de emissão e excitação fotoluminescentes dos pós produzidos, um espectrofluorímetro *ISS PCI*, com lâmpada de Xenônio de 300 W foi utilizado. Foram realizadas medidas de espectros de excitação em modo usual, utilizando o monocromador do fluorímetro para emissões fixas.

Além destas medidas usuais, também foram obtidas curvas de emissão fluorescente 3D das amostras, variando-se o comprimento de onda de excitação de 1 em 1 nm, dentro de um intervalo de 300 a 400 nm e para cada comprimento de onda de excitação um espectro completo de emissão era coletado usando um espectrômetro de grade de difração fixa e detector do tipo CCD HR2000 da *Ocean Optics*. As intensidades de todos os espectros de emissão assim coletados foram corrigidas levando-se em conta a intensidade da luz de excitação. Para os espectros de excitação usual, este cuidado não é necessário já que o próprio

sistema óptico do espectrofluorímetro corrige as intensidades de acordo com o espectro da lâmpada.

De acordo com Yamaga, *et al.*, 2008 e Wang, *et al.*, 2003, o íon cério no estado de oxidação 3+, na matriz de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ , tem sua emissão principal em 415 nm e essa emissão está associada à transição  $5d^1 \rightarrow 4f^1$ . Segundo Yamaga, *et al.*, 2008, o  $\text{Ce}^{3+}$ , nessa matriz tem cinco bandas de excitação (228, 244, 278, 300 e 352 nm) e a emissão principal é uma banda larga com emissão em 415 nm.

Baseando-se nestas informações, espectros de excitação das amostras dopadas com  $\text{Ce}^{3+}$  e co-dopadas com  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  foram medidas no intervalo entre 220 – 400 nm monitorando a emissão principal do  $\text{Ce}^{3+}$  em 415 nm.

Os resultados para as amostras co-dopadas podem, ser vistos nas Figuras 4.19. Em ambas as rotas de produção, com  $\text{SiO}_2$  ou TEOS, foi observado a formação do  $\text{Ce}^{3+}$  através da emissão característica em 415 nm com excitação em ~350 nm. No entanto, diferenças importantes no comportamento da excitação em função da fonte de Si e da temperatura e atmosfera de calcinação são visíveis e podem ser resumidas nos seguintes itens:

i- As amostras produzidas com  $\text{SiO}_2$  em temperatura de 1300°C observa-se 4 bandas de excitação em 223, 252, 280 e 347-350 nm, com uma razoável concordância com os resultados de Yamaga, *et al.*, 2008. Apenas a banda de excitação em 300 nm não foi observada neste trabalho.

ii- Das amostras produzidas com TEOS, apenas a amostra calcinada em atmosfera redutora de 5% $\text{H}_2$ +95% $\text{N}_2$  tem um sinal intenso devido ao  $\text{Ce}^{3+}$  com 3 bandas de excitação, em 254, 278 e 350 nm. A amostra calcinada em atmosfera aberta apresenta apenas duas bandas de excitação bem menos intensas em 254 e 350 nm. A amostra produzida em  $\text{N}_2$  quase não apresenta sinais de  $\text{Ce}^{3+}$ . A banda em 254 nm é muito fraca, se comparada com a das outras amostras, e a banda em 350 nm deslocou para cerca de 380 nm. Vale à pena ressaltar

que em nenhuma das outras amostras com sinal intenso de  $\text{Ce}^{3+}$  é possível descartar a existência de uma banda de excitação em 380 nm já que a banda em 350 nm é bem intensa e larga e se superpõe ao sinal de fundo espalhado para o detector de emissão, representado pela subida da intensidade na região acima de 360 nm.

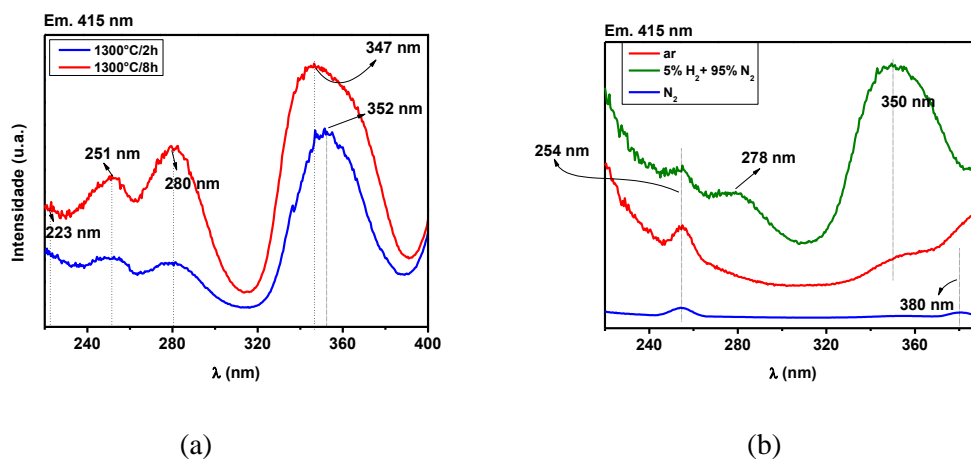


Figura 4.19. Espectros de excitação, com emissão em 415nm, das amostras co-dopadas com Ce e Mn e preparadas com  $\text{SiO}_2$  em 1300°C (a) e TEOS em 1000°C (b).

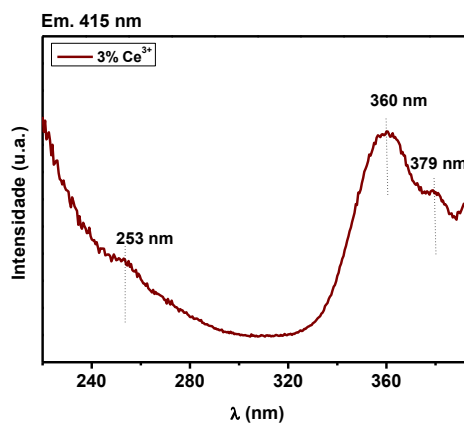


Figura 4.20. Espectro de excitação, com emissão em 415nm, da amostra dopada com Ce e preparadas via TEOS com calcinação em 1000°C em atmosfera aberta.

A Figura 4.20 apresenta o espectro de excitação da amostra produzida via TEOS em atmosfera aberta dopada somente com  $\text{Ce}^{3+}$ . Podemos notar que apenas 3 bandas de excitação são observadas, em 253, 360 e 379 nm. A banda em 220 nm não é visível provavelmente,

porque o sinal do segundo harmônico de 220 nm da luz espalhada da lâmpada, (em 440 nm), já estava contaminando a medida no monocromador de emissão, ajustado para 415 nm.

Além deste efeito, percebe-se um deslocamento de 10 nm da banda de excitação de 350 para 360 nm e um aumento significativo e pequeno deslocamento da banda de excitação em 379 nm. Este efeito é um indício de que a vizinhança do  $Ce^{3+}$  nesta amostra é ligeiramente diferente da vizinhança do  $Ce^{3+}$  nas amostras co-dopadas. Como os estados excitados  $5d^1$  são altamente suscetíveis ao campo cristalino, qualquer mudança no campo elétrico local gerado no íon de  $Ce^{3+}$  modifica o desdobramento dos níveis  $5d$  e, conforme discutido no capítulo 2, pode mudar a posição em energia das transições  $4f^1 \rightarrow 5d^1$ . Como a principal diferença entre esta amostra e as demais é a presença do Mn, pode-se imaginar que de alguma forma a presença deste segundo dopante está alterando as vizinhanças do  $Ce^{3+}$ .

Nas Figuras 4.21 (a) e (b) são exibidos os espectros de excitação para as mesmas amostras da Figura 4.19, porém mudando-se o comprimento de onda no qual era monitorado a emissão para 420 nm. Pode-se notar que as bandas de excitação principais observadas nas figuras anteriores se repetem aqui, contudo, existe agora uma evidência mais forte da banda de excitação em  $\sim 380$  nm em praticamente todas as amostras.

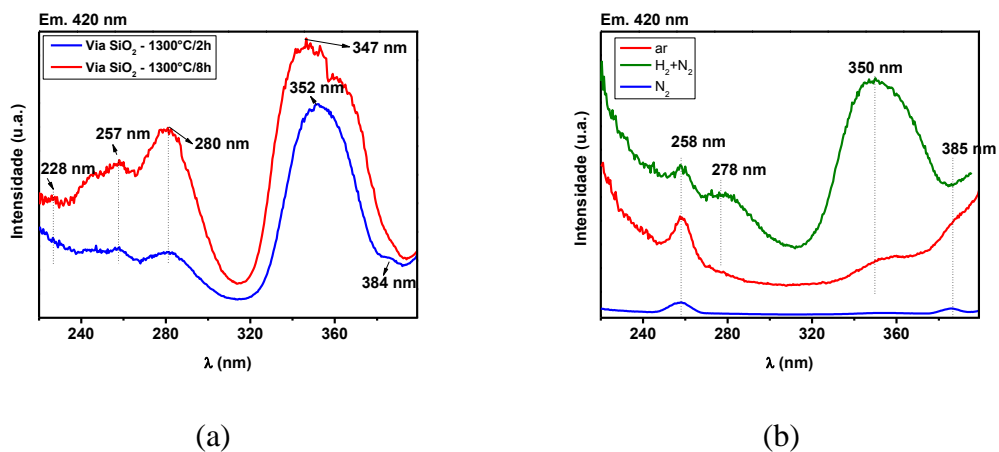


Figura 4.21. Espectros de excitação, com emissão em 420nm, das amostras co-dopadas com Ce e Mn e preparadas com SiO<sub>2</sub> em 1300°C (a) e TEOS em 1000°C (b).

Nas Figuras 4.19 (b) e 4.21 (b), a amostra calcinada em atmosfera de  $N_2$  não apresenta a banda principal de excitação do  $Ce^{3+}$  para os comprimentos de onda monitorados. Isso pode ser devido à autoabsorção da luz emitida pelos centros luminescentes do material, visto que a amostra é escura. A possibilidade de ser o íon  $Ce^{4+}$  é descartada, pois esse íon não tem atividade óptica, já que o seu estado excitado seria o  $4f^0$ . Outra possibilidade, é que a amostra é co-dopada por manganês e este pode estar em valências superiores à valência 2+ ou em sua forma metálica, o que pode provocar o escurecimento da amostra. Isso precisa ser melhor analisado em futuros trabalhos.

As 5 bandas de excitação do  $Ce^{3+}$ , observadas nas diversas amostras, são resumidas na Tabela 4.4. Os valores obtidos para todas elas apresentam uma boa concordância de amostra para amostra o que é um forte indício de que estas bandas são realmente devidas às cinco transições possíveis  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  do  $Ce^{3+}$ .

Tabela 4.4. Resumo dos valores das bandas de excitação associados a emissão principal  $5d^1 \rightarrow 4f^1$  do  $Ce^{3+}$ .

Amostras	<i>Ce, TEOS</i>	<i>Ce-Mn, TEOS, ar</i>	<i>Ce-Mn, TEOS, 5%<math>H_2</math>+95%<math>N_2</math></i>	<i>Ce-Mn, TEOS, <math>N_2</math></i>	<i>Ce-Mn, <math>SiO_2</math>, 2h</i>	<i>Ce-Mn, <math>SiO_2</math>, 8h</i>
Posição das bandas de excitação (nm)					223-228	223
	253	254-258	254-258	258	251	251-257
			278		280	280
	360	350	350	350	347	352
	379	385	385	385	384	384



As cinco excitações do  $\text{Ce}^{3+}$  podem então ser esquematizadas na [Figura 4.22](#), usando como referência o diagrama apresentado no capítulo 2, [Figura 2.3](#). Os valores das energias dos níveis 5d foram estimados a partir do valor médio dos fótons absorvidos em cada um dos 5 comprimentos de onda de excitação da [Tabela 4.4](#). Como os 5 estados se separam, é possível afirmar que o sítio do  $\text{Ce}^{3+}$  é um sítio de baixa simetria.

O sítio do  $\text{Ca}^{2+}$  é o provável sítio de substituição do  $\text{Ce}^{3+}$  dada a similaridade entre os raios iônicos do  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R = 1,000 \text{ \AA}$ ) e  $\text{Ce}^{3+}$  ( $R = 1,010 \text{ \AA}$ ). Além disso, o sítio de  $\text{Ca}^{2+}$  tem 6 oxigênios como primeiros vizinhos em distâncias entre 2.4 a 2.6  $\text{ \AA}$ . O  $\text{Ce}^{3+}$  no óxido de cério  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , apresenta coordenação VI com distâncias Ce – O entre 2.3 a 2.7  $\text{ \AA}$  ([Baernighausen, et al., 1985](#)). Esta similaridade entre os dois sítios é um forte indício de que o  $\text{Ce}^{3+}$  seja acomodado no sítio do  $\text{Ca}^{2+}$  na estrutura do  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ . E este sítio distorcido no qual o  $\text{Ce}^{3+}$  se encontra é que gera o um campo cristalino de baixa simetria que separa os 5 estados 5d gerando 5 excitações diferentes para os níveis energéticos de  $\text{Ce}^{3+}$ .

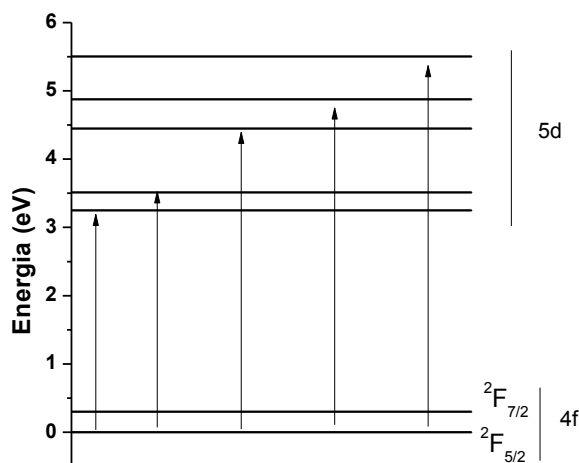


Figura 4.22. Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Ce}^{3+}$  mostrando o estado fundamental  $4f^1$  e os 5 estados excitados 5d. Os valores das energias foram estimadas baseando-se nos valores médios de cada excitação da [Tabela 4.4](#).

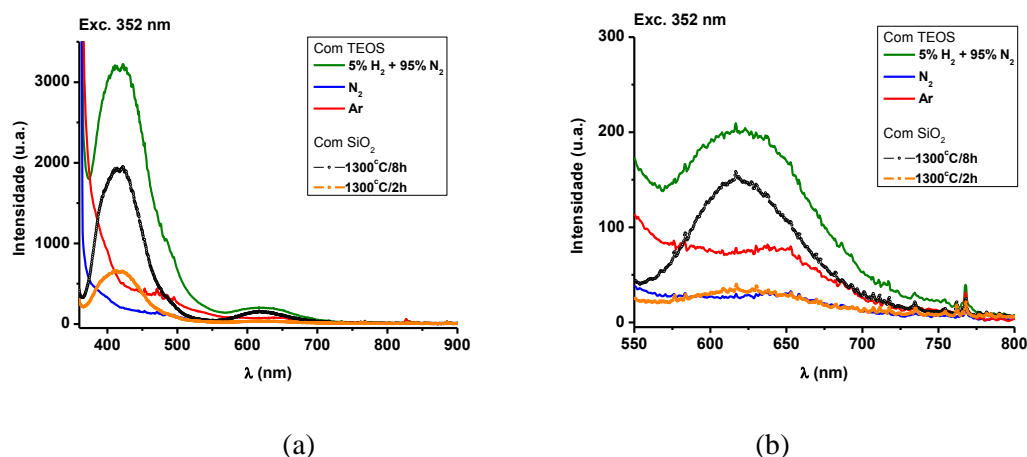


Figura 4.23. Espectros de emissão das amostras co-dopadas, mantendo-se a excitação em 352nm. (a) espectro integral. (b) ampliação da região próximo a 600 nm.

Fixando-se agora a excitação em 352 nm, foram medidos os espectros de emissão das amostras co-dopadas e os resultados podem ser vistos na [Figura 4.23](#). A emissão característica do  $\text{Ce}^{3+}$  em 415-420 nm é observada. Além desta emissão, uma nova banda pode ser vista em ~620 nm ([Figura 4.23 \(b\)](#)). [Wang, et al., 2003](#), afirmaram que na matriz de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  co-dopada por  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , a emissão entre 490 e 750 nm corresponde à transição  $^4\text{T}_1(^4\text{G}) \rightarrow ^6\text{A}_1(^6\text{S})$  do íon  $\text{Mn}^{2+}$ .

Pode-se notar ainda na [Figura 4.23](#) que o tanto a emissão do  $\text{Ce}^{3+}$  em 415 nm quanto a emissão do  $\text{Mn}^{2+}$  em 620 nm são de menor intensidade para as amostras produzidas via TEOS e calcinadas em ar e  $\text{N}_2$  do que a amostra calcinada em atmosfera de 5% $\text{H}_2$ +95% $\text{N}_2$  ou a amostra produzida via  $\text{SiO}_2$ . Este efeito pode estar associado à oxidação dos dois dopantes transformando boa parte do  $\text{Ce}^{3+}$  em  $\text{Ce}^{4+}$  e do  $\text{Mn}^{2+}$  em  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  ou valências superiores.

Um motivo adicional que explica o efeito da diminuição das emissões vem da cor das amostras. A amostra calcinada sob atmosfera de  $\text{N}_2$  praticamente não apresenta eventos de emissão devido à sua coloração final que é escura absorvendo a eventual emissão que pudesse

ocorrer. Já a amostra calcinada sob atmosfera de ar ou aberta, apresentou coloração acinzentada e parte da luz gerada pela emissão dos dopantes pode sair da amostra.

As Figuras 4.24. e 4.25 apresentam as curvas 3D da intensidade em função da emissão e da excitação, para as amostras produzidas via  $\text{SiO}_2$  e calcinadas a  $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$  e  $1300^\circ\text{C}/8\text{h}$ . O comprimento de onda de excitação variou no intervalo de 300 a 400 nm, em passos de 1 nm. A principal banda de excitação do sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7: \text{Ce}^{3+}; \text{Mn}^{2+}$ , nesta região espectral está em  $\sim 350$  nm, conforme visto nas Figuras 4.19 a 4.21.

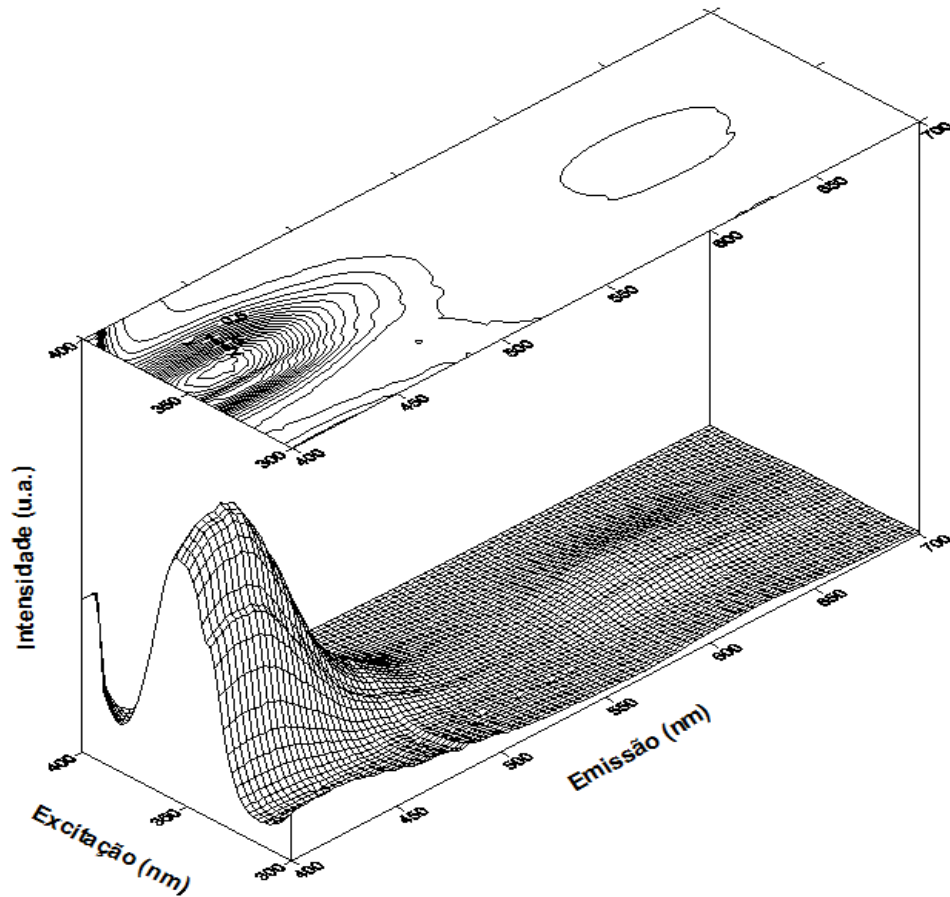


Figura 4.24. Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com  $\text{SiO}_2$  calcinada  $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$  em atmosfera aberta. Medida adquirida com espectrômetro.

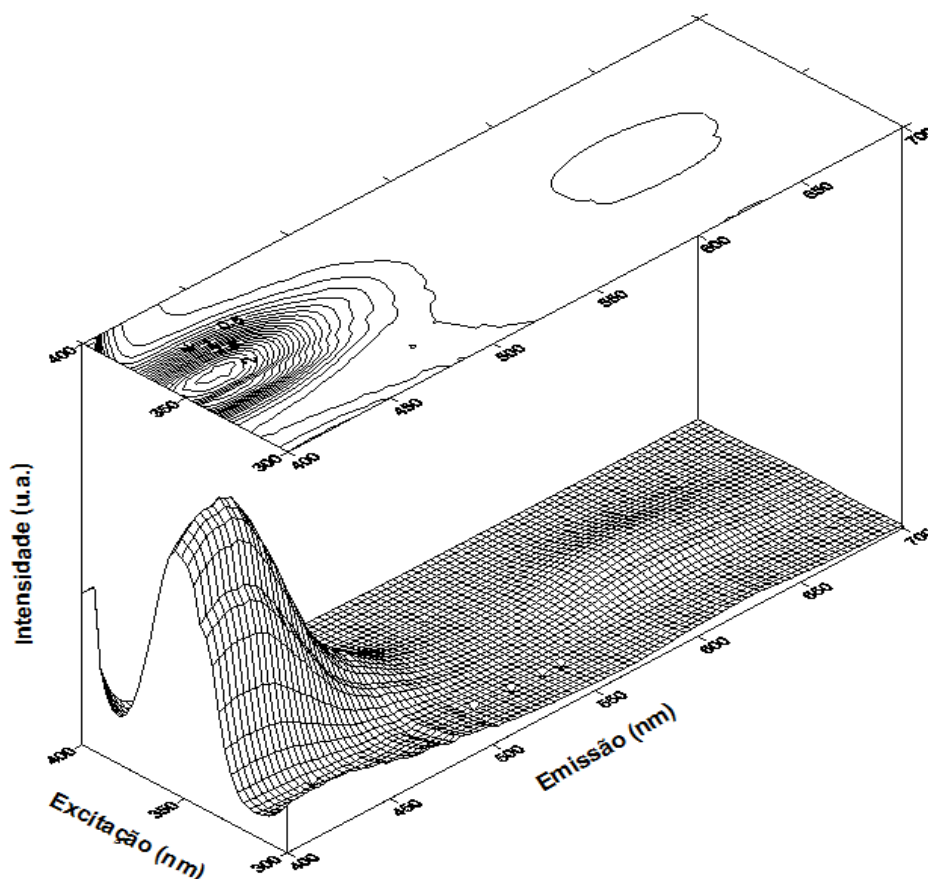


Figura 4.25. Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com SiO<sub>2</sub> calcinada 1300°C/8h em atmosfera aberta. Medida adquirida com espectrômetro.

Tanto as bandas de excitação quanto emissão são muito semelhantes para ambas amostras calcinadas em 1300°C/2h e 1300°C/8h respectivamente. Nessas curvas são observadas bandas largas de excitação que correspondem a praticamente todo o intervalo de 300 a 400 nm, porém com intensidade máxima em ~350 nm.

As bandas de emissão também são largas e se estendem por intervalos longos tanto para a primeira região centrada em ~415 nm quanto para aquela centrada em ~620 nm. Esses máximos estão relacionados à presença do íon cério no estado de oxidação 3+ (Yamaga, *et al.*, 2008) e ao íon Mn<sup>2+</sup> (Wang, *et al.*, 2003), respectivamente.

Para observar melhor os detalhes da excitação e da emissão na região de 620nm das amostras preparadas com SiO<sub>2</sub>, a Figura 4.26 mostra a amostra calcinada por 8h. Nesse

gráfico são observadas as bandas de excitação do material entre 300 e 400 nm, indicando que o processo de excitação nessa região também produz excitação direta do  $Mn^{2+}$ , com emissão com máximo valor de intensidade em ~620 nm.

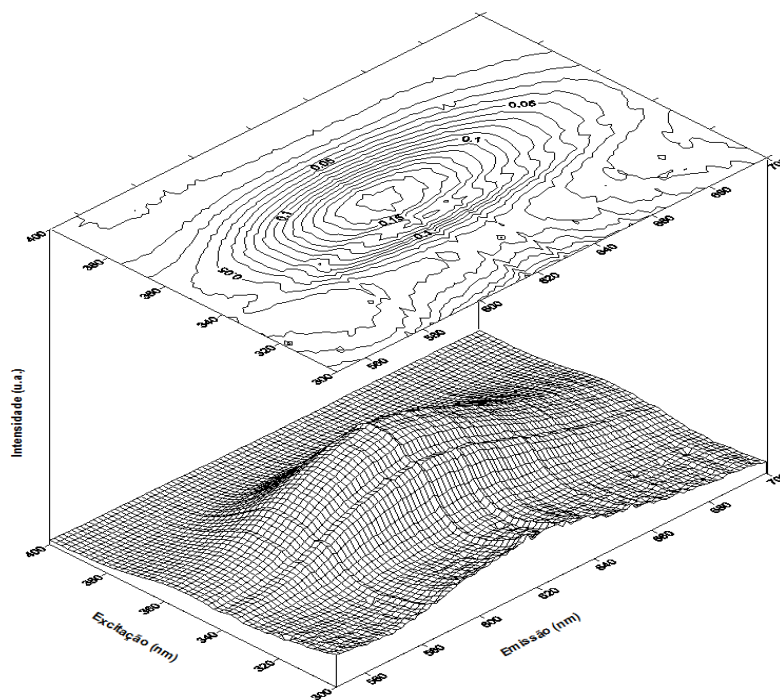


Figura 4.26. Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com  $SiO_2$  calcinada  $1300^\circ C/8h$ , em atmosfera aberta. Medida adquirida com espectrômetro.

A [Figura 4.27](#) apresenta o espectro de excitação e emissão do material preparado com TEOS e calcinado a  $1000^\circ C/2h$  em atmosfera de  $5\%H_2+95\%N_2$ . Nesse gráfico pode-se observar a semelhança entre os relatos da literatura e os resultados para a amostra calcinada em  $1300^\circ C/2h$  e por 8h. A presença do íon  $Ce^{3+}$ , além das bandas de excitação e emissão associadas ao  $Mn^{2+}$  ([Wang, et al., 2003](#); [Suriyamurthy, et al., 2007](#)).

Na [Figura 4.28](#) a região de emissão entre 550 e 700 nm é mostrada em detalhes a partir das bandas de excitações entre 300 e 400 nm para a amostra produzida com TEOS. Observa-se que as bandas tanto de emissão quanto de excitação mantêm a mesma configuração que das

análises anterior. Essa banda larga de emissão deve estar associada tanto à excitação direta do estado  $^4A_1 / ^4E_g (G)$  do  $Mn^{2+}$ , com emissão com máximo valor de intensidade em  $\sim 620$  nm.

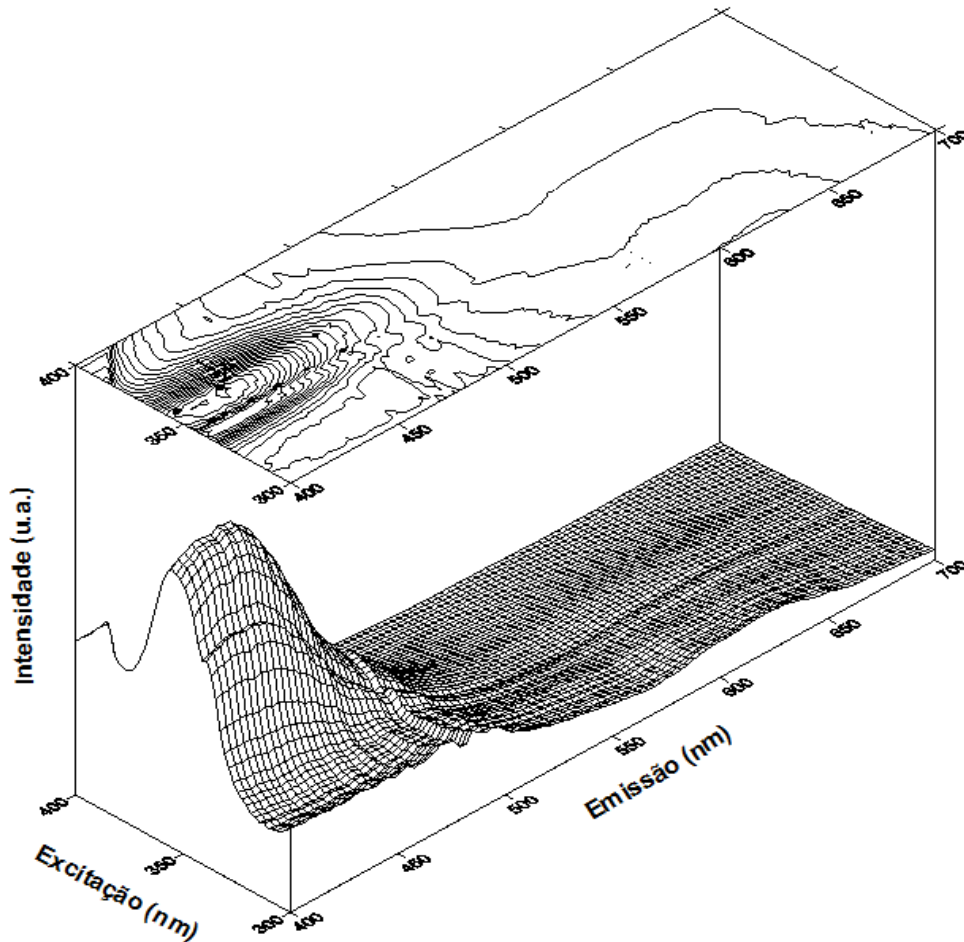


Figura 4.27. Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com TEOS calcinada  $1000^{\circ}C/2h$  em atmosfera de  $5\%H_2+95\%N_2$ . Medida adquirida com espectrômetro.

Com o intuito de entender melhor as emissões na região 620 nm, foram monitorados espectros de excitação para cada uma das amostras fixando-se o comprimento de onda de emissão em 620 nm. As Figuras 4.29 (a) e (b) mostram as curvas de excitação, com emissão em 620 nm, para as amostras co-dopadas e produzidas com  $SiO_2$  e as amostras produzidas via TEOS, respectivamente.

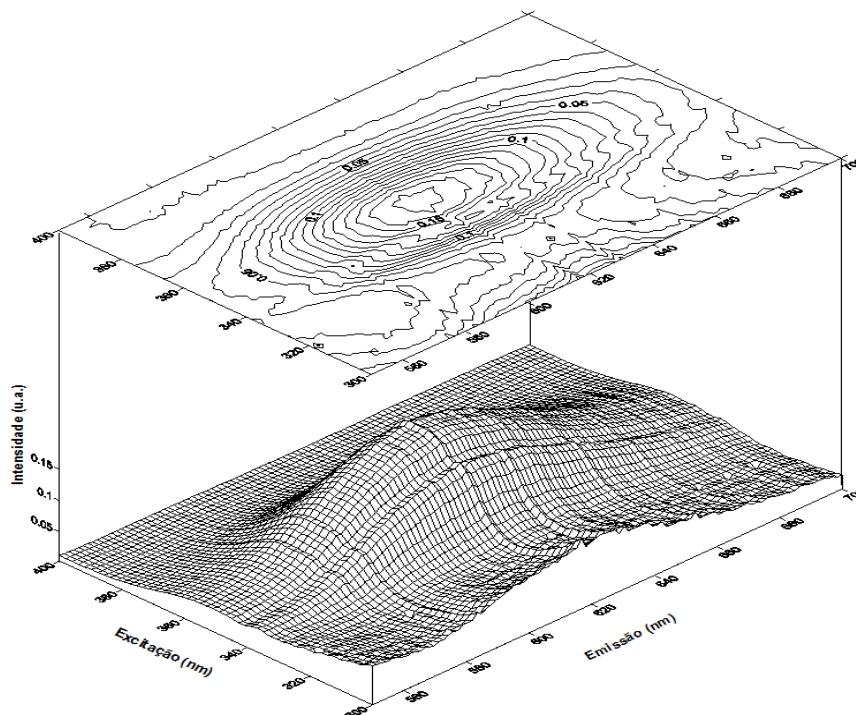


Figura 4.28. Espectro de Excitação e Emissão da amostra preparada com TEOS calcinada 1000°C/2h em atmosfera de 5% H<sub>2</sub>+95% N<sub>2</sub>. Medida adquirida com espectrômetro.

Nas Figuras 4. 29 (a) e (b) três bandas de excitação pouco intensas são vistas e estas estão associadas à emissão centrada em ~620 nm, ou seja, estão associadas a transições do Mn<sup>2+</sup>. Segundo [Suriyamurthy, et al., 2007](#) essa banda de emissão com máximo em 620 nm está associada à transição do estado excitado <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G) para o estado fundamental <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) do Mn<sup>2+</sup>, e ela está associada à uma excitação em ~425 nm, correspondendo a transição do estado fundamental <sup>6</sup>A<sub>1</sub>(<sup>6</sup>S) para o estados excitado <sup>4</sup>A<sub>1</sub>(<sup>4</sup>G)/<sup>4</sup>E(<sup>4</sup>G) do íon Mn<sup>2+</sup>. Para que isso seja verdade, [Suriyamurthy, et al., 2007](#) têm que considerar que o íon Mn<sup>2+</sup> está localizado em um sítio de simetria octaédria e, de acordo com o diagrama de Tanabe-Sugano apresentado no capítulo 2 ([Figura 2.4](#)), os elétrons 3d<sup>5</sup> do Mn<sup>2+</sup> têm que necessariamente estarem na configuração de alto *spin*.

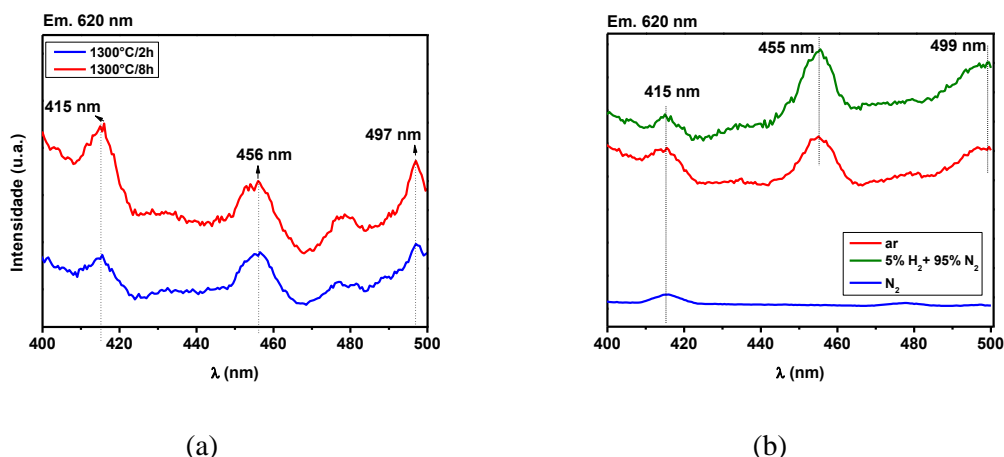


Figura 4.29. Espectros de excitação, com emissão em 620nm, das amostras co-dopadas com Ce e Mn e preparadas com SiO<sub>2</sub> em 1300°C em atmosfera aberta (a) e TEOS em 1000°C (b).

O fato do espectro de excitação do Mn<sup>2+</sup> ter uma banda centrada em ~415 nm , coincidente com a emissão do Ce<sup>3+</sup>, indica que nas amostras co-dopadas um processo de transferência de energia do Ce<sup>3+</sup> para o Mn<sup>2+</sup> acontece com uma boa eficiência, já que a emissão do Ce<sup>3+</sup> é ressonante com um dos comprimentos de onda de excitação do Mn<sup>2+</sup>. Este processo também foi observado por [Wang, et al., 2003](#).

Para descobrir quem são os estados do Mn<sup>2+</sup> que são diretamente excitados em cada uma das bandas de excitação, vamos usar o diagrama de Tanabe-Sugano, apresentado no capítulo 2.

O Mn<sup>2+</sup> deve ocupar o sítio do Ca<sup>2+</sup> na rede do Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> já que eles têm raios iônicos parecidos, conforme discutido no capítulo 2, e valências semelhantes e, portanto a substituição Ca<sup>2+</sup> por um Mn<sup>2+</sup> é uma substituição isovalente de alta probabilidade. Apesar do sítio do Ca<sup>2+</sup> ter número de coordenação VI, este sítio não tem simetria octaédrica. Logo, o uso do diagrama de Tanabe-Sugano para campos cristalinos de simetria octaédrica é apenas uma primeira aproximação.

Todos os comprimentos de onda de excitação que geram emissão em 620 nm para o Mn<sup>2+</sup> foram coletados e listados na [Tabela 4.5](#). Para estimar os valores das transições é



necessário descobrir no diagrama de Tanabe-Sugano qual a intensidade do campo cristalino e o valor de B, parâmetro de Racah, que determina o valor mais próximo para as transições experimentais observadas.

Para facilitar este procedimento, foi utilizada uma versão do digrama de Tanabe-Sugano desenvolvido por [Lancashire, 2006](#). A planilha de [Lancashire, 2006](#) foi adaptada de forma a que cada vez que um novo valor era escolhido para B, parâmetro de Racah, a planilha automaticamente era atualizada fornecendo os valores das posições dos diferentes estados excitados do  $Mn^{2+}$  em relação ao estado fundamental na configuração de alto *spin* em função da intensidade do campo cristalino  $\Delta$ .

Tabela 4.5. Resumo dos valores dos números de onda das bandas de excitação/absorção associados a  $Mn^{2+}$ , comparando valores experimentais e valores calculados no digrama de Tanabe-Sugano desenvolvido por [Lancashire, 2006](#).

Experimental		Calculado		
Comprimento de onda de excitação (nm)	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Número de onda ( $cm^{-1}$ )	$(v_{Exp}-v_{calc}) \times 100\%$	Transição
352	28409	28367	0.1	${}^4E(D)$
415	24096	23327	3.2	${}^4A_1/{}^4E(G)$
455	21978	22332	-1.6	${}^4T_2(G)$
499	20040	19847	1.0	${}^4T_1(G)$

O diagrama de Tanabe-sugano foi utilizado para indicar as transições relacionadas às bandas de absorção/excitação do  $Mn^{2+}$ , para isso, o valor de B foi escolhido de modo que os valores associados às transições prováveis do  $Mn^{2+}$  fossem compatíveis com os resultados experimentais.

Para as os números de onda das bandas de excitação/absorção do  $\text{Mn}^{2+}$  apresentados na Tabela 4.5, o valor de  $B = 720\text{cm}^{-1}$ , dando uma razão  $\Delta/B \sim 7,7$  é o que melhor se ajusta aos dados experimentais fornecendo os valores calculados exibidos na Tabela 4.5. Pode-se ver que o acordo entre os valores experimentais e calculados são muito bons, considerando a simplificação do modelo, fornecendo desvios máximos de  $\sim 3\%$ . Usando este valor de  $B$ , é possível estimar a intensidade do campo cristalino das amostras de  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  em  $\Delta=5532\text{cm}^{-1}$ . As transições relacionadas com cada banda de excitação ou absorção do  $\text{Mn}^{2+}$  foram identificadas e são também apresentadas na Tabela 4.5.

O diagrama abaixo, Figura 4.30, mostra os estados em que o  $\text{Mn}^{2+}$  é excitado.

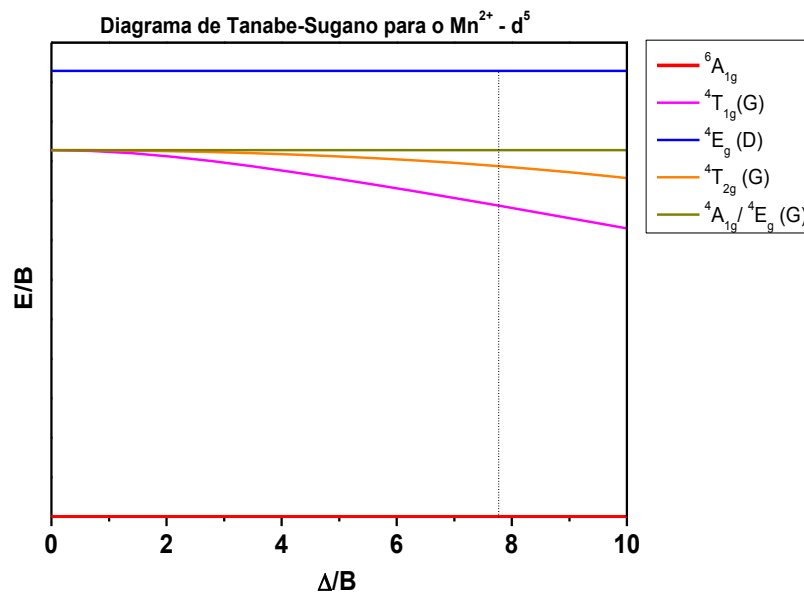


Figura 4.30. Diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração  $d^5$ , como primeira aproximação.

## *Capítulo 5 – Conclusões e Perspectivas*

## 5 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1. Introdução

Neste capítulo são abordadas as discussões finais dos resultados sobre a produção e as caracterizações realizadas para o sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  puro e co-dopado, enfocando a viabilidade dos métodos de produção sugeridos. São discutidas ainda as propriedades mais relevantes do material para o emprego futuro na indústria. Além disso, são expostas propostas de continuidade desse estudo com sugestões para futuros trabalhos.

### 5.2. Conclusões

Os objetivos da parte inicial desse trabalho estão relacionados à produção e caracterização estrutural do aluminossilicato de cálcio. De acordo com os resultados obtidos pode-se afirmar que a produção do material foi bem sucedida para diferentes condições de preparação propostas, o que indica que nova rota de síntese proposta nesse trabalho é eficiente na obtenção de óxidos.

Tanto pela rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido, quanto pelo método sol-gel protéico usual foram obtidos materiais de ordem nanométrica. Essa ordem de grandeza foi confirmada por cálculos de tamanho de cristalito utilizando o método de Scherrer e a análise de micrografias eletrônicas de transmissão.

Através das análises de microscopia eletrônica de transmissão, pode-se identificar várias famílias de planos cristalinos na amostra produzida com  $\text{SiO}_2$ , calcinada em atmosfera aberta a  $1300^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

Quanto às propriedades ópticas observou-se que a atmosfera de calcinação das amostras muda o estado de oxidação dos dopantes mudando a coloração da amostra e conseqüentemente a absorção óptica por elas, além das propriedades luminescentes associadas ao sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ .

Os resultados de fotoluminescência mostraram que o sistema co-dopado com os íons  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , para as amostras produzidas com  $\text{SiO}_2$  calcinadas a  $1300^\circ\text{C}$  e para amostra produzida com TEOS calcinada sob atmosfera redutora, têm duas bandas largas de emissão principal em  $\sim 415$  e  $\sim 620$  nm, respectivamente, sendo que cada um delas é associadas a emissões características dos dopantes.

A combinação dos dopantes  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  sugerem a transferência de energia da emissão do íon cério à excitação do íon manganês seguida da emissão associada à transições do  $\text{Mn}^{2+}$ .

Nesse trabalho, a energia de *gap* do sistema  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  foi avaliada e os resultados apontam que essa energia é  $\sim 6$  eV. Além disso, o digrama de níveis de energia foi obtido para o  $\text{Ce}^{3+}$  e as transições associadas ao  $\text{Mn}^{2+}$  foram identificadas através do diagrama de Tanabe-Sugano.

Diante dos resultados da produção e caracterização óptica, pode-se afirmar a viabilidade produção do material a baixo custo utilizando óxido de silício para possíveis aplicações industriais. Pois, além a utilização de precursores baratos as amostras produzidas por essa rota apresentam propriedades fotoluminescentes que são de interesse industrial, por exemplo, da indústria cerâmica para o uso como pigmentos fosforescentes.

### 5.3. Propostas para Futuros Trabalhos

- Estudar os mecanismos de produção de nanomateriais pelo método sol-gel protéico;

- Estudar o mecanismo de formação do material através da rota híbrida entre sol-gel protéico e síntese de estado sólido;
- Estudar a morfologia das partículas produzidas pelas diferentes rotas;
- Determinar a microdeformação dos cristalitos presentes nas amostras produzidas;
- Realizar novas medidas de AO para determinar se o *gap* do material é direto ou indireto;
- Estudar a matriz dopada com  $Mn^{2+}$  e  $Ce^{3+}$  isoladamente;
- Estudar a valência e localização dos dopantes, além da simetria local dos sítios pela técnica de XAFS;
- Estudar os tempos de decaimento luminescente das amostras por XEOL;
- Estudar o efeito da dopagem na matriz cristalina nos sítios de  $Al^{3+}$  e  $Si^{4+}$ ;
- Estudar o comportamento de outros dopantes nessa matriz, a exemplo do  $Eu^{2+}$  e  $Dy^{3+}$ .
- Desenvolver e aprimorar os modelos físicos existentes sobre fluorescência e fosforescência para esse material;
- Estudar o decaimento da emissão fosforescente em função do tempo, e o fluxo luminoso como grandeza a ser avaliada. A indústria define como tempo de decaimento da fosforescência, a duração entre o momento da parada da excitação até o momento que a intensidade da emissão é reduzida para  $0,32 \text{ mCd/m}^2$ , o que equivale a 100 vezes a percepção limite do olho humano.
- Realizar de estudos da compatibilidade com o processo industrial de produção de revestimentos cerâmicos a partir da confecção de protótipos de peças cerâmicas com as nanopartículas de aluminosilicatos produzidas.
- Estudar a viabilidade comercial dos processos de produção dos materiais.

## *Capítulo 6 – Referências Bibliográficas*

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCHAR, W. **Materiais Cerâmicos – Caracterização e Aplicações**. Natal: EDUFRRN, 2006.
- AITASALO, T., *et al.* Eu<sup>2+</sup> doped calcium aluminates prepared by alternative low temperature routes. **Optical Materials**. v. 26, n. 2, p. 113–116, 2002.
- ANGEL, R.J.; CARPENTER, M.A.; FINGER, L.W. Structural variation associated with compositional variation and order-disorder behavior in anorthite-rich feldspars. **American Mineralogist**. v. 75, p. 150-162, 1990.
- AZÁROFF, L.V. **Elements of X-ray Crystallography**. New York: McGraw-Hill, 1968.
- BAERNIGHAUSEN, H. and SCHILLER, G., **Journal of the Less-Common Metals**, v. 110, p. 385-390, 1985.
- BALDO, J. B.; SANTOS, W. N. Phase transitions and their effects on the thermal diffusivity behaviour of some SiO<sub>2</sub> polymorphs. **Cerâmica**. v. 48, n.307, p. 172-177, 2002.
- BRUNDLE, C. R.; EVANS Jr, C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Material Characterization – Surfaces, Interfaces, Thin Films**. Greenwich: Butterworth-Heinemann, 1992.
- CALLISTER, Jr, W. D., **Fundamentals of Materials Science and Engineering, An Interactive e.Text**. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- CARNALL, WT; GOODMAN, GL; RAJNAK, K, et al., “A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>”, **J. of Chem. Phys.** v. 90, p. 34-43, 1989.
- CHERVONNYI, A. D.; CHERVONNAYA, N. A. Use of Synthetic Calcium Aluminosilicate for Immobilization of Radioactive Wastes. **Radiochemistry**. v. 46, n. 2, p. 190-197, 2004.
- CLABAU, F., *et al.*, Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-Lasting Phosphors Eu<sup>2+</sup>-Doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with Codopants Dy<sup>3+</sup> and B<sup>3+</sup>. **Chem. Mater.** v. 17, p. 3904–3912, 2005
- COTTON, F. A. **The Crystal Field Theory. Chemical Applications of Group Theory**. New York: Wiley, 1990.
- CRUSE, D. A.; DAVIES, J. E.; HARDING, J. H.; GERLOCH, M.; MACKEY, D. J.; McMEEKING, R. F. **CAMMAG, a Fortran Program**. Cambridge: **Cambridge University Press**, 1980.
- FIGGIS, B. N.; HITCHIMAN, M. A. **Ligand Field Theory and its applications**. New York: Wiley-VCH, 2000.
- FOX, M. **Optical Properties of Solids**. New York: Oxford University Press, 2001.
- GOODHEW, P. J.; HUMPHREYS, J.; BEANLAND, R. **Electron Microscopy Analysis**. London: Taylor & Francis, 2001.



HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; and KEITER, R. L. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. New York: Reading, MA: Addison-Wesley, 1993.

JANAKOVA, S.; SALAVCOVA, L.; RENAUDIN, G.; FILINCHUK, Ya.; BOYER, D.; BOUTINAUD, P. Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu<sup>(3+)</sup>-doped Ca Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 68, p. 1147-1151, 2007.

LANCASHIRE, R. J. Tanabe-Sugano diagrams via spreadsheets. Jamaica, 2006. Disponível em: <<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/Tanabe-Sugano/TSSpread.html>>, Acesso em: 01 fev. 2010

LANCASHIRE, R. J. The Russell Saunders Coupling Scheme. Jamaica, 2006. Disponível em: <<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/RScoupling.html>>, Acesso em: 01 fev. 2010

LEHNINGER, A. L.; NELSON, D. L.; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 1995.

LIU, G.; JACQUIER, B. **Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials**. New York: Spinger, 2005.

MACÊDO, M. **Processo de Fabricação de Camadas Finas Óxidas Utilizando a Água de Coco Processada (ACP)**. INPI 9804719-1, 1998.

MACEDO, Z. S.; SILVA, R. S.; VALERIO, M. E. G.; MARTINEZ, A. L.; HERNANDES, A. C. Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 87, n. 6, p. 1076 – 1081, 2003.

MALINOVSKII, Yu.A.; PANINA, Z.V. X-ray study of chromium- and boron-doped synthetic Ca<sub>2</sub> Al (Al Si) O<sub>7</sub> gehlenites. **Crystallography Reports**. v. 41, p. 222-229, 1996.

McKEEVER, S. W. S., CHEN, R., **Theory of Thermoluminescence and related Phenomena**. Singapore: World Scientific, 1997.

MENESES, C. T. **Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo sol-gel protéico**. Dissertação de Mestrado, UFS, 2003.

MENESES, C. T., **Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X**. Tese de Doutorado, UFC, 2007.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 41, p. 653-658, 2008.

MONTES, P. J. R. **Produção de filmes finos e cerâmicas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Nd<sup>3+</sup> para aplicação em cintiladores ou dosímetros de radiação**. Dissertação de Mestrado, UFS, 2004.

MONTES, P. J. R. **Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes Dopados com Íons Terras Raras**. Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFS, 2009.

MOROZOVA, L. V, LAPSHIN, A. E., Drozdova, I. A., Preparation and Investigation of Porous Aluminosilicate Ceramic Materials. **Glass Physics and Chemistry**. v. 34, n. 4, p. 443–448, 2008.

NIKITIN, A.N.; MARKOVA, G.V.; BALAGUROV, A.M.; VASIN, R.N.; ALEKSEEVA, O.V. Investigation of the structure and properties of quartz in the alpha - beta transition range by neutron diffraction and mechanical spectroscopy. **Crystallography Reports**. v. 52, p. 428-435, 2007.

NISHI, F.; TAKEUCHI, Y. The rhombohedral structure of tricalcium silicate at 1200 degrees C. **Zeitschrift fuer Kristallographie**, v. 168, p. 197-212, 1984.

NOGUEIRA, A. L. C., *et al.* Avaliação sensorial da água de coco (*Cocos nucifera L*) in natura e processada. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 4, n. 2, 2004.

NOVOSELOVA, T.; MALINOV, S.; SHA, W.; ZHECHEVA, A. High-temperature synchrotron X-ray diffraction study of phases in a gamma Ti Al alloy. **Materials Science and Engineering**. v. 371, p. 103-112, 2004.

PANKOVE, J. I. **Optical Process in Semiconductors**. New York: Dover, 1971.

REIMER, L.; KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy**. New York: Springer, 2008.

ROSENCHER, E.; VINTER, B. **Optoelectronics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.

SASAKI, J. M.; BLEICHER, L., Introdução à Difração de Raios-X em Cristais. Fortaleza, 2000, disponível em <[www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf](http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf)>, Acesso em: 20 nov. 2009.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N. **Synthesis of inorganic materials**. New York: Wiley-VCH, 2005.

SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramics materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.

SHANNON, D. R. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica**. v. A32, p. 751-767, 1976.

SILVA, P. H. F., *et al.* Desenvolvimento de vitro-cerâmicas de alta resistência ao impacto com aplicações em blindagens balísticas. 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-110-003.pdf>>. Acesso em: 04 fev. 2010.

SKOOG, D. A, *et al.* **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Ed. Bookman, 2008.

SURIYAMURTHY, N.; PANIGRAHI, B. S. Luminescence of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>,Ce<sup>3+</sup> phosphor. **Journal of Luminescence**. v. 127, p. 483-488, 2007.

TUCKER, M.G.; KEEN, D.A.; DOVE, M.T. A detailed structural characterization of quartz on heating through the alpha - beta transition. **Golden Book of Phase Transitions**. v. 1, p. 1-123, 2002.

UDAGAWA, S.; URABE, K. Crystal structure of modifications of calcium silicate Ca<sub>2</sub> Si O<sub>4</sub> and their phase transformation. **Semento Hijutsu Nempo**, v. 32, p. 35-38, 1978.

WANG, J., *et al.* Blue and red long lasting phosphorescence (LLP) in  $\beta$ -Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: Mn<sup>2+</sup>, Zr<sup>4+</sup>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 66, p. 1171–1176, 2005.

WANG, X., *et al.* Mn<sup>2+</sup> activated green, yellow, and red long persistent phosphors. **Journal of Luminescence**. v. 102–103, p. 34–37, 2003.

WINKLER, H.; JUESTEL, T.; OPTIZ, J. **Process for the incorporation of nanophosphors into micro-optical structures**, Patent US 2009/0020897 A1, 2009.

YAMAGA, M.; OHSUMI, Y.; NAKAYAMA, T.; KASHIWAGURA, N.; KODAMA, N.; HAN, T. P. J. Long-lasting phosphorescence in Ce-doped oxides. **Journal of Materials Science: Mater Electron**, v. 20, p. 471-475, 2008.

# 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](#)