# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada

com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico,

Combustão e Pechini

Maria Adriana Fraiha Monteiro Dissertação de Mestrado

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

Orientador

São Paulo

Data do Depósito do Trabalho na SPG: 28/11/2005

# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA

Investigação Fotoluminescente de Sistemas Contendo Alumina Dopada

com Íons Terras Raras: Preparados Pelos Métodos Cerâmico, Combustão

e Pechini

# Maria Adriana Fraiha Monteiro

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área: Química Inorgânica

Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito

Orientador

São Paulo

Data do Depósito do Trabalho na SPG: 28/11/2005

"O cientista não estuda a natureza por sua utilidade; ele a estuda por prazer, que advém do fato de a natureza ser bela. Se ela não fosse bela, não valeria a pena conhecê-la e, se não valesse a pena conhecê-la, não valeria a pena viver."

Henri Poincaré

A Deus por tornar possível a realização deste trabalho que num passado não muito distante, nascera apenas como um sonho.

### Dedico este trabalho a minha família

Ao meu marido Eduardo que sempre esteve ao meu lado, tornando seus os meus objetivos; aconselhando e incentivando, com paciência e amor, nos momentos em que mais precisei.

Aos meus pais, Walter (in memorian) e Cida, pelo amor incondicional que torna minhas tristezas menos intensas e minhas alegrias mais duradouras nesta passagem pela vida.

Seus ensinamentos, alicerçados em valores éticos e humanos, sempre encontrarão lugar em meu coração.

A minha avó Sônia por ser tão especial, apontando o melhor caminho, acreditando em mim e sempre acompanhando os meus passos com dedicação e carinho.

A minha irmã, Claudia e ao meu cunhado, Rogério, pelo apoio dado em todos os momentos, por acreditar em minha capacidade e esforço, incentivando esta conquista tão grandiosa.

Ao meu sobrinho e afilhado Rafael e meu sobrinho Renan, por preencherem minha vida com tanta alegria demonstrando, em cada sorriso, a esperança de um futuro melhor.

A minha sogra Ilsa, meus cunhados e sobrinhos, pelo apoio e incentivo para a busca dos meus ideais.

As minhas cunhadas, Alice e Marlisa, que apesar da distância, sei que sempre torceram pela minha felicidade.

Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito pela orientação, apoio, incentivo e valiosos ensinamentos; sempre confiando e acreditando no meu trabalho. De modo descontraído, contagia seus alunos ao exteriorizar seu amor e dedicação a pesquisa e ao magistério, podendo ser apontado como um exemplo a ser seguido.

- Aos Profs. Drs. Denise O. Silva, Flávio M. Vichi, Hermi F. Brito, Pedro M. Buchler, Roy E. Bruns e Vera R. L. Constantino, pelos ensinamentos no decorrer do curso de Pós-Graduação.
- A Profa. Dra. Vera R. L. Constantino pela participação e valiosas sugestões no Exame de Qualificação.
- A Profa. Dra. Liane Márcia Rossi. pela participação e importante contribuição no Exame de Qualificação e pelas microscopias eletrônicas.
- Ao Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Sousa Brito do Departamento de Física Aplicada da USP pela colaboração, valiosas sugestões e discussões dos resultados dos Difratogramas de raios X.
- Ao Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física Geral da USP (LME-IFUSP) pela colaboração nas Microscopias Eletrônicas de Varredura.
- A Profa. Dra. Wanda de Oliveira pelo apoio, interesse, atenção e valiosas contribuições para o enriquecimento deste trabalho e, sobretudo, pela amizade e carinho.
- A Dra. Maria Claudia Felinto pela ajuda e incentivo na realização deste estudo.
- Ao Prof. Dr. Guintar Luciano Baugis das Faculdades Oswaldo Cruz por acreditar em minha capacidade, incentivando minha vinda à USP.
- Ao Dr. Ercules Epaminondas Teotônio, a quem devo grande parte do meu sucesso, pelo auxílio e esclarecimentos prestados durante toda a execução do trabalho.

- Ao doutorando Wagner Faustino da Universidade Federal da Paraíba pelo interesse e valiosa ajuda na determinação dos cálculos de eficiência quântica e pela amizade.
- Aos colegas de laboratório, Alessandra, Claudia, Emy, Ercules, Koiti, Marco, Roberval Valéria, que compartilharam comigo as angústias e vitórias de um curso de Pós-Graduação.
- Aos colegas de iniciação científica, Arnaldo, Bruno, Gerson, Lucas e Tiago, pelo convívio, amizade e pelos momentos de descontração.
- A técnica Agda Bertolucci pela ajuda sempre pronta e pela amizade.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Ao Instituto de Química pela oportunidade.

- Aos técnicos da Central Analítica do IQ-USP pela obtenção dos espectros de Absorção na Região do Infravermelho.
- Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação do IQ-USP aos quais tenho como um exemplo a ser seguido pela atenção e serviços prestados, destacando-se pelo trabalho responsável e organizado.

A todos os meus familiares e amigos que torcem pelo meu sucesso.

A todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram pela realização deste trabalho.

A todos o meu muito obrigada.

# SUMÁRIO

	Página
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	viii
Resumo	х
Abstract	xii

## 1. Introdução e objetivos

1.1. Introdução	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Referências	5

## 2. Considerações gerais

2.1. Terras Raras	7
2.1.1. Configuração eletrônica 4f <sup>N</sup>	7
2.1.2. Aplicações de materiais luminescentes: Evolução histórica	12
2.2. Alumina	18
2.2.1. Obtenção e aplicações	18
2.2.2. Principais propriedades	22
2.2.3. Aluminas dopadas com íons terras raras	28
2.3. Referências	29

## 3. Parte experimental

3.1. Técnicas de preparação de materiais sólidos inorgânicos	
3.1.1. Método Cerâmico	32
3.1.2. Método Pechini	32
3.1.3. Método de Combustão	34
3.2. Reagentes utilizados nas sínteses	35
3.3. Equipamentos utilizados na preparação dos compostos	36
3.4. Preparação dos compostos	

3.4.1. Método Cerâmico	38
3.4.2. Método Pechini	39
3.4.3. Método de Combustão	40
3.5. Medidas instrumentais	41
3.5.1. Difração de raios-X (método do pó)	41
3.5.2. Espectros de absorção na região do infravermelho	41
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura	41
3.5.3. Espectros de luminescência	42
3.6. Referências	43

# 4. Caracterização dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>

4.1. Difração de raios X	45
4.1.1. Fundamentos sobre difração de raios X	45
4.1.1.1. Método de Scherrer	48
4.1.2. Caracterização do sistema Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> por DRX	49
4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	58
4.2.1 Fundamento sobre espectroscopia de absorção IR	58
4.2.2 Caracterização do sistema alumina por espectroscopia de	
absorção no infravermelho	61
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
4.2.1. Fundamentos sobre MEV	70
4.2.2. Caracterização dos sistemas por MEV	72
4.4 Referências	75

### 5. Espectroscopia eletrônica

5.1. Fundamentos sobre espectroscopia de terras raras	77
5.2 Transições eletrônicas	78
5.3 Interações do íon livre e do campo cristalino	81
5.4 Fundamentos fotoluminescentes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Cr <sup>3+</sup> (rubi)	83
5.5 Estudo fotoluminescente de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> não dopada	84
5.6 Estudo fotoluminescente de $Al_2O_3$ dopado com o íon $Gd^{3+}$	89
5.7 Estudo fotoluminescente de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dopado com Eu <sup>3+</sup>	92

5.7.1 Espectros de Excitação do de $Al_2O_3$ dopado com Eu <sup>3+</sup>	93
5.7.2 Espectros de emissão	102
5.8 Parâmetros de intensidade experimental	116
5.9 Diagrama de cromaticidade CIE	122
5.10 Referências	125

### 6. Conclusão e perspectivas futuras

6.1 Conclusão	128
6.2 Perspectivas futuras	130

# 7. Curriculum Vitae

132

•

# Lista de Figuras

Figura 2.1	Abundância das Terras Raras na crosta terrestre	7
Figura 2.2	Raio atômico e iônico de Terras Raras	8
Figura 2.3	Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p	9
Figura 2.4	a) Espectro de emissão de $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb^{3+},Mn^{2+}$ (linha sólida) utilizado em lâmpadas, comparado com a curva de sensibilidade do olho humano. b) Espectro de emissão de $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ (linha sólida), $LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$ (linha pontilhada), $Y_2O_3:Eu^{3+}$ (linha tracejada) utilizado em lâmpadas tricolor, comparado com a curva de sensibilidade do olho humano	14
Figura 2.5	Diagrama simplificado do Processo Bayer para a produção de hidróxido de alumínio e alumina	21
Figura 2.6	Classificação dos hidróxidos de alumínio	22
Figura 2.7	Variação da densidade, área superficial específica, perda por ignição da gibsita em função da temperatura	23
Figura 2.8	Difratogramas de raios-X das diferentes fases da alumina ativada	24
Figura 2.9	Seqüência de decomposição térmica dos hidróxidos de alumínio	25
Figura 2.10	Efeito da temperatura na formação de sítios na alumina	26
Figura 2.11	Estrutura do cristal de coríndon	27
Figura 3.1	<ul> <li>a) Precursor do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparado pelo método Pechini e</li> <li>b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtido pelo método de combustão</li> </ul>	35
Figura 3.2	Fluxograma da síntese dos nitratos de TR a partir de seus óxidos	37
Figura 3.3	Fluxograma da obtenção do $Al_2O_3$ :TR <sup>3+</sup> (1%) por meio do Método Cerâmico.	38
Figura 3.4	Fluxograma da obtenção dos produtos Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TR <sup>3+</sup> (1%) por meio do Método Pechini	39
Figura 3.5	Fluxograma de obtenção dos produtos Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :TR <sup>3+</sup> (1%) por meio do Método de Combustão	40
Figura 4.1	Produção de raios-X em nível atômico	45
Figura 4.2	Esquema representativo da difração de raios X pelos planos de um cristal.	47
Figura 4.3	Difratogramas de raios X das amostras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> obtidas por meio do Método de Combustão em diferentes temperaturas	51

Figura 4.4	Difratogramas de raios X das amostras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> não dopadas obtidas por meio do Método de Combustão calcinadas em diferentes temperaturas
Figura 4.5	Difratogramas de raios X das amostras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> calcinadas a 900 °C obtidas por meio dos métodos cerâmico, combustão e pechini
Figura 4.6	Difratogramas de raios X das amostras de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> não dopadas obtidas por meio do Método Cerâmico em diferentes temperaturas
Figura 4.7	Difratogramas de raios X das amostras de alumina obtidas por meio do Método Combustão e calcinadas a 900 °C
Figura 4.8	Difratogramas de raios X das amostras obtidas por meio do método de combustão e aquecidas a 1100 °C
Figura 4.9	Difratogramas de raios X das amostras obtidas por meio do método cerâmico e aquecidas a 1100 °C
Figura 4.10	Deformações axiais, a) simétricas (estiramento), b) simétricas (contração) e c) assimétrica
Figura 4.11	Espectro de absorção na região do IV da alumina não dopada obtida através do método cerâmico e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr
Figura 4.12	Espectro de absorção na região do IR de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> (1%) obtida através do método cerâmico e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr
Figura 4.13	Espectro de absorção na região do IR da alumina não dopada obtida através do método de combustão e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr
Figura 4.14	Espectro de absorção na região do IR de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> (1%) obtida através do método de combustão e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr
Figura 4.15	Espectro de absorção na região do IR da alumina não dopada obtida através do método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr
Figura 4.16	Espectro de absorção na região do IR de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup> (1%) obtida através do método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr
Figura 4.17	Representação do carbonato na superfície da alumina. (I) monodentado, (II) bidentado e (III) bidentado formando pontes

Figura 4.18	Espectro de absorção na região do IR de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> não dopada e dopada obtida por meio do método de combustão e calcinada a 900 °C, registrado em nujol
Figura 4.19	Espectro de absorção IR de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> não dopada obtida através dos 6 métodos estudados e calcinada a 1100°C, registrados em nujol
Figura 4.20	Micrografias das aluminas aquecidas a 900 °C obtidas por meio dos métodos (a) Cerâmico, (b) Combustão e (c) Pechini. Aumento de 180x
Figura 4.21	Micrografias das aluminas aquecidas a 900 °C obtidas por meio dos métodos (a) Cerâmico, (b) Combustão e (c) Pechini. Aumento de 1.800x
Figura 4.22	Micrografias das aluminas obtidas por meio do método de Combustão e aquecidas a (a) 400, (b) 700 e (c) 900°C. Aumento de 180x
Figura 4.23	Micrografias das aluminas obtidas por meio do método de Combustão e aquecidas a (a) 400, (b) 700 e (c) 900°C. Aumento de 1.800x
Figura 5.1	Diagramas parciais de energia para o íon $Eu^{3+}$ (4f <sup>6</sup> ) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin- órbita e efeitos do campo cristalino
Figura 5.2	Espectros de excitação da alumina não dopada ( $\lambda_{em.}$ = 420 nm) preparada pelos métodos de: Combustão [ a) 400, b) 700, c) 900, e d) 1100 °C], e) Cerâmico (1100 °C) e f) Pechini (1100 °C)
Figura 5.3	Espectros de emissão da alumina não dopada ( $\lambda_{exc}$ = 315 nm) preparada pelo método de Combustão, calcinadas a: a) 400, b) 700, c) 900, e d) 1100 °C
Figura 5.4	Espectros de emissão da alumina não dopada (calcinada a 1100 °C), com excitação em 250 nm: a) combustão, b) cerâmico e c) Pechini e 315 nm: e) combustão, f) cerâmico e g) Pechini
Figura 5.5	Espectros de emissão de $Al_2O_3:Gd^{3+}(1\%)$ ( $\lambda_{exc}$ = 320 nm) preparada pelo métodos de: Combustão [ a) 400, b) 700, c) 900 e d) 1100 °C], e) Cerâmico (1100 °C) e f) Pechini (1100 °C)
Figura 5.6	Espectros de emissão de $Al_2O_3$ :Gd <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc.}$ = 320 nm) calcinadas a 1100 °C preparada pelos métodos: a) combustão, b) cerâmico e c) Pechini.

Figura 5.7	Espectros de excitação de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{em} = 612$ nm) preparada pelo método de combustão e calcinada em: a) 400, b) 700 c) 800, d) 900, e) 1000, f) 1100, g) 1200 e h) 1400 °C	94
Figura 5.8	Espectros de excitação de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{em} = 612$ nm) preparada pelo método cerâmico e calcinada em: a) 800, b) 900, c) 1000, d) 1100 e) 1200 e f) 1400 °C	96
Figura 5.9	Espectros de excitação de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{em} = 612$ nm) preparada pelo método Pechini e calcinada em: a) 900, b) 1000, c) 1100, d) 1200 e e) 1400 °C	98
Figura 5.10	Espectros de excitação de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ ) calcinada a temperatura de: a) 900 e b) 1200 °C, preparada pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini	99
Figura 5.11	Espectros de emissão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc} = 394$ nm) preparada pelo método de combustão e calcinada em: a) 400, b) 700 c) 800, d) 900, e) 1000, f) 1100, g) 1200 e h) 1400 °C	104
Figura 5.12	Espectros de emissão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc} = 394$ nm) preparada pelo método cerâmico e calcinada em: a) 800, b) 900, c) 1000, d) 1100 e) 1200 e f) 1400 °C.	107
Figura 5.13	Espectros de emissão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc} = 394$ nm) preparada pelo método Pechini e calcinada em: a) 900, b) 1000, c) 1100, d) 1200 e e) 1400 °C	109
Figura 5.14	Espectros de emissão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc} = 394$ nm) preparada pelos métodos de Combustão, Cerâmico e Pechini e calcinada em: a) 900 e b) 1200 °C.	110
Figura 5.15	Espectros de emissão de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc}$ = 394 nm) calcinada a 1400 °C, preparada pelos métodos: a) combustão, b) cerâmico e c) Pechini	113
Figura 5.16	Curvas de decaimento luminescente do nível emissor ${}^{5}D_{0}$ dos compostos $Al_{2}O_{3}$ :Eu $^{3+}$ obtidos pelos métodos: a) combustão, b) cerâmico e c) Pechini	118
Figura 5.17	Curvas das cores padrão CIE para x( $\lambda$ ), y( $\lambda$ ) e z( $\lambda$ )	122
Figura 5.18	Diagrama de cromaticidade CIE com os pontos xy para Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>	123

# Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Configuração eletrônica e termos espectroscópicos de Terras Raras	10		
Tabela 2.2	Descoberta de materiais e instrumentos luminescentes	13		
Tabela 2.3	Fósforos mais importantes para uso prático	15		
Tabela 2.4	Produção Nacional de alumina pelo beneficiamento da bauxita	18		
Tabela 3.1	Fórmulas e pesos moleculares das substâncias utilizadas nas sínteses	36		
Tabela 4.1	Posição do pico [400] ( $2\theta_B$ ), largura integrada ( $\beta$ ), Deslocamento $\Delta \theta$ do pico em relação à literatura	55		
Tabela 4.2	Posição do pico [440] ( $2\theta_B$ ), largura integrada ( $\beta$ ), Deslocamento $\Delta \theta$ do pico em relação à literatura.	56		
Tabela 4.3	Freqüências vibracionais (cm <sup>-1</sup> ) dos grupos AlO <sub>4</sub> e AlO <sub>6</sub> da alumina	62		
Tabela 4.4	Freqüências (cm <sup>-1</sup> ) das principais vibrações do espectro IR, em KBr			
Tabela 5.1	Energias de transição dos níveis ${}^{7}F_{J} \rightarrow {}^{5}D_{J} {}^{5}H_{J} {}^{5}L (J = 0 - 7) (em cm^{-1})$ observadas no espectro de excitação à temperatura ambiente do composto de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) – Método de Combustão	100		
Tabela 5.2	Energias de transição dos níveis ${}^{7}F_{J} \rightarrow {}^{5}D_{J} {}^{5}H_{J} {}^{5}L_{J} (J = 0 - 7) (em cm^{-1})$ observadas no espectro de excitação à temperatura ambiente do composto de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) calcinados a 900, 1100 e 1200 °C	101		
Tabela 5.3	Energias de transição dos níveis ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J'}$ (J = 0-4) (em cm <sup>-1</sup> ) observados no espectro de emissão a 298 K do composto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) – Método de Combustão	111		
Tabela 5.4	Energias de transição dos níveis ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J'}$ (J = 0-4) (em cm <sup>-1</sup> ) observados no espectro de emissão a 298 K do composto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) calcinados a 900, 1100 e 1200 °C	114		
Tabela 5.5	Energias de transição dos níveis ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J'}$ (J = 0-4) (em cm <sup>-1</sup> ) observados no espectro de emissão a 77 K do composto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) calcinado a 1400 °C	115		
Tabela 5.6	Parâmetros de intensidade experimentais $(\Omega_{\lambda})$ , eficiência quântica de emissão $(\eta)$ , tempo de vida $(\tau)$ , Taxas não-radiativas $(A_{nrad})$ e Radiativas $(A_{rad})$ e total $(A_{total})$ para os compostos obtidos pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados a 400, 700, 800, 900 e 1000 °C	121		

Tabela 5.7	Coordenadas de cores para os compostos Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> obtidos pelos três	
métodos de preparação		124

### Resumo

Neste trabalho foram preparadas as amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup>=Eu, Gd) pelos métodos cerâmico, combustão e Pechini, calcinadas de 400 - 1400 °C. Os difratogramas de raios X sugerem que as amostras calcinadas em menores temperaturas apresentam-se como sistemas amorfos, que com a elevação da temperatura de calcinação transformam-se na fase cúbica das aluminas ativadas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A partir de 1200 °C forma-se a fase hexagonal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, altamente cristalina e termoestável. O tamanho dos cristalitos foi determinado pelo método de Scherrer a partir dos respectivos difratogramas. Em geral, os espectros no infravermelho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> apresentaram estiramentos relativos aos grupos tetraédricos [AlO<sub>4</sub>] condensados e/ou isolados indicando a presença de fase y-alumina. Foi também observada a existência de bandas em regiões de menores energias atribuídas às freqüências de estiramento de grupos octaédricos [AlO<sub>6</sub>] relativas à fase  $\alpha$ -alumina (coríndon). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicou que as partículas obtidas pelo método cerâmico apresentam menor tamanho e uma morfologia mais uniforme comparados com aquelas obtidas pelos métodos de combustão e Pechini. Os espectros de emissão ( $\lambda_{exc.} = 320$ nm) do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup> não apresentam as bandas finas oriundas dos íons Cr<sup>3+</sup> observadas nos espectros da alumina não dopada, indicando que íon Gd3+ suprime a luminescência destes íons. Os espectros de excitação das amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparadas pelo três métodos apresentam uma banda larga atribuída aos defeitos da matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e à banda LMCT do  $O \rightarrow Eu^{3+}$ , enquanto que as bandas finas são atribuídas às transições  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{J}$ ,  ${}^{5}H_{J}$  e  ${}^{5}L_{J}$  oriundas do íon Eu<sup>3+</sup>. Os espectros de emissão dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%), obtidos pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini, e calcinados de 400 -1100 °C ( $\lambda_{exc}$  = 394 nm) apresentam bandas alargadas atribuídas às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ do íon Eu<sup>3+</sup>, sugerindo a ocupação de diferentes sítios de simetria neste sistema evidenciado através do alargamento inomogêneo das bandas atribuídas às transições 4f-4f do íon terra rara. A presença da inomogeneidade das transições eletrônicas  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) calcinada de 400 a 1000 °C sugere que este sistema apresenta predominância da fase gama  $(\gamma-Al_2O_3:Eu^{3+})$ . A conversão da  $\gamma-Al_2O_3$  (fase metaestável) em  $\alpha-Al_2O_3$  (fase estável coríndon) promove alterações significativas nos espectros de emissão ( $\lambda_{exc.} = 394$  nm). As amostras calcinadas de 1100 a 1400 °C exibem um pico fino de alta intensidade (695 nm) atribuídas à linha R do íon Cr<sup>3+</sup>. A curva de decaimento luminescente do nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> apresentou um comportamento bi-exponencial indicando que o íon Eu<sup>3+</sup> encontra-se em um

ambiente químico com diferentes sítios de simetria. O sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  preparado pelo método de combustão (400 -1100 °C) apresenta um aumento nos valores dos parâmetros de intensidades  $\Omega_2$  com o aumento da temperatura de calcinação promovendo uma elevação do caráter covalente da interação metal-doador. Os valores da eficiência quântica de emissão (η) dos sistemas  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  apresentam-se maiores comparados com outros sistemas vítreos. Observa-se que as coordenadas CIE dos compostos  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  localizam-se próximas ao vértice correspondente à cor vermelha sugerindo uma grande contribuição desta cor.

### Abstract

In this work,  $Al_2O_3$ :TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup> = Eu and Gd) samples were prepared by ceramic, combustion and Pechini methods annealed at the temperature range of 400 - 1400 °C. X-Ray diffraction -XRD patterns suggest that samples heated at lower temperatures are amorphous systems, but when the temperature increases, a change in the cubic phase of activated alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is observed. The  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase showed high crystallinity and thermostability annealed at 1200 °C. Crystallite size was determined by Scherrer's method using XRDs. In general, infrared spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> show stretching frequencies related to condensed and/or isolated tetrahedral groups  $[AIO_4]$  indicating the presence of  $\gamma$ -alumina phase. It was observed the existence of bands in lower energies attributed to stretching frequencies of octahedral groups  $[AIO_6]$  from  $\alpha$ -alumina phase (corundum). The scanning electron microscopy (SEM) suggests that particles obtained by ceramic method show the smallest size and the most uniform morphology compared to those prepared by combustion and Pechini methods. Emission spectra ( $\lambda_{exc.} = 320$  nm) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup> system present no narrow bands arising from Cr<sup>3+</sup> ions observed in the spectra of non-doped alumina indicating luminescence quenching by Gd<sup>3+</sup> ion. Excitation spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> samples prepared by three methods present a broad band attributed to defects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrice and to LMCT state of  $O \rightarrow Eu^{3+}$ , on the other hand, the narrow bands are assigned to  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{J}$ ,  ${}^{5}H_{J}$  e  ${}^{5}L_{J}$ transitions arising from Eu<sup>3+</sup> ion. Emission spectra of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) system prepared by combustion, ceramic and Pechini methods, annealed from 400 to 1100 °C ( $\lambda_{exc}$  = 394 nm) show broad bands for  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{I}$  transitions of Eu<sup>3+</sup> ion suggesting that this ion is in different symmetry sites indicated by inhomogeneous line broadening of bands attributed to 4f-4f transition from rare earth ion. The presence of inhomogeneity of  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  transitions for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) annealed from 400 to 1000 °C suggests that this system presents predominantly the  $\gamma$ -alumina phase. The conversion of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (metastable phase) to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (stable phase - corundum) changes significantly their emission spectra ( $\lambda_{exc.} = 394$  nm). The samples annealed from 1100 to 1400 °C, exhibited a high intensity narrow peak around 695 nm assigned to R lines of Cr<sup>3+</sup> ion. Luminescence decay curves of <sup>5</sup>D<sub>0</sub> emitter level have a biexponential behavior indicating that Eu<sup>3+</sup> ion is found in a chemical environment with different symmetry sites. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> system prepared by combustion method at 400 -1100 °C presents an increase in the  $\Omega_2$  intensity parameter values with the increase of annealing temperatures enhancing the covalent character of metal-donator interaction. The values of emission quantum efficiencies ( $\eta$ ) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> are higher than those for vitreous systems. CIE coordinates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> are located near the corner corresponding to monochromatic red color.

### **1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### 1.1. Introdução

O fenômeno da luminescência consiste em emissão de fótons na região do ultravioleta, visível ou infravermelho de uma espécie eletronicamente excitada. A palavra luminescência tem origem no Latim (lúmen = luz), sendo inicialmente citada como luminescenz pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann em 1888 para descrever todos os fenômenos de emissão de luz que não estão condicionados à elevação de temperatura, em oposição ao fenômeno de incandescência, que envolve um aumento de temperatura [1].

Materiais luminescentes, conhecidos como luminóforos, são sólidos que convertem certo tipo de energia em radiação eletromagnética, do ultravioleta ao infravermelho. Esses materiais são constituídos de uma matriz hospedeira inerte e de um ativador óptico, geralmente metais de transição (3d) e terras raras (4f) [2]. As aplicações baseadas na luminescência dos íons de terras raras trivalentes (TR<sup>3+</sup>) têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna. Os fósforos de terras raras são usados em iluminação, lasers, tubos de raios catódicos, diagnósticos de raios X, detecção de radiação (raiosX, raios  $\gamma$  e de elétrons) [3-8], etc.

Compostos contendo íons  $TR^{3+}$  exibem bandas de absorção e emissão extremamente finas oriundas dos elétrons  $4f^{N}$  que são blindados das interações do ambiente químico (ex: ligantes) pelos orbitais externos  $5s^{2}5p^{6}$ . Em particular, os espectros de compostos contendo íons  $TR^{3+}$  no estado sólido, gasoso e em solução, retêm consideravelmente o seu caráter atômico.

Dentre as terras raras trivalentes, os íons  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  são os que apresentam uma maior intensidade luminescente na região do visível. O estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do íon  $Tb^{3+}$ , do ponto de vista teórico, tem atraído uma atenção modesta quando comparado com o íon  $Eu^{3+}$ . Isto se deve ao fato de que o principal nível emissor do íon  $Eu^{3+}$  ( ${}^5D_0$ ) é não-degenerado (momento angular total J = 0), o que facilita a interpretação de seus espectros de emissão. A alta degenerescência dos níveis emissores  ${}^5D_4$  do íon  $Tb^{3+}$  (ex. baixa simetria 2J+1=9), dificulta a interpretação de algumas matrizes inorgânicas dopadas com o íon  $Tb^{3+}$  (exemplo, LaF<sub>3</sub>), a resolução da

1

estrutura dos níveis de energias do campo cristalino é limitada ao multipleto fundamental  ${}^{7}F_{0-6}$  [9-11].

A alumina ou óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresenta diferentes tipos de estruturas cristalinas, capazes de formar uma variedade de materiais cerâmicos importantes, por exemplo: a) a  $\alpha$ -alumina (coríndon) é bastante utilizada na indústria de equipamentos eletrônicos e por ser uma substância muito dura, funciona como esmeril, b) a  $\kappa$ -alumina encontra a sua aplicação em ferramentas de corte fortificadas com carboneto, e em revestimentos resistentes e c) a  $\gamma$ -alumina, uma forma menos densa e mais reativa (estável até mais ou menos 600 °C), é largamente utilizada como suporte para catalisadores, por exemplo, no processo de craqueamento do petróleo.

A desativação de catalisadores com  $\gamma$ -alumina como suporte é decorrente da transformação da fase  $\gamma$  para  $\alpha$ -alumina e do decréscimo da área superficial. A estabilidade térmica da alumina é aumentada após a dopagem com íons terras raras **[12-14]**.

O uso da alumina em atividades catalíticas é favorecido devido as suas características estruturais e químicas, sua acidez intrínseca decorrente da combinação de dois grupos hidroxila vizinhos formando água durante a desidratação térmica, deixando expostos íons Al<sup>3+</sup> que pela sua carência eletrônica, atuam como sítios ácidos de Lewis ou ainda, através dos grupos hidroxila retidos, atuam como doadores de prótons, ou seja, sítios ácidos de Brönsted, sendo que as aluminas mais adequadas para atividades catalíticas são aquelas de grande área superficial e boa estabilidade térmica [**15,16**].

Investigações das propriedades espectroscópicas de íons terras raras em materiais nanoestruturados são assuntos em voga na última década, desde a descoberta pioneira do efeito do tamanho sobre a intensidade de emissão de partículas nanoestruturadas por Bhargava and Gallagher [17]. Uma das matrizes sólidas mais importantes utilizadas como luminóforos são os óxidos de alumínio, devido ao especial interesse por sua alta estabilidade térmica, dureza e baixa sinterabilidade térmica. Os cristais de alumína, em especial,  $\alpha$ -alumina são matrizes lasers importantes com metais de transição (rubi e laser de Ti). De qualquer modo, sua aplicação como matriz para íons terras raras é limitada devido a sua baixa solubilidade [14].

A substituição dos íons  $Al^{3+}$  do retículo da alumina por íons  $TR^{3+}$  não apresenta as mesmas facilidades em relação à incorporação por íons metálicos 3d, uma vez que a diferença de tamanho entre os íons  $Al^{3+}$  e  $TR^{3+}$  é bem mais significativa, sendo difícil obter estes compostos através dos métodos tradicionais [**18**].

A necessidade de novos métodos de preparação a fim de obter compostos com partículas mais finas principalmente para aplicação na indústria, fez com que houvesse um interesse na pesquisa de novas técnicas sintéticas para melhorar o desempenho dos fósforos. Dessa forma, decidiu-se preparar alumina dopada com íons terras raras a partir dos métodos de combustão e Pechini, com o objetivo de se estudar a influência de cada um dos métodos nas propriedades fotoluminescentes destes sistemas.

Apesar das matrizes contendo íons terras raras serem conhecidas desde 1876 [19], sua preparação quase sempre envolveu o método cerâmico, que consiste na mistura física dos reagentes na forma de pó, trituração e calcinação. Apresenta a desvantagem de ser um método lento e exigir temperaturas elevadas (1000-1500 °C). Neste trabalho, serão utilizados os métodos Pechini [20] e de combustão [21], que visam à obtenção de compostos com maior grau de pureza e menor tamanho de partícula, envolvendo reagentes de fácil acesso e de baixo custo.

O método Pechini utiliza a dissolução e complexação de cátions em uma solução aquosa de ácido cítrico. A adição de etileno glicol promove a polimerização. Após a polimerização, a segregação de cátions durante a decomposição térmica é mínima, devido à formação de poliéster de alta viscosidade. Portanto, o composto somente será formado após a remoção da parte orgânica, o que pode influenciar na temperatura de cristalização do óxido.

O método de combustão explora uma reação química exotérmica entre os nitratos metálicos e um combustível orgânico apropriado, que ocorre em uma temperatura muito menor que a temperatura de transformação da fase  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sua característica principal é que o calor necessário para a ocorrência da reação é proporcionado pela própria reação e não por fontes externas (a grande quantidade de gases formada pode resultar no surgimento de uma explosão, que pode alcançar temperaturas acima de 1500 °C).

O estudo fotoluminescente, que consiste na análise do tempo de vida ( $\tau$ ), parâmetros de intensidade ( $\Omega_{\lambda}$  e R<sub>ij</sub>), eficiência quântica ( $\eta$ ) e coeficiente de emissão espontânea (A<sub>ij</sub>), permite uma análise mais detalhada do íon terra rara quando incorporado na matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, possibilitando a obtenção de informações sobre o ambiente químico ao redor do íon TR<sup>3+</sup>.

#### 1.2. Objetivos

Considerando as diversas aplicações de íons terras raras dopados em matrizes de alumina e o grande interesse na área da nanotecnologia, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de:

- i) Preparar e caracterizar os compostos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>(1%) (onde TR = Eu e Gd) e não dopada, utilizando três métodos de síntese: cerâmico, combustão e Pechini.
- ii) Estudar suas propriedades fotoluminescentes, obtendo informações sobre tempo de vida (τ), parâmetros de intensidade (Ω<sub>λ</sub> e R<sub>ij</sub>), eficiência quântica (η) e coeficiente de emissão espontânea (A<sub>ij</sub>).
- iii) Comparar as propriedades fotoluminescentes das aluminas dopadas em função da influência de cada método de preparação do composto, da temperatura de preparação, da mudança de íon Eu<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> e do tamanho de cristalito obtido em cada método e em diferentes temperaturas.

#### 1.3. Referências

- [1] B. Valeur, "Molecular Fluorescence: Principles and Applications", Wiley; Verlag (1994).
- [2] G. Blasse, B.C.Grabmaier, "Luminescence Materials"; Springer-Verlag, Heidelberg, (1994).
- [3] O. Ozuna, G.A. Hirata, "Appl. Phys. Lett.", 84(8) 1296 (2004).
- [4] P.K. Sharma, R. Nass, H. Schmidt, "Optical Mater.", 10, 161 (1998).
- [5] M.C.F.C. Felinto, C.S. Tomiyama, H.F. Brito, E.E.S. Teotonio, O.L. Malta, "J. Solid State Chem.", 171, 189 (2003).
- [6] R.G. Bautista, N. Jackson, "Rare Earths Resources, Science, Technology and Applications", TMS, (1992).
- [7] R.G. Bautista, M.M. Wong, "Rare Earths Extration Preparation and Applications", TMS, (1989).
- [8] C.A. Kodaira, "Síntese e Espectroscopia de Sistemas envolvendo Tungstatos e íons Terras Raras", Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (2003).
- [9] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, "J. Lumin.", 101, 11 (2003).
- [10] C.A. Kodaira, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, "J. Solid State Chem.", 171, 401 (2003).
- [11] T. Ishizaka, R. Nozaki, Y. Kurokawa, "J. Phys. Chem. Solids", 63, 613 (2002).
- [12] T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T Funabiki, S. Yoshida, "J. Chem. Phys. B", 105, 1908 (2001).
- [13] R.N. Bhargava, D. Gallagher, "Phys. Rev.", 72, 416 (1994)
- [14] J. Wrzyszcz, W.Mista, D.Hreniak, W.Strek, M.Zawadzki, H.Grabowska, "J. Alloys and Comp.", 341, 358, (2002).
- [15] V.R.L.Constantino, K.Araki, D.O.Silva, W.Oliveira, "Química Nova" 25(3), 490 (2002)

- [16] R.S. Pena, "Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada", Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, (2000)
- [17] R.N. Bhargava, D. Gallagher, "Phys. Rev.", 72, 416 (1994).
- [18] A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, A.B. Kutsenko, S.P. Feofilov, R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya, "*Phys. Solid State*", **40(8)**, 1310 (1998).
- [19] H. Zou, "Term. Acta", 397, 81 (2003).
- [20] F. Oudet, R. Courtine, A. Vejux, "J. Catal.", 114, 112 (1988).
- [21] T. Mathews, "Maters. Sci. Eng. B", 78, 39 (2000).

### 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

#### 2.1. Terras Raras

Segundo a Comissão de Nomenclatura da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [1] são considerados como terras raras (TR) os elementos Escândio (Z = 21), Ítrio (Z = 39) e a série do Lantânio, que varia do Lantânio (Z = 57) ao Lutécio (Z = 71). Os elementos conhecidos como lantanídeos (Ln) compreendem apenas do Ce ao Lu [2].

Os lantanídeos, que foram originalmente conhecidos como "erras Raras" devido a sua ocorrência em óxidos ou "terras" segundo a nomenclatura arcaica são, na verdade, uma mistura de óxidos. Atualmente, sabe-se que tais elementos não são tão raros e a abundância na crosta terrestre é relativamente alta. Por exemplo, as terras raras menos abundantes na crosta terrestre são o Túlio (0,3 ppm) e o Lutécio (0,7 ppm), no entanto são mais abundantes que a Prata (0,07 ppm) e o Bismuto (0,008 ppm) [2,3]. Vale salientar que os elementos terras raras com número atômico par são mais abundantes que aqueles de número atômico ímpar, decorrente da maior estabilidade nuclear associada aos números de prótons pares. Pode-se notar ainda significativa predominância dos elementos mais leves comparados aos mais pesados (**Figura 2.1**) [2].



Figura 2.1. Abundância das Terras Raras na crosta terrestre [2].

### 2.1.1. Configuração Eletrônica 4f<sup>N</sup>



Os raios atômico e iônico dos elementos terras raras estão representados na Figura

Figura 2.2. Raio atômico e iônico de terras raras [3,4].

É ilustrado na **Figura 2.2** que os raios atômicos e iônicos diminuem ao longo da série lantanídica com o aumento do número atômico **[5]**, este fato é conhecido como *contração lantanídica*. Com o aumento do número atômico, o número de elétrons 4f aumenta progressivamente em uma unidade, porém, a blindagem imperfeita de um elétron 4f por outro elétron 4f, resulta em um aumento da carga nuclear efetiva, promovendo a redução no tamanho do átomo. Este efeito se reflete nas propriedades químicas dos átomos e íons, tais como: decréscimo gradual na atividade dos metais, decréscimo na basicidade dos íons trivalentes e um aumento na estabilidade dos complexos de terras raras **[6]**.

Vale ressaltar que o aumento do raio atômico apresentado pelos elementos Eu (Z = 63) e Yb (Z = 70) decorre do fato de que estes elementos apresentam camada de valência semipreenchida e completa. Os elementos lantanídeos (Ln) têm em comum a estrutura eletrônica do Xe  $[1s^{2}2s^{2}2p^{6}3s^{2}3p^{6}3d^{10}4s^{2}4p^{6}4d^{10}5s^{2}5p^{6}]$  com dois ou três outros elétrons [Xe]4f<sup>N</sup>6s<sup>2</sup> ou [Xe]4f<sup>N</sup>5d 6s<sup>2</sup> (**Tabela 2.1**), de maneira que os elétrons de valência dos lantanídeos metálicos encontram-se nas subcamadas 5d e 6s, preferencialmente na banda de condução. À medida que os elétrons de valência são removidos a partir dos átomos neutros, os orbitais envolvidos são estabilizados, sendo que os orbitais 4f são significativamente os mais afetados. Este efeito é tão pronunciado que na remoção de três elétrons, originando os íons terras raras tripositivos (TR<sup>3+</sup>), os orbitais 5s e 5p estão mais externos (**Figura 2.3**) do que os orbitais 4f resultando na configuração [Xe]4f<sup>N</sup>, onde N varia de 1-14 para os íons Ce<sup>3+</sup> - Lu<sup>3+</sup> [**7**].

Nesta consideração, as propriedades químicas dos íons terras raras são semelhantes entre si e àquelas dos íons alcalinos e alcalinos terrosos, apresentando-se quimicamente com propriedades de natureza iônica. Fatores eletrostáticos e considerações estéricas parecem ser mais importantes na determinação da estabilidade e da estrutura dos compostos de terras raras, que as interações entre os orbitais do metal e do ligante **[6,8]**.



Figura 2.3. Densidade de carga radial para os orbitais 4f, 5s e 5p.[7].

Ζ	Símbolo	TR <sup>0</sup>	TR <sup>1+</sup>	TR <sup>2+</sup>	<b>TR</b> <sup>3+</sup>
39	Y	$4d^{1}5s^{2}(^{2}D_{3/2})$	$5s^{2}(^{1}S_{0})$	$5s^{1}(^{1}S_{1/2})$	$4d^{0}(^{1}S_{0})$
57	La	$5d^{1}6s^{2}(^{2}D_{3/2})$	$5d^{2}(^{3}F_{2})$	$5d^{1}(^{2}D_{3/2})$	$4f^{0}(^{1}S_{0})$
58	Ce	$4f^{1}5d^{1}6s^{2}(^{1}G_{4})$	$4f^{1}5d^{1}6s^{1}(^{2}G_{7/2})$	$4f^{2}(^{3}H_{4})$	$4f^{1}(^{2}F_{5/2})$
59	Pr	$4f^{3}6s^{2}(^{4}I_{9/2})$	$4f^{3}6s^{1}(^{5}I_{4})$	$4f^{3}(^{4}I_{9/2})$	$4f^{2}(^{3}H_{4})$
60	Nd	$4f^{4}6s^{2}(^{5}I_{4})$	$4f^{4}6s^{1}(^{6}I_{7/2})$	$4f^{4}(^{5}I_{4})$	$4f^{3}(^{4}I_{9/2})$
61	Pm	$4f^{5}6s^{2}(^{6}H_{5/2})$	$4f^{5}6s^{1}(^{7}H_{2})$	$4f^{5}(^{6}H_{5/2})$	$4f^{4}(^{5}I_{4})$
62	Sm	$4f^{6}6s^{2}(^{7}F_{0})$	$4f^{6}6s^{1}(^{8}F_{1/2})$	$4f^{6}({}^{7}F_{0})$	$4f^{5}(^{6}H_{5/2})$
63	Eu	$4f^{7}6s^{2}(^{8}S_{7/2})$	$4f^{7}6s^{1}(^{9}S_{4})$	$4f^{7}(^{8}S_{7/2})$	$4f^{6}(^{7}F_{0})$
64	Gd	$4f^{7}5d^{1}6s^{2}(^{9}D_{2})$	$4f^{7}5d^{1}6s^{1}(^{10}D_{5/2})$	$4f^{7}5d^{1}(^{9}D_{2})$	$4f^{7}(^{8}S_{7/2})$
65	Tb	$4f^{9}6s^{2}(^{6}H_{15/2})$	$4f^{9}6s^{1}(^{7}H_{8})$	$4f^{9}(^{6}H_{15/2})$	$4f^{8}(^{7}F_{6})$
66	Dy	$4f^{10}6s^2$ ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	$4f^{10}6s^1({}^6I_{17/2})$	$4f^{10}({}^{5}I_{8})$	$4f^{9}(^{6}H_{15/2})$
67	Но	$4f^{11}6s^2(^4I_{15/2})$	$4f^{11}6s^1({}^5I_8)$	$4f^{11}(^{4}I_{815/2})$	$4f^{10}({}^{5}I_{8})$
68	Er	$4f^{12}6s^2(^{3}H_6)$	$4f^{12}6s^{1}(^{4}H_{13/2})$	$4f^{12}(^{3}H_{6})$	$4f^{11}(^{4}I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13}6s^2 ({}^7F_{7/2})$	$4f^{13}6s^1({}^3F_4)$	$4f^{13}(^{2}F_{7/2})$	$4f^{12}(^{3}H_{6})$
70	Yb	$4f^{14}6s^2(^1S_0)$	$4f^{14}6s^1(^2S_{1/2})$	$4f^{14}({}^{1}S_{0})$	$4f^{13}(^{2}F_{7/2})$
71	Lu	$4f^{14}5d^{1}6s^{2}(^{2}D_{3/2})$	$4f^{14}6s^2(^1S_0)$	$4f^{14}6s^{1}(^{1}S_{1/2})$	$4f^{14}(^{1}S_{0})$

Tabela 2.1. Configuração eletrônica e termos espectroscópicos de terras raras [5].

Dos estados de oxidação, o estado trivalente é o mais comum por ser mais estável termodinamicamente podendo ocorrer com todas as terras raras. Eventualmente podem aparecer íons TR com estado de oxidação +2 ou +4 para elementos que podem adquirir em seus orbitais configurações vazias ( $f^0$ ), semipreenchidas ( $f^7$ ) ou totalmente preenchidas ( $f^{14}$ ), como por exemplo, os íons Ce<sup>4+</sup> ( $f^0$ ), Tb<sup>4+</sup> ( $f^7$ ), Eu<sup>2+</sup> ( $f^7$ ) e Yb<sup>2+</sup> ( $f^{14}$ ), entre outros [**2,9**].

O estado de oxidação +2 pode ser encontrado em compostos no estado sólido como nos haletos binários sendo, porém, dificilmente encontrado em soluções devido a fácil oxidação para o estado +3, exceto no caso do íon  $Eu^{2+}$  que apresenta razoável estabilidade em solução aquosa.

Dentre os íons terras raras tetravalentes, o único estável em solução aquosa é o íon  $Ce^{4+}$ . O íon  $Tb^{4+}$ , instável em solução, pode ser obtido no estado sólido, na forma de fluoreto ou de óxido [2].

Como foi observada, uma das características mais relevantes das TR é que a energia e a extensão dos orbitais decrescem rapidamente com o número atômico (além do 57), evidenciando o fato de que os elétrons  $4f^N$  ( $1 \le N \le 14$ ) são extensivamente blindados pelos orbitais  $5s^25p^6$ , totalmente preenchidos [7,10-12]. Conseqüentemente, os elétrons  $4f^N$  interagem fracamente com os elétrons dos átomos circundantes (ligantes), conseqüentemente, as propriedades eletrônicas são ligeiramente afetadas pela vizinhança química. Em particular, os orbitais 4f das espécies no estado sólido mantêm, em grande parte, seu caráter atômico, facilitando a atribuição dos níveis de energia, por meio de seus espectros [12]. Esta característica torna a espectroscopia eletrônica de terras raras (absorção e emissão) uma poderosa ferramenta na investigação do ambiente químico, tornando estes íons úteis como sondas espectroscópicas.

Os elétrons 4f participam fracamente das ligações e como há somente um pequeno envolvimento destes com os ligantes, a interação na formação de tais compostos é essencialmente eletrostática, formando compostos com elevado caráter iônico [7,12].

#### 2.1.2. Aplicações de Materiais Luminescentes: Evolução Histórica

Os materiais inorgânicos luminescentes são conhecidos desde o Século X na China e no Japão, bem como desde o final da Idade Média na Europa [13]. Os primeiros materiais foram encontrados na natureza, por exemplo, cristais de wilemita, schelita ou calcita dopados. Por volta do ano 1600, a Pedra de Bologna atraiu o interesse de Galilei (Tabela 2.2) por ser um material que emite luz amarelada com longa persistência luminosa, quando submetido à luz solar. Em 1671, a partir do aquecimento deste mineral com negro de carbono, Kirchner [14] intensificou a luminescência com impurezas de BaS e não BaSO<sub>4</sub>, fato considerado como a origem da emissão de luz. Esses materiais luminescentes foram inicialmente utilizados apenas como finalidade decorativa. A maior descoberta relativa a dispositivos e materiais luminescentes, no século XIX, foi a descarga de gás e feixe de elétrons em tubos de vácuo por Geissler e Braun [15], bem como a descoberta de raios X por Röntgen. A descoberta da descarga de gás, raios catódicos ou raios X representam o primeiro uso prático dos materiais luminescentes. Os primeiros dispositivos luminescentes foram desenvolvidos após alguns anos, dentre eles, tubo de raios catódicos, lâmpadas fluorescentes, intensificadores de raios X (Tabela 2.2). Estes dispositivos luminescentes eram constituídos por um único fósforo, por exemplo, CaWO<sub>4</sub>, emissores azuis, utilizados em intensificadores de raios X, tubo de raios catódicos de Braun ou em lâmpadas fluorescentes de Edison (Tabela 2.2). A iluminação tornou-se mais colorida com o uso de tubo de néon. Baseados nas descargas de Ne, Ar ou Hg, combinados com diferentes fósforos ou vidros coloridos, originaram-se diferentes lâmpadas coloridas, apresentadas em Paris por Claude [16], em 1937. O desenvolvimento de um emissor de luz branca era indispensável para fins de iluminação, sendo necessários fósforos com emissão em toda a região espectral do visível, assim, em 1926, Meyer desenvolveu o fósforo de  $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb^{3+}, Mn^{2+}$  que é utilizado até os dias atuais (Figura 2.4) [13].

Ano	Descoberta	Fonte de Excitação	Material luminescente	Cor de emissão
1600	Pedra de Bologna	Luz solar	BaSO <sub>4</sub> (BaS)	Amarelo
1858	Tubo de Geissler	Descarga de gás Hg		UV
1859	Becquerel	Descarga de gás Hg	ZnS	Amarelo-branco
1895	Raios-X (por Röntgen)		Chapa fotográfica	
1896	Intensificador de raios-X (por Pupin)	Raios X	CaWO <sub>4</sub>	Azul
1896	Lâmpada fluorescente	Descarga de gás Hg	CaWO <sub>4</sub>	Azul
1897	Tubo de Braun	Raio catódico	CaWO <sub>4</sub>	Azul
1916	Lâmpada de néon (por Claude)	Descarga de gás Ne		Vermelho
1925	Televisor branco e preto	Raio catódico	ZnS:Ag <sup>+</sup> ; (Zn,Cd)S:Ag <sup>+</sup>	Azul; amarelo
1937	Lâmpada de néon (por Claude)	Descarga de gás Ne	CaWO <sub>4</sub> ; Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Azul;verde
1938	Lâmpada fluorescente	Descarga de gás Hg	MgWO <sub>4</sub> ; (Zn,Be) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2+</sup>	Azul-verde; verde-
				vermelho
1941	Radar	Raio catódico	$(Zn,Cd)S:Cu^+,Al^{3+}$	Verde
1946	Lâmpadas	Descarga de gás Hg	CaWO <sub>4</sub>	Azul
1960	Televisor colorido	Raio catódico	ZnS:Ag <sup>+</sup> ; (Zn,Cd)S:Cu <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> ;	Azul, verde, vermelho
			(Zn,Cd)S:Ag <sup>+</sup>	
1960	Laser (por Maiman)	Descarga de gás Hg	$Al_2O_3:Cr^{3+}$	Vermelho
1972	Tomografia computadorizada	Raios X	NaI:Ti <sup>+</sup>	Verde
1972	Fósforos de Terras Raras	Descarga de gás Hg	Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> Cl:Eu <sup>3+</sup> ;	Azul, verde, vermelho
			$LaPO_4:Ce^{3+},Tb^{3+};Y_2O_3:Eu^{3+}$	

Tabela 2.2. Descoberta de materiais e instrumentos luminescentes


**Figura 2.4. a)** Espectro de emissão de  $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F):Sb^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  (linha contínua) utilizado em lâmpadas, comparado com a curva de sensibilidade do olho humano. **b)** Espectro de emissão de BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (linha contínua), LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> (linha pontilhada), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (linha tracejada) utilizado em lâmpadas tricolor, comparado com a curva de sensibilidade do olho humano

Embora a eficiência dos materiais luminescentes, que apresentam bandas de emissão largas, seja elevada, o lúmen equivalente dessa emissão (sensível ao olho humano) é baixo quando comparada á luz solar. Em 1971, Koedan e Opstelten sugeriram o uso de lâmpadas luminescentes utilizando íons terras raras com elevada eficiência e elevado lúmen equivalente. Como as bandas de emissão destes íons são bastante finas, fornecem as três cores primárias puras (azul, verde e vermelho) (**Figura 2.4**). Atualmente, uma mistura de três fósforos contendo os íons  $Eu^{2+}$  (azul),  $Tb^{3+}$  (verde) e  $Eu^{3+}$  (vermelho) são utilizadas em lâmpadas fluorescentes (**Tabela 2.3**) [17].

Hoje em dia, os materiais luminescentes são utilizados em diversas aplicações incluindo, mostradores de TV, monitores de computadores, osciloscópios, telas de radar e mostradores em microscópios eletrônicos. Ainda em sistemas de iluminação como lâmpadas fluorescentes tipo padrão ou compactas e em lâmpadas fluorescentes para fins especiais como bronzeamento artificial, desinfecção de água, marcadores ópticos de segurança (em cédulas), e em sistemas de iluminação para estabelecimentos comerciais. Também são aplicados como cintilação e intensificadores de raios X, por exemplo, em monitores de detecção de raios X utilizados na medicina.

Uma grande variedade de materiais luminescentes tem sido sintetizada para estes fins tecnológicos (**Tabela 2.3**), porém, apenas cerca de 50 materiais exibem propriedades satisfatórias para tais aplicações. Fatores como eficiência, cor de emissão, tempo de decaimento, efeito de supressão, estabilidade física e química, reprodutibilidade (preparação e

propriedade dos materiais), disponibilidade do material de partida, aspectos ambientais e custo devem ser considerados [13].

Cor emissão	de	Aplicação					
		Tubo de raios catódicos	Plasma panel	display	Lâmpada fluorescente	Intensificadores Raios-X / cintilador	de
Azul		ZnS:Ag <sup>+</sup> , Cl	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub>	7:Eu <sup>2+</sup>	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sup>2+</sup>	NaI:Ti <sup>+</sup>	
					$Sr_4Al_{14}O_{25}{:}Eu^{2+}$	Ba(F,Br):Eu <sup>2+</sup>	
					Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> Cl:Eu <sup>2+</sup>	LaBr <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup>	
						Bi <sub>4</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	
						Gd <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup>	
						Lu <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce <sup>3+</sup>	
						LuAlO <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup>	
						YTaO <sub>4</sub> :Nb <sup>5+</sup>	
Verde		ZnS:Cu <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> ,	BaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> :M	$n^{2+}$	GdMgB <sub>5</sub> O <sub>10</sub> :Ce <sup>3+</sup> ,Tb <sup>3+</sup>	CsI:Ti <sup>+</sup>	
		Al <sup>3+</sup>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn <sup>2</sup>	+	$LaPO_4:Ce^{3+}, Tb^{3+}$	$Gd_2O_2S:Tb^{3+}$	
		$ZnS:Cu^+, Al^{3+}$	BaMgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> Mn <sup>2+</sup>	<sub>7</sub> :Eu <sup>2+</sup> ,	CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> :Tb <sup>3+</sup>		
Amarelo					$Y_{3}Al_{5}O_{12}:Ce^{3+}$		
Vermelho		$Y_2O_2S:Eu^{3+}$	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>		
					(Y,Gd)(P,V)O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>		
Branco					Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F,Cl):Sb <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>		

T L L A 2	$\Gamma'$	•	• • •		· . ·
<b>Labela</b> 2.3.	FOSTOROS	mais	importantes	para uso	pratico
	1 0010100	man	mportantes	para abo	practoo.

Atualmente o desenvolvimento de materiais avançados objetiva efeitos secundários como investigação e otimização da topologia, morfologia das partículas, geração e propagação de luz e efeitos de degradação, entre outros. Exemplificando:

*i)* **Redução de mercúrio em lâmpadas fluorescentes**, onde a adição de materiais fluorescentes em lâmpadas de mercúrio permite uma redução na quantidade de Hg utilizado, necessário para a ignição estável da descarga de gás.

*ii) Melhoria no contraste de TV a cores*, a incorporação de luminóforos, geralmente constituídos por pós-brancos brilhantes, na parte interna do tubo de vidro dos televisores promovem a reflexão da luz do ambiente em um efeito conhecido como iluminação interna. Para evitar qualquer reflexão indesejável da luz do ambiente na tela do televisor, é aplicada uma camada fina de partículas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com pigmento de um luminóforo emissor vermelho (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>) que absorve a luz do ambiente [**18**]. Também estão sendo desenvolvidas novas tecnologias em telas planas como, painéis de mostradores de plasma, projetores de TV e mostradores eletroluminescentes. No caso de iluminação ou em aplicações médicas também há novos conceitos e técnicas tais como dispositivos emissores de luz LEDs, eletroluminescência, armazenagem óptica e todos os tipos de tomografia moderna.

Atualmente novas aplicações exigem novos tipos de materiais luminescentes, novas fontes de excitação, bem como diferentes condições físicas e químicas desses materiais.

Novos luminóforos, com propriedades combinadas estão sendo preparados e caracterizados para satisfazer as novas exigências tecnológicas, por exemplo:

iii) *Luminóforos para LEDs* – esta nova área teve início em 1994, com o uso de InGaN, com emissão azul, por Nakamura [**19**]. Materiais luminescentes são depositados em chips de LEDs , convertendo parte da luz azul através de uma combinação de cores que permita obter luz branca, promovendo melhor eficiência e maior distribuição de luz quando comparado à utilização de chips emissores de luz verde, azul e vermelha separadamente. Materiais como LaSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup> ou Ba<sub>2</sub>Si<sub>5</sub>N<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> são alguns representantes desse imenso grupo [**20**].

*iv) Materiais cintiladores e intensificadores de raios X* – esta classe de materiais exige a utilização de luminóforos com um rápido tempo de resposta (10 - 100 ns). Durante mais de 80 anos foi utilizado o luminóforo CaWO<sub>4</sub> desde as telas intensificantes de raios X. Com o desenvolvimento de novas técnicas de imagem na medicina como, tomografia computadorizada, tomografia de emissão de pósitron e tomografia computadorizada de emissão de um único fóton, novos materiais luminescentes estão sendo preparados e caracterizados (**Tabela 2.3**) [21].

*v) Mini-fóton ou fósforos cascatas* – esta classe de materiais luminescentes, onde mais de um fóton é absorvido ou emitido, exige uma rígida combinação de níveis de energia, normalmente níveis f dos lantanídeos, a fim de estabelecer uma transição em cascata. Em 1966, Auzen utilizou o CaWO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Er<sup>3+</sup>, porém devido à baixa eficiência (menos de 1%) do processo total, bem como a baixa absorção das transições f-f-, sua aplicação é limitada para instrumentos condutores laser (exemplo, registradores ópticos). Materiais com elevado "bandgap", como fluoretos, são utilizados por possibilitar excitação das transições f-f- no ultravioleta, evitando a absorção entre bandas da rede hospedeira [22].

*iv) Quantun dots* – um mesmo composto pode apresentar emissões finas com diferentes cores, apenas com uma variação do tamanho das partículas. Com diâmetros de 1 - 10 nm, os "quantum dots" são pequenos o suficiente para apresentar camadas transparentes e luminescentes, sendo um campo promissor em imagens ópticas para medicina **[23]**.

## 2.2. Alumina

## 2.2.1. Obtenção e Aplicações

A bauxita, cujo volume de reservas mundial é da ordem de 23 bilhões de toneladas, é o minério mais utilizado industrialmente na produção de alumina ( $Al_2O_3$ ). Segundo Gorgueira **[24]**, a Austrália possui a maior reserva de bauxita contribuindo com 24,4% do total mundial, seguido da Guiné (24,3%) e do Brasil como a terceira maior fonte de reserva (12,2%).

As principais reservas nacionais encontram-se no Estado do Pará. De acordo com a Associação Brasileira de Alumínio – ABAL (2004), a MRN – Mineração Rio do Norte (Porto de Trombetas) é a líder na produção de bauxita. No mesmo Estado está localizada a indústria Alumina do Norte do Brasil S.A. – ALUNORTE que beneficia a bauxita extraída pela MRN, sendo a principal produtora de alumínio, detendo grande parte da produção nacional (**Tabela 2.4**).

Composição	Alumina (x10 <sup>3</sup> ton)			
Composição	2001	2002	2003	
Alcan Alumínio do Brasil S.A				
Ouro PretoMG	123,9	128,1	131,1	
São Luís - MA	109,9	128,7	134,1	
Alcoa Alumínio S.A				
Poços de Caldas – MG	229,7	264,4	288,9	
São Luís - MA	593,2	694,9	724,2	
Alunorte - Alumina.do Norte do Brasil S.A.	1.605,3	1.656,2	2.323,4	
BHP Billiton Aluminium	395,5	463,3	482,8	
CBA - Companhia. Brasileira de Alumínio	462,2	519,8	628,6	
Importações	6,3	5,0	5,9	
Suprimento	3.526,0	3.860,4	4.719,7	
Exportações	1.084,7	1.126,0	1.833,3	
Consumo doméstico	2.277,1	2.675,2	2.827,1	
Usos metálicos	2.119,7	2.522,0	2.648,8	
Outros usos	157,4	153,2	178,3	

Tabela 2.4. Produção Nacional de alumina pelo beneficiamento da bauxita (ABAL, 2004)

No final do século dezenove, a bauxita foi reconhecida como uma rocha sedimentar, constituída principalmente por hidróxidos e óxido hidróxidos de alumínio, especialmente, a gibsita { $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>} e os polimorfos boehmita { $\gamma$ -AlO(OH)} e diaspório { $\alpha$ -AlO(OH)}, em proporções que dependem da localização geográfica do minério [**25**]. As bauxitas encontradas no Brasil, por serem geologicamente mais novas, são constituídas predominantemente por gibsita que apresenta maior interesse comercial [**26**]. Estão também presentes na bauxita, impurezas como óxidos de ferro (ex. hematita, magnetita e goetita), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino [**27,28**].

O Processo Bayer, atualmente, é responsável por quase a totalidade de óxido de alumínio produzido industrialmente através do beneficiamento da bauxita (**Figura 2.5**), obtendo alumina com pureza nominal de 99,5% [25].

No Processo Bayer, a bauxita, rica em hidróxido de alumínio, é moída e colocada em contato com uma solução de soda cáustica (hidróxido de sódio) concentrada promovendo a solubilização do hidróxido ou óxido hidróxido de alumínio, presente na bauxita, através da formação de aluminato de sódio (**reação 1**), separando-se das impurezas que precipitam formando a lama vermelha. A adição de CaO nesta etapa favorece a precipitação de carbonatos e fosfatos. Esta etapa inicial recebe o nome de **digestão**.

$$Al(OH)_{3(s)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow Na[Al(OH)_4]_{(aq)} + lama vermelha_{(ins)}$$
(1)

Na etapa de **clarificação** a porção insolúvel (lama vermelha) é separada da solução de aluminato por filtração. A **precipitação** do aluminato de sódio como hidróxido de alumínio ocorre mediante a adição de partículas de hidróxido de alumínio (germes de cristalização) e o hidróxido de sódio, subproduto formado nesta etapa, é concentrado por evaporação, retornando à etapa de digestão. O precipitado de hidróxido de alumínio obtido é lavado e seco.

Aproximadamente 10% do hidróxido de alumínio produzido é utilizado na indústria de papel, tintas, vidros, cerâmicas, creme dental, entre outros. A maior parte do hidróxido de alumínio (~90%) é calcinado a 1000 °C, produzindo alumina em grau metalúrgico ou calcinado a 600 °C e utilizado para a produção de alumina ativada. Deve considerar que apenas 10% da

alumina produzida pelo Processo Bayer é comercializada para a fabricação de refratários, revestimentos cerâmicos, abrasivos, vidros, porcelanas, massas de polimento, isoladores elétricos, velas de ignição, tintas e corantes, entre outros. Os 90% restantes da alumina é convertida em alumínio metálico para confecção de diversos produtos semi-manufaturados com aplicações em perfis extrudados (portas, janelas, acessórios para banheiros), chapas e laminados (latas de alumínio, pisos, utensílios domésticos), fios e cabos condutores, pastas e pós, utilizados na indústria metalúrgica e de explosivos para mineração, tratamento de água de piscina na forma de sulfato de alumínio, medicamentos antiácidos, tintas, produtos químicos e farmacêuticos, etc **[28,29]**.

A transformação da alumina em alumínio metálico envolve o processo patenteado em 1886, por Hall-Héroult. A redução da alumina  $(Al_2O_3)$  em alumínio metálico (**reação 2**) consiste na dissociação eletrolítica da alumina dissolvida num banho de criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), fundida a baixa tensão. A alumina se decompõe em oxigênio, que ao se combinar com o carvão do anodo, forma gás carbônico, e em alumínio líquido, que é depositado no fundo da cuba.

$$2 \operatorname{Al}_2 O_{3(s)} + 3 C_{(s)} \rightarrow 4 \operatorname{Al}_{(l)} + 3 \operatorname{CO}_{2(g)}$$
 (2)

Outros processos, menos utilizados na produção industrial de alumina, além do Processo Bayer, são, por exemplo, Processo Sepek, Processo Cal-Soda e Processo Haglund [**30**].



**Figura 2.5.** Diagrama simplificado do Processo Bayer para a produção de hidróxido de alumínio e alumina **[28]**.

# 2.2.2. Principais Propriedades

Embora o hidróxido de alumínio seja representado pela fórmula Al(OH)<sub>3</sub>, existe uma série de compostos que são denominados hidróxido de alumínio (**Figura 2.6**). Dentre eles, a gibsita é o material precursor mais utilizado na produção de aluminas ativadas pelo Processo Bayer.

As aluminas ativadas são compostos sólidos, porosos, resultantes da perda de moléculas de água pelos hidróxidos precursores. A elevada porosidade pode ser explicada como resultado do aquecimento dos hidróxidos de alumínio, promovendo a perda de água sem que as partículas sofram contração apreciável, isto ocorre em temperaturas variando até 600 °C [**31**].



Figura 2.6. Classificação dos hidróxidos de alumínio [28].

A ativação térmica da gibsita a uma dada temperatura por um determinado período de tempo remove de 28 a 31 % dos 34,6 % da água de cristalização, possibilitando uma perda por ignição de 4-7 % em um processo referido como desidratação, ou desidroxilação. Considera-se que, durante a decomposição térmica, íons hidroxila adjacentes presentes na superfície se combinam para formar moléculas de água, que são eliminadas por evaporação. A ativação térmica favorece outras alterações nas aluminas ativadas, tais como: densidade e área superfícial específica (**Figura 2.7**) [25,26,28,32].



**Figura 2.7.** Variação da densidade, área superficial específica, perda por ignição da gibsita em função da temperatura **[27]**.

A **Figura 2.7** ilustra a perda por ignição (ou fogo) em função da temperatura quando a gibsita é calcinada de 150 a 1100 °C. Observa-se uma perda de moléculas de água bastante acentuada (28 a 31 %) quando o sistema é calcinado no intervalo de 250 a 400 °C (linha tracejada). A **Figura 2.7** mostra que a perda total de moléculas de água de cristalização (~34%) é alcançada em temperatura em torno de 1200 °C, convertendo a gibsita em alumina anidra **[25,31]**.

A maior área superficial  $(350 \text{ m}^2/\text{g})$  é atingida quando a gibsita é calcinada a 400 °C (**Figura 2.7**). A liberação de moléculas de água sem a ocorrência de uma contração estrutural significativa promove a formação de uma superfície altamente porosa, com elevada área superficial. Quando a gibsita é aquecida a temperaturas mais elevadas favorece o crescimento dos cristais e o rompimento das paredes dos poros promovendo um aumento no seu tamanho e, conseqüentemente, diminuindo sua área superficial específica. Observa-se também um aumento da densidade em função da temperatura acompanhada por uma diminuição da área específica [**31**].

Segundo Wefers e Misra [25], quando a gibsita é calcinada no intervalo de temperaturas de 100 – 1180 °C, ocorre uma perda de massa teórica em torno de 34,6 %, convertendo totalmente esse sistema em óxido de alumínio anidro ou alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A estrutura cristalina da alumina ativada pode ser classificada nas fases designadas por letras do alfabeto grego ( $\delta$ ,  $\theta$ ,  $\eta$ ,  $\rho$ ,  $\kappa \in \chi$ ). As fases chi-, eta-, gama- e rho-alumina estão presentes em temperaturas no intervalo de 250 a 900 °C. Por outro lado, as fases ativadas delta-, kappa- e theta-alumina são observadas em temperaturas variando de 900 a 1150 °C, até atingir totalmente sua forma de alumina anidra, em torno de 1200 °C. No caso das aluminas ativadas, as estruturas apresentam-se desorganizadas [27,31]. Na Figura 2.8 são apresentadas os difratogramas de raios X para tais estruturas cristalinas.



Figura 2.8. Difratogramas de raios X das diferentes fases da alumina ativada [31].

A natureza física e química dos hidróxidos precursores (por exemplo, grau de pureza, tamanho de partícula e tipo de precursor), bem como o tratamento térmico (fonte, velocidade e atmosfera de aquecimento), influencia as propriedades físicas e texturais da alumina ativada produzida (**Figura 2.9**) [25].



Figura 2.9. Seqüência de decomposição térmica dos hidróxidos de alumínio [27].

A vasta aplicação das aluminas em processos catalíticos decorre de sua elevada seletividade resultante da diversidade de sítios ácidos de Lewis e de Brönsted ou ainda sítios básicos.

O sítio ácido de Brönsted é caracterizado por sua capacidade de transferir prótons da superfície do sólido para a molécula adsorvida. Na alumina, os grupos hidroxila comportam-se como sítios ácidos promovendo a formação de um íon que interage com a molécula adsorvida. Por outro lado, é conhecido que um sítio ácido de Lewis é caracterizado por sua habilidade em aceitar um par de elétrons cedido pela molécula adsorvida.

Como resultado da perda de água, a superfície das aluminas expõe os íons  $Al^{3+}$ ,  $O^{2-}$  e OH, que se combinam de maneiras especificas, formando diversos sítios. Adicionalmente, a perda de grupos OH<sup>-</sup> gera uma deformação estrutural nos arranjos  $Al^{3+}$  e  $O^{2-}$  podendo deixar mais expostos os íons  $Al^{3+}$  (sítios ácidos de Lewis). Com isto, a acidez aumenta gradativamente com a elevação da temperatura até o nível máximo, ou seja, a formação da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> onde existe apenas os sítios ácidos de Lewis (**Figura 2.10**) [**31**].



Figura 2.10. Efeito da temperatura na formação de sítios na alumina.

A  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, forma estável da alumina anidra, é um material inerte, de elevada dureza (valor 9 na Escala Mohs), alto ponto de fusão (2045 °C) e índice de refração 1,765, possuindo acidez de Lewis superior à das aluminas ativadas. Constitui-se estruturalmente por unidades octaédricas de AlO<sub>6</sub> que compartilham faces, arestas e vértices, formando uma estrutura tridimensional [**32**].

A estrutura do coríndon (**Figura 2.11**) se baseia no retículo hexagonal denso de ânions  $O^{2-}$  no qual 2/3 dos sítios octaédricos são ocupados por cátions  $Al^{3+}$ . Os pares de íons  $Al^{3+}$  estão localizados ao longo do eixo c e cada íon  $Al^{3+}$  está circundado por um octaedro trigonal distorcido de íons  $O^{2-}$  (simetria C<sub>3</sub>). Estes pares de íons alumínio trivalentes adjacentes

compartilham três oxigênios localizados no vértice de um triângulo equilátero entre os dois cátions e as distâncias Al – O são 196,9 pm. Os outros três oxigênios do octaedro [AlO<sub>6</sub>] que também circundam os sítios octaédricos acima e abaixo dos pares de íons Al<sup>3+</sup> paralelos ao eixo c, ficam mais próximos de cada alumínio e estas três distâncias Al – O são 185,6 pm. Portanto, os cátions alumínio não estão localizados no centro do octaedro. As distâncias entre os pares de Al–Al compartilhados no octaedro é de apenas 265 pm, paralelo ao eixo c. Cada octaedro [AlO<sub>6</sub>] também compartilha as arestas com três octaedros vizinhos [AlO<sub>6</sub>] e os íons Al<sup>3+</sup> localizam-se entre os planos aproximadamente normal ao eixo c. As distâncias Al–Al entre os octaedros de aresta compartilhado são de 279 pm a cerca de 80<sup>o</sup> do eixo c.



**Figura 2.11.** Estrutura do cristal de coríndon, a) camadas com octaedros  $[AlO_6]$  compartilhados pelas arestas com uma vacância octaédrica para cada dois íons  $Al^{3+}$ , b) seção perpendicular ao eixo c mostrando os pares de íons  $Al^{3+}$  compartilhado nas faces do octaedro e c) configuração do octaedro  $[AlO_6]$  trigonalmente distorcido.

#### 2.2.3. Aluminas dopadas com íons terras raras

As aluminas ativadas são bastante utilizadas como adsorventes, catalisadores ou como suportes catalíticos em diversos processos petroquímicos devido, principalmente, ao baixo custo, estabilidade térmica, elevada área superficial específica e benéfica acidez superficial decorrente da presença de sítios ácidos (Lewis e Brönsted), bem como sítios básicos que podem ser monitorados experimentalmente. As propriedades catalíticas dependem diretamente da estrutura cristalina e da textura da alumina **[33,34]**.

Observa-se que, em processos que necessitam temperaturas elevadas (~1000 °C), a utilização de alumina como suporte catalítico é limitada devido à transformação da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando em um decréscimo de sua área superficial (processo conhecido como sinterização), promovendo a desativação do catalisador. Sabe-se que a adição de íons terras raras ou de metais alcalinos aumenta a estabilidade térmica das aluminas ativadas [**35**]. As principais matrizes hospedeiras de alumina são as fases alfa, gamma e ni com os seguintes dopantes: íons terras raras, carbono e íons de metais de transição 3d [**34**]. A alumina constitui-se em uma das mais importantes matrizes sólidas para luminóforos, devido à sua elevada estabilidade térmica, dureza e baixa sinterabilidade térmica [**36**].

A dopagem com íon terra rara oferece uma vantagem adicional, dada sua utilização em diversos materiais com propriedades luminescentes, exemplo, amplificadores ópticos, lasers e até mesmo, lâmpadas fluorescentes. Mesmo em baixa concentração (1% mol), a dopagem com íon terra rara promove um aumento da estabilidade térmica e da área superficial específica, uma vez que a incorporação de íons terras raras na matriz favorece a formação de defeitos estruturais decorrentes da substituição dos íons Al<sup>3+</sup> por íons TR<sup>3+</sup>. A modificação da distribuição do cátion beneficia as propriedades físicas e químicas da matriz [**37,38**].

Particularmente, a adição de íons  $Eu^{3+}$  apresenta-se conveniente para o estudo dos diferentes sítios na superfície da matriz. Neste trabalho, a adição de apenas 1% mol de  $Eu(NO_3)_3$  mostrou-se eficiente não apenas no estudo das propriedades fotoluminescentes, mas também na manutenção da estabilidade térmica ao promover a existência de alumina ativada em temperaturas de até 1000 °C[**38**].

### 2.3. Referências

- [1] Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, J. Am. Soc., 82 (1960) 5523.
- [2] A. Abrão, "Química e Tecnologia das Terras Raras", Série Tecnológica Mineral nº 66 CETEM/CNPq, Rio de Janeiro (1994).
- [3] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, "Chemistry of the Elements", Butterworth Heinemann, Oxford, 2<sup>a</sup> Ed., New York, (1997).
- [4] N. Kaltsoyannis, P. Scott, "The f Elements", Oxford, New York, (1999).
- [5] J.C.G. Bünzli, G.R. Chopin, "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences", Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [6] B.G. Wybourne, "Spectroscopic Properties of Rare Eraths", John Wiley & Sons, New York, (1965).
- [7] E.E.S. Teotônio, "Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas", Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da USP, (2004).
- [8] S. Cotton, "Lanthanides and Actinides", Oxford University Press, New York, (1991).
- [9] G. Vicentini, "Produção e Aplicações das Terras Raras", São Paulo, (1990).
- [10] E. Niyama, "Complexos de dibenzoilmetanatos de Terras Raras com Ligantes R<sub>2</sub>S=O Utilizados como Emissores em Dispositivos Eletroluminescentes", Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Química da USP, (2004).
- [11] M.D. Lumb, "Luminescence Spectroscopy", Academic Press, New York, (1978).
- [12] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent Materials", Springer-Verlag, New York, (1994).
- [13] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Honda, P.J. Schmidt, "Adv. Funct. Mater.", 13 (7) (2003).
- [14] E. Gübelin, "International World of Gemstones", ABC-Verlag, (1974).
- [15] F. Braun, "Wied Ann.", 60, 552 (1897).
- [16] J.A. McDermott, "Electrical Eng.", 57, 286 (1938).
- [17] G. Blasse, A. Bril, "Philips Tech. Rundsch", 10, 320 (1970).
- [18] H.O.Jungk, C. Feldman, "J. Mater. Res.", 15, 2244 (2000).
- [19] S. Nakamura, "MRS Bull.", 29 (1997).

- [20] K. Uheda, H. Takzawa, T. Endo, H. Yamane, M. Shimada, C.M. Wang, M. Mitomo, "J. Lumin.", 87-89, 967 (2000).
- [21] M. Thoms, H. Von Seggern, A. Winnacker, "Phys. Rev.B", 44, 9240 (1991).
- [22] F. Auzel, "C.R. Acad. Sci.", Paris, 262, 1016 (1966).
- [23] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, "ChemPhysChem", 1, 18 (2000).
- [24] C. Gorgueira, "Brasil Mineral", 13, 143 (1996).
- [25] K. Wefers, C. Misra, "Oxides and hydroxides of Aluminium", Alcoa Technical Paper, 19 (1987).
- [26] L.K. Hudson, C.Misra, K.Wefers, "Ullmann's Encyclopedia Industrial Inorganic Chemicals and Products", Willey–VCH, Weinheim (1998)
- [27] R.E. Kirk, D.F. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3a Ed, New York, John Willey & Sons, V. 2, (1978).
- [28] V.R.L. Constantino, K. Araki, D.O. Silva, W. Oliveira, "Química Nova", 25(3), 490 (2002).
- [29] http://www.abal.org.br/noticias\_aba;, acessado em fev. 2005.
- [30] Pechiney, "Encyclopedia Del Alumínio", V.1, Bilbao Ediciones, Urmo (1967).
- [31] R.S. Pena, "Contribuição ao Estudo da Adsorção de Cátions por Alumina Ativada", Tese de Doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, (2000).
- [32] A.F. Wells, "Structutal Inorganic Chemistry", Oxford Science Publ., Oxford, 5a Ed., 544 (1986).
- [33] J.S. Valente, X. Bokhimi, J.A. Toledo, "Appl. Catal." A, 264, 175 (2004).
- [34] Z.Q. Yu, C. Li, N. Zhang, "J. Lumin.", 99, 29 (2002).
- [35] T. yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T Funabiki, S. Yoshida, "J. Chem. Phys. B", 105, 1908 (2001).
- [36] J. Wrzyszcz, W.Mista, D.Hreniak, W.Strek, M.Zawadzki, H.Grabowska, "J. Alloys and Comp.", 341, 358 (2002).
- [37] A.P. Minardi, O. Marty, C. Bovier, C. Garapon, J. Mugnier, "Optical Mater", 16, 9 (2001).
- [38] Z.Q. Yu, C.X. Wang, C. Li, X.T. Gu, "J. Crystal Growth", 256, 210 (2003).

## **3. PARTE EXPERIMENTAL**

#### 3.1. Técnicas de preparação de materiais sólidos inorgânicos

Os materiais sólidos inorgânicos podem ser preparados a partir de diversas técnicas, conforme as propriedades desejadas para o produto final, como: tamanho de partícula, tempo e custo do processo, temperatura de reação, entre outras. As possíveis técnicas podem ser agrupadas em três categorias:

- a) <u>Reação em fase sólida</u>: consiste em aquecer uma mistura de sólidos, em elevadas temperaturas, promovendo a difusão dos átomos ou íons entre si ou entre partículas sólidas [1]. Dentre as técnicas de preparação em fase sólida, o método cerâmico é o mais utilizado.
- b) <u>Reação em fase líquida</u>: técnica na qual geralmente é obtido um precursor sólido, amorfo, a partir da mistura homogênea dos reagentes em escala molecular, resultante da solubilização do soluto no solvente, possibilitando maior mobilidade entre os reagentes. Exemplos de métodos em fase líquida: sol-gel, liofilização, "spraydrying", co-precipitação, etc. [2-4];
- c) <u>Reação em fase gasosa</u>: obtenção de sólidos inorgânicos a partir de precursores em fase gasosa que serão incorporados aos substratos. As principais técnicas de preparação de sólidos inorgânicos em fase gasosa são: CVD (Chemical Vapor Deposition), CVT (Chemical Vapor Transport), ambos para obtenção de monocristais ou MBE (Molecular Beam Epitaxy) [1].

Nas últimas décadas, a procura por um maior desempenho em materiais luminescentes tem favorecido a utilização de métodos não convencionais em fase líquida que possibilitem a formação de materiais nanoparticulados, tais como: a) síntese hidrotérmica [5], b) síntese por microondas [6,7], c) evaporação de emulsão [8], d) precipitação de solução [9], e) método de combustão [2-4,10-14], f) método Pechini [15-23] e g) sol-gel [24], possibilitando maior controle do tamanho dos cristais, forma das partículas, distribuição de tamanho das partículas, grau de aglomeração e porosidade [25].

Nesse trabalho foram preparados materiais luminescentes a partir de óxidos de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dopados com íons terras raras trivalentes (TR<sup>3+</sup>= Eu<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup>) utilizando os métodos: a) combustão [2-4,10-14], b) Pechini [15-23] e c) cerâmico [26,27] com a finalidade de investigar suas propriedades fotoluminescentes em função do tamanho de partículas.

## 3.1.1. Método Cerâmico

É um método tradicional de interdifusão de partículas sólidas gerando produto pelo mecanismo de difusão-nucleação-crescimento nas interfaces. É uma técnica antiga e a mais utilizada para a preparação de sólidos inorgânicos. O método consiste no aquecimento em elevadas temperaturas (1000–1500 °C) dos reagentes no estado sólido, ocorrendo a interdifusão entre as partículas, favorecidas pelo aumento da energia de ativação, não se caracterizando como um método eficiente para obtenção de substâncias metaestáveis. Para obter produtos com relativa homogeneidade, são necessárias diversas etapas de aquecimento e trituração, uma vez que a difusão ocorre nas interfaces dos sólidos e ainda, o uso de precursores contendo partículas de tamanho pequeno e elevada área superficial [**26,27**].

Dentre as desvantagens do processo, estão: a) método lento, b) produtos com baixa homogeneidade, c) não é possível um controle da reação e d) requer etapas seqüenciais de aquecimento e homogeneização, caso necessite obter partículas de tamanho pequeno.

#### 3.1.2. Método Pechini

Também conhecido como método do Precursor Polimérico, o método Pechini permite obter grande quantidade de óxidos metálicos na forma de pó com controle estequiométrico, permitindo que o produto sintetizado apresente uma ótima reprodutibilidade. Esta técnica também tem sido bastante utilizada devido ao seu baixo custo e versatilidade. Dentre as vantagens desse método está a possibilidade de preparar composições complexas (óxidos mistos) com boa homogeneidade, em temperatura relativamente baixa quando comparada ao método cerâmico, através da mistura dos reagentes em nível molecular em solução [16,28].

Essa técnica foi desenvolvida originalmente para obtenção de óxidos metálicos para capacitores, tais como titanatos e niobatos. Atualmente tem sido utilizada para sintetizar diferentes óxidos supercondutores puros [16,22].

O método consiste na formação de uma resina polimérica obtida pela reação entre um ácido  $\alpha$ -hidroxicarboxílico sendo o ácido cítrico (AC) o mais utilizado, dentre outros como ácido lático ou ácido glicólico como complexante, com diversos precursores catiônicos para formar um complexo. Na presença de um álcool polihidroxílico (etileno glicol – EG), os quelatos reagem para formar ésteres orgânicos e água como produtos [**20,21**]. Quando a mistura é aquecida, ocorre a poliesterificação, conduzindo a uma solução homogênea, onde os íons metálicos estão uniformemente distribuídos na matriz orgânica. A solução é aquecida para a remoção do excesso de solvente, formando uma resina sólida intermediária. O óxido de estequiometria desejada é obtido após secagem e calcinação da resina sólida intermediária em temperaturas relativamente baixas [**15-16, 20-22**].

Fatores como razão AC:EG, tipo de sal precursor, ácido complexante utilizado e sua concentração molar, fonte de aquecimento e pH da solução precursora são determinantes para a obtenção do produto final [15].

Trabalhos revelam que a fonte de aquecimento por radiação microondas é mais eficiente que por infravermelho, reduzindo o tempo de esterificação e conduzindo a formação de produtos contendo grãos menores **[15]**.

A morfologia da resina intermediária influencia nas propriedades do óxido final. [21]. Embora o mecanismo detalhado da reação não tenha sido totalmente esclarecido, sabese que a resina intermediária mais porosa (com ou sem cátions coordenados) foi obtida utilizando um gel polimérico de quantidades equimolares de AC e EG, ocorrendo maior liberação de gases durante a reação. Cada etapa corresponde à formação de vários gases, sendo os principais CO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub> [15,17,20].

A variação do pH da solução precursora é determinante na morfologia do produto final, por exemplo, soluções ácidas (pH=2) favorecem a formação de pós finos, com baixo grau de agregação, provavelmente decorrente do aumento de íons nitrato, enquanto que em soluções básicas (pH=10), a baixa velocidade de decomposição favorece a forma de flóculo **[23]**.

## 3.1.3. Método de Combustão

O método de combustão é uma excelente técnica para a preparação de materiais micro ou nanocristalinos devido ao seu baixo custo, alto rendimento e facilidade na obtenção de óxidos mono ou multifásicos com elevada pureza. Uma vez que a mistura dos reagentes ocorre em nível molecular e em solução, pode-se obter o produto final na forma de pó com elevada pureza e homogeneidade, considerando que durante o processo de combustão ocorre a vaporização de possíveis impurezas do precursor **[2,3,10]**.

O processo promove a formação de sólidos nanoparticulados altamente cristalinos no estado recém sintetizado, não necessitando calcinações subseqüentes para eliminação de impurezas ou mesmo formação do produto final **[4,12]**. A reação por combustão tem sido bastante aplicada para a obtenção de "garnets", aluminatos, ferritas, cromatos, zirconatos, óxidos e outros materiais, além de ser bastante utilizada para a fabricação de supercondutores e catalisadores **[4,6]**. Também conhecida como "Self-propagating Combustion Synthesis" (SPCS), a reação por combustão foi primeiramente utilizada por Kingsley e Patil **[13]** para a preparação de produtos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com elevada pureza.

O método de combustão oferece vantagens sobre outras técnicas utilizadas para a obtenção de produtos nanoparticulados de grande interesse por utilizar a energia liberada pelo aquecimento de uma reação redox altamente exotérmica, auto-sustentável e bastante vigorosa. Os precursores geralmente usados neste método são: o nitrato do metal (oxidante) e um combustível orgânico (redutor), como uréia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O), glicina (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) ou carboidrazida (CH<sub>6</sub>N<sub>4</sub>O) **[4,10,11,14]**. A hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O) também tem sido utilizada como combustível com a vantagem de prevenir possíveis contaminações com carbono **[2,3]**.

A reação tem início em temperaturas relativamente baixas, em torno de 300 °C a mistura inicial se decompõe , desidrata e inflama após cerca de 3 a 5 minutos, liberando grande quantidade de gases para formar um produto altamente poroso **[4,6]**. A energia liberada pela reação pode aquecer o sistema a temperaturas superiores a 1500 °C. O produto obtido na forma de pó é geralmente homogêneo, de alta pureza e possui maior área superficial quando comparado ao método cerâmico **[4,29]**.

O mecanismo da reação de combustão é bastante complexo e parâmetros como tipo de combustível, razão combustível:oxidante, excesso de oxidante, temperatura de ignição e quantidade de água na mistura precursora pode influenciar nas propriedades do produto obtido [4].

Em geral, um bom combustível deve reagir de forma não violenta, produzindo gases não tóxicos ( $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ ), tornando esse um processo ambientalmente limpo. Quanto maior a quantidade de gases eliminados durante a reação, há maior desintegração dos aglomerados, o processo atinge temperaturas mais elevadas formando produtos com regiões micro e nanoporosas. Segundo McKittrick et al. **[4]**, a maior quantidade de gases liberados ocorre com o uso do combustível carboidrazida, fazendo com que a reação alcance temperaturas superiores a 1800 °C.

As principais vantagens do método de combustão são: a simplicidade do processo e a energia relativamente baixa para iniciar a reação [12], além de ser um método direto de síntese de sólidos inorgânicos.



**Figura 3.1. a**) Precursor do composto  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  preparado pelo método Pechini e **b**)  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  obtido pelo método de combustão, sob excitação com luz UV.

#### 3.2. Reagentes utilizados nas sínteses

Na preparação dos compostos de  $Al_2O_3$  dopados com íons  $TR^{3+}$  ( $TR=Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ) foram utilizados os reagentes listados abaixo e suas procedências:

- Nitrato de alumínio nonaidratado p.a. 98% Synth
- Uréia p.a. Reagen
- Ácido nítrico p.a. Synth
- Etileno glicol p.a. 99% Caal
- Ácido cítrico p.a. 99,5% Merck
- Óxidos de európio e gadolínio 99,9% Aldrich Chem. Corp.

## 3.3. Equipamentos utilizados na preparação dos compostos

Os equipamentos utilizados nas sínteses das matrizes de  $Al_2O_3$  dopadas com íons terras raras (TR= Eu<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) estão listados abaixo:

- Agitador magnético Corning modelo PC 220
- Banho-maria Fisatom modelo 550
- Balança Quimis modelo Q-500L 210C precisão 0,1 mg
- Forno tipo mufla Edgcon 3P modelo 7000
- Forno EDG modelo F-1700  $^{0}$ C

Na **Tabela 3.1** são encontradas as substâncias utilizadas nas sínteses e suas respectivas massas moleculares.

Substância	Fórmula	Massa molecular (g/mol)
Nitrato de alumínio	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>.</sup> 9 H <sub>2</sub> O	375,13
Uréia	NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	60,06
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	63,01
Etileno glicol	$C_2H_6O_2$	62,07
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7\ H_2O$	210,14
Óxido de európio	$Eu_2O_3$	351,89
Óxido de gadolínio	$Gd_2O_3$	362,50

Tabela 3.1. Fórmulas e massas moleculares das substâncias utilizadas nas sínteses.

#### **3.4. Preparação dos compostos**

Os nitratos de terra rara, onde TR =  $Eu^{3+}$  ou Gd<sup>3+</sup>, foram previamente preparados a partir de seus respectivos óxidos por reação direta com ácido nítrico concentrado, conforme indicado no fluxograma da **Figura 3.2** e na **reação (1)**. Em um béquer contendo óxido de terra rara (~10g) e água destilada (~150 mL), sob aquecimento (~60 °C) e agitação adicionou-se ácido nítrico gota-a-gota, mantendo o pH da suspensão em torno de 6. Após o tempo necessário para que a reação ocorra (~ 5h), filtrou-se a suspensão para eliminar as impurezas sólidas. Posteriormente, o filtrado foi aquecido em banho-maria até completa secagem do sal. Os nitratos de terras raras obtidos apresentam fórmula TR(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O.



Figura 3.2. Fluxograma da síntese dos nitratos de TR a partir de seus óxidos

Os demais reagentes foram utilizados diretamente, não necessitando de tratamento prévio.

#### 3.4.1. Método Cerâmico

As matrizes de alumina dopadas com terra rara [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>(1%)] foram obtidas a partir da calcinação dos nitratos de alumínio e de terra rara no estado sólido, utilizando uma proporção constante de 1% em mol de terra rara (Eu<sup>3+</sup> ou Gd<sup>3+</sup>) em relação ao nitrato de alumínio. Os sólidos foram previamente pulverizados, acondicionados em cadinhos de porcelana e conduzidos ao aquecimento em forno tipo mufla por 12 h, a temperatura de 800 °C. Após a calcinação inicial, foram separadas pequenas porções do produto obtido e aquecidas a 900, 1000 e 1100, 1200 e 1400 °C, com a finalidade de avaliar a influência da evolução de fases da alumina nas propriedades ópticas. A preparação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>(1%) pelo método cerâmico está esquematizado na **Figura 3.3**. Aluminas não dopadas também foram preparadas utilizando-se o mesmo procedimento descrito para posterior estudo da influência da dopagem na evolução de fases da alumina.



Figura 3.3. Fluxograma da obtenção do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>(1%), por meio do método cerâmico

#### 3.4.2. Método Pechini

A **Figura 3.4** apresenta o esquema de preparação da  $Al_2O_3:TR^{3+}(1\%)$  pelo método Pechini. A obtenção dos produtos teve início com a adição de ácido cítrico (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) à solução aquosa de nitratos de alumínio e de terras raras. O ácido cítrico promoveu a formação de quelatos com os cátions metálicos. A adição de etileno glicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), na razão mássica (ácido cítrico e etileno glicol) fixada em 3,6:1, mediante aquecimento a 70 °C e agitação contínua promove a reação de esterificação. Após a liberação de grande quantidade de gases, sendo os principais CO<sub>2</sub>, NO e NO<sub>2</sub>, tem início a formação de uma resina polimérica "tipo caramelo" intermediária. O aquecimento dessa resina acima 300 °C, origina a formação de uma massa preta, que foi macerada para obtenção na forma de pó. O produto final (branco) só foi obtido a partir da remoção do material orgânico mediante calcinação a temperatura de 900 °C por um período de 4 h. Os óxidos resultantes também foram aquecidos a temperatura de 1000 e 1100, 1200 e 1400 °C. Deve-se enfatizar que a matriz de alumina (não dopada) também foi preparada a fim de estudar a influência da dopagem dos íons TR nas diferentes evoluções de fases da alumina.



Figura 3.4. Fluxograma da obtenção dos produtos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup>(1%), por meio do método Pechini.

## 3.4.3. Método de Combustão

No caso da preparação da alumina dopada com íons terra rara trivalente pelo método de combustão, representada na **Figura 3.5**, obteve-se uma solução aquosa (50 mL) contendo a mistura de nitratos de alumínio e de terra rara. Em seguida, adicionou-se 30 mL de solução aquosa de uréia (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O), utilizada como combustível. A mistura homogênea resultante foi aquecida em forno até 300 °C para eliminação do solvente e liberação dos gases provenientes da decomposição dos nitratos e da uréia. A reação teve início numa temperatura em torno de 280 °C com liberação de grande quantidade de gases. O produto poroso resultante foi triturado e calcinado em diversos patamares de temperaturas (400, 700, 800, 900, 1000 e 1100, 1200 e 1400 °C) por um período de 2 h para posterior estudo espectroscópico. A Alumina não dopada foi também obtida pelo mesmo processo, para verificação da evolução de fases por meio do aumento de temperatura de calcinação.



Figura 3.5. Fluxograma de obtenção dos produtos  $Al_2O_3$ :TR<sup>3+</sup>(1%), por meio do método de combustão.

#### **3.5. Medidas instrumentais**

#### **3.5.1. Difração de raios X (método do pó)**

Neste trabalho, a identificação estrutural das amostras foi realizada através de difração de raios X (Método do pó) no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, em colaboração com o Prof. Dr. Giancarlo E. S. Brito. O equipamento utilizado foi um gerador de raios X IRIS e difratômetro de pó convencional URD-6 da marca Zeiss-Jena. Os difratogramas de raios X foram obtidos com a utilização de radiação proveniente de CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  Å) e varredura em 2 $\theta$  no intervalo de 10 – 70 °, passo de 0,05 °/min e tempo de 5 s para a coleta de dados, sob potência de 0,8 kW (V = 40 kV e I = 20 mA). Deve-se considerar que os valores de d<sub>hkl</sub> para os padrões utilizados encontram-se tabelados e disponíveis em microfichas ou CD-ROOM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography.

#### 3.5.2. Espectros de absorção na região do infravermelho

A alumina calcinada em diferentes patamares de temperatura (400, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C) foi também caracterizada pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) utilizando-se um espectrofotômetro BOMEM modelo MB 100 do laboratório de espectroscopia vibracional da Central Analítica – USP.

#### 3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura

A análise da superfície das partículas dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas por meio dos métodos combustão, cerâmico e Pechini e calcinadas a 400, 700 e 900 °C, foi feita em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 840 A, o qual se encontra localizado Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física – USP, em colaboração com o Professor Dr. Pedro Kiyohara.

## 3.5.4. Espectros de luminescência

Os espectros de luminescência (emissão e excitação) do sistema  $Al_2O_3$ :TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup> = Eu, Gd) e de alumina sem a adição de terra rara foram registrados à temperatura ambiente (~298 K), utilizando-se um espectrofluorímetro SPEX-FLUOROLOG 2, com monocromadores duplos SPEX 1680 e lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal).

As curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 10 ms, a temperatura ambiente empregando-se um fosforímetro SPEX 1934D, acoplado ao espectrofluorímetro. Todo este equipamento foi controlado pelo programa computacional DM 3000F.

#### 3.6. Referências

- A.B. Ellis, M.J. Geselbracht, B.J. Johnson, G.C. Lisensky, W.R. Robinson, "Teaching General Chemistry: A Materials Science Companion", American Chemical Society 330 (1993).
- [2] N. Rakov, F.E. Ramos, G. Hirata, M. Xiao, "Appl. Phys. Lett.", 83(2), 272 (2003).
- [3] O. Ozuna, G.A. Hirata, "Appl. Phys. Lett"., 84(8), 1296 (2004).
- [4] J. McKittrick, L.E. Shea, C.F. Bacalski, E.J. Bosze, "Displays", 19, 169 (1999).
- [5] C.D. Veitch, "J. Mat. Sci.", 26, 6527 (1991).
- [6] Y. Sarikaya, K. Ada, T. Alemdaroglu, I. Bozdogan, "J.Eur. Ceram. Soc.", 22, 1905 (2002).
- [7] S.G. Deng, Y.S. Lin, "J. Mater. Sci.Lett.", 16, 1291 (1997).
- [8] Y. Sarikaya, I. Sevinç, M. Akinç, "Powder Technol.", 116, 109 (2001).
- [9] W.B. Scott, E. Matijevic, "J. Colloid. Interf. Sci.", 66, 447 (1978).
- [10] T. Peng, H. Yang, X. Pu, B. Hu, Z. Jiang, C. Yan, "Mater. Lett.", 58, 352 (2004).
- [11] E. Zych, "Optical Mat.", 16, 445 (2001).
- [12] V. Chandramouli, S. Anthonysamy, P.R.V. Rao, "J. Nuclear Mat.", 265, 255 (1999).
- [13] A.C. Tas, "J.Eur. Ceram. Soc.", 20, 2389 (2000).
- [14] E. Zych, P.J. Deren, W. Strek, A. Meijerink, W. Mielcarek, K. Domagala, "J. Alloys Comp.", 323-324, 8 (2001).
- [15] M.T. Hernández, M. González, "J. Eur. Ceram. Soc.", 22, 2861 (2002).
- [16] O.A. Serra, S.A. Cicillini, R.R. Ishiki, "J. Alloys Comp.", 303-304, 316 (2000).
- [17] M.T. Hernández, M. González, "Key Eng. Mat.", 206 (2), 71 (2002).
- [18] M.T. Hernández, M. González, A.D. Pablos, "Acta Materialia", 51, 217 (2003).
- [19] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, "J. Lumin.", 101, 11 (2003).
- [20] C.A. Kodaira, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, "J. Solid State Chem.", 171, 401 (2003).
- [21] C. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, "Mater. Res. Bull.", 36, 2083 (2001).
- [22] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang, "Optical Mater.", 20, 13 (2002).
- [23] L.C. Pathak, T.B. Singh, S. Das, A.K. Verma, P. Ramachandrarao, "Mater. Lett.", 57, 380 (2002).
- [24] I.S. Molchan, N.V. Gaponenko, R. Kudrawiec, L. Bryja, G.E. Thompson, P. Skeldon, "J. Alloys Comp.", 341, 251 (2002).

- [25] S. Ragendran, "J. Mater. Sci.", 29, 5664 (1994).
- [26] V.M. Asomov, V.E. Plyushchev, "Russ. J. Inorg. Chem.", 2(5), 595 (1967).
- [27] K. Nassau, H. Levinstein, G.M. Loiacono, "J. Phys. Chem. Solids", 26, 1805 (1965).
- [28] H. Zou, "Therm. Acta", 397, 81 (2003).
- [29] J.J. Kingsley, L.R. Pederson, "Mat. Res. Soc. Symp. Proc.", 296, 361 (1993).

# 4. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>

### 4.1. Difração de raios X

## 4.1.1. Fundamentos sobre difração de raios x

A técnica de Difração de raios X (X-Ray Diffraction - XRD) desempenha um papel importante na determinação das propriedades estruturais de muitos materiais, orgânicos ou inorgânicos. A partir dos difratogramas de raios X podem ser identificados parâmetros de rede, tamanhos de grãos, isomorfismo, orientação preferencial e grau de cristalinidade dos materiais. Os raios X são produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com os átomos do material, resultando basicamente em dois tipos gerais de interação: a) um elétron a alta velocidade pode remover um elétron do interior de um átomo, ionizando o átomo em questão. Quando esta camada interna fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característico (radiação  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica (Figura 4.1) ou b) um elétron pode ser desacelerado por um processo no qual há perda de energia ao passar pelo campo elétrico forte originado pelo núcleo de um átomo, sendo ambos os processos quânticos. O decréscimo em energia AE do elétron aparece como um fóton de raios X de freqüência v, dada pela equação de Einstein ( $hv = \Delta E$ ). A radiação X produzida desta maneira é independente da natureza dos átomos que estão sendo bombardeados e aparece como uma banda contínua de comprimentos de onda cujo valor limite é função da energia máxima de bombardeamento dos elétrons [1,2].



Figura 4.1. Produção de raios X em nível atômico [1]

Um tubo de raios X comumente comercializado constitui-se numa ampola de vidro selada e a vácuo, onde um filamento metálico é aquecido pela passagem de corrente, liberando elétrons. Estes elétrons são acelerados por uma diferença de potencial, atingindo o material alvo (ou anodo). Os anodos mais utilizados são de cobre, ferro, molibdênio e outros materiais, capazes de produzir comprimentos de onda entre aproximadamente 0.5 - 2.5 Å.

As primeiras considerações sobre o fenômeno da difração de raios X em cristais foram feitas pelo físico alemão Max von Laue, em 1912 **[3]**. Esta difração ocorre quando uma onda em movimento encontra um conjunto de objetos espalhadores regularmente espaçados e quando o comprimento de onda da radiação incidente for da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, ou seja, da ordem de ângstrom para átomos e raios X.

A incidência dos raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções. A interferência construtiva dos raios X espalhados, provenientes de vários átomos, caracteriza a difração. Considerando-se dois feixes colimados de raios X (Figura 4.2), paralelos entre si, incidentes em dois planos paralelos, separados por uma distância  $d_{hkl}$ , a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios incidentes e difratados é dada por  $2d_{hkl}$ sen  $\theta$ . A interferência construtiva deverá ocorrer apenas nos casos em que a diferença de caminho for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, ou seja,  $n\lambda$ . Este fenômeno é descrito pela lei de Bragg [2,4]:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \operatorname{sen} \theta_{hkl} \tag{4.1}$$

onde n é a ordem de difração (normalmente considera-se n = 1),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente, d<sub>hkl</sub> é a distância interplanar e  $\theta_{hkl}$  é o semi-ângulo de difração medido em relação aos raios X incidentes. Os valores de d<sub>hkl</sub> para compostos padrão estão tabelados, disponíveis em microfichas ou CD-ROM no sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography.

No caso de um cristal, a seqüência ordenada e periódica de átomos pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados através dos índices de Miller, hkl. **[1,4,5]**. O espalhamento coerente dos raios X (mesma energia da radiação incidente) por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo bem definido, denominado ângulo de Bragg.



Figura 4.2. Esquema representativo da difração de raios X pelos planos de um cristal [4].

A partir da análise do feixe difratado é possível obter informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam à célula unitária. Esta análise requer o conhecimento das simetrias envolvidas no empacotamento dos átomos que formam o material, ou seja, de sua estrutura cristalina. Existem seis sistemas de simetria cristalina, a saber: triclínico, monoclínico, ortorrômbico, tetragonal, hexagonal e cúbico.

O diagrama de difração de um cristal compreende as posições e intensidades dos efeitos de difração sendo uma característica fundamental da substância e servindo não somente para identificá-la rapidamente, mas também para uma completa elucidação de sua estrutura. A análise dos máximos de difração permite conhecer tamanho, forma e orientação da cela unitária. Para localizar a posição dos átomos dentro da cela unitária, as intensidades devem ser medidas e analisadas [4].

#### 4.1.2 Método de Scherrer

O tamanho médio de cristalitos também pode ser determinado por meio de medidas de difração de raios X **[6,7]**. A informação sobre o tamanho médio de cristalitos D(hkl) numa dada direção cristalográfica hkl, pode ser obtido da largura a meia altura do pico de difração, descontando-se a radiação de fundo, o alargamento obtido da medida experimental e o alargamento instrumental causado pela divergência do feixe, fendas. Outro fator que deve ser descontado nesta análise, é a não-monocromaticidade da radiação. Por exemplo, utiliza-se a correção de Rachinger para eliminar a contribuição da linha K $\alpha_2$  **[4]**. O alargamento do pico devido a fatores instrumentais pode ser determinado a partir da análise de uma ou mais reflexões de uma amostra padrão com tamanho de cristalito maior que 1  $\mu$ m. Neste caso, o alargamento da reflexão devido ao tamanho do grão é desprezível frente ao alargamento do pico devido a fatores instrumentais. Supondo que a convolução entre o alargamento causado pelo tamanho do grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana, temos:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \tag{4.2}$$

onde B é a largura da reflexão medida da amostra, b é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e  $\beta$  é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de grão. O tamanho de cristalito numa dada direção (hkl) pode ser determinado pela equação de Scherrer **[2,5]**:

$$D_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{\left(\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)}\right)}$$
(4.3)

# 4.1.3. Caracterização do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> por DRX

A **Figura 4.3** mostra a evolução dos perfis de difração de raios X das amostras  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}$  preparadas por meio do Método de combustão e calcinadas a 400, 700, 800, 900 e 1100 °C. Pode-se observar a partir dos difratogramas que as amostras calcinadas até 700 °C são constituídas por cristalitos muito pequenos, com empacotamento tipo cúbico na fase amorfa. Por outro lado, para as amostras calcinadas até 900 °C, os difratogramas apresentam picos alargados e há predominância da fase cúbica das aluminas ativadas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), conforme se verifica no modelo padrão das fichas JCPDS (**Figura 4.3**). Enquanto que, a 1100 °C o composto apresenta-se altamente cristalino com predominância de fase hexagonal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contendo ainda cristalitos da fase cúbica conforme observado pelo difratograma padrão (**Figura 4.3**) [8,9]. A evolução de fases da alumina na forma amorfa para  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e finalmente para  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser associada à desidratação mediante a elevação de temperatura por aquecimento [10].

Os difratogramas de raios X da alumina dopada com o íon európio preparada pelo Método de combustão (Figura 4.3) e da "alumina não dopada" preparada pelo mesmo método (Figura 4.4) apresentam semelhanças entre os picos e portanto, evidencia a formação de um mesmo produto. Porém, os perfis dos picos indicam uma cristalinidade maior no caso da "alumina não dopada" na medida em que a temperatura de calcinação das amostras aumenta. Esta diferença é mais significativa no caso das amostras calcinadas a temperaturas mais elevadas, como é o caso das amostras calcinadas a 900 °C (Figuras 4.3 e 4.4). Para as amostras, dopadas ou não, calcinadas a 1100 °C, apesar de já apresentarem os picos de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nota-se uma diferença significativa em relação ao grau de cristalinidade que apresenta-se menor para as amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.


**Figura 4.3.** Difratogramas de raios X das amostras de  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}$  obtidas por meio do Método de combustão em diferentes temperaturas e difratograma padrão de  $Al_2O_3$  cúbica e hexagonal.



**Figura 4.4.** Difratogramas de raios X das amostras de  $Al_2O_3$  não dopadas obtidas por meio do Método de combustão calcinadas em diferentes temperaturas.

A **Figura 4.5** exibe os difratogramas de raios X de  $Al_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  obtida por meio dos métodos combustão, cerâmico e Pechini calcinadas a 900 °C, durante 2 horas. É importante salientar que o sistema  $Al_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  obtido por estes métodos apresentaram nos seus difratogramas picos com perfis semelhantes indicando que os sistemas apresentam cristalinidades similares (**Figura 4.5**) [11,12]. A semelhança entre os picos evidencia a formação de um mesmo produto independente do método utilizado.



**Figura 4.5.** Difratogramas de raios X das amostras de  $Al_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  calcinadas a 900 °C obtidas por meio dos métodos cerâmico, combustão e Pechini.

A **Figura 4.6** apresenta os difratogramas de raios X da "alumina não dopada" obtida por meio do método cerâmico e calcinada a 800, 900 e 1100 °C. A partir desses dados, notase comportamento semelhante aquele apresentado pelas amostras de alumina não dopadas, obtidas a partir do método de combustão (**Figura 4.4**). Por meio dos difratogramas analisados, pode-se concluir que a transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é conseqüência da temperatura e da adição de íons Eu<sup>3+</sup> na matriz e não do método de preparação utilizado.



**Figura 4.6.** Difratogramas de raios X das amostras de  $Al_2O_3$  não dopadas obtidas por meio do Método cerâmico e calcinadas em diferentes temperaturas.

Os difratogramas de raios X das amostras de alumina dopadas e não dopadas obtidas por meio do método de combustão, calcinadas a 900 °C (Figura 4.7), apresentam perfis bastante diferentes indicando que a dopagem da alumina com o íon Eu<sup>3+</sup> (1%) apresenta uma preferência pela estabilização da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Observa-se também uma influência da dopagem na alumina, conduzindo a um sistema menos cristalino de modo que há uma predominância da fase cúbica de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando comparada à alumina não dopada. Os dados de DRX evidenciam a alta cristalinidade da fase hexagonal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinada a 900 °C. [8, 9,13].

No caso das amostras obtidas pelos métodos de combustão e cerâmico, calcinadas a 1100 °C (Figuras 4.8 e 4.9), a ação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta-se de forma menos significativa, porém é possível notar ainda, neste patamar de temperatura, uma maior estabilidade da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4.7.** Difratogramas de raios X das amostras de alumina obtidas por meio do Método de combustão e calcinadas a 900 °C.



**Figura 4.8.** Difratogramas de raios X das amostras obtidas por meio do método de combustão e calcinadas a 1100 °C.



**Figura 4.9.** Difratogramas de raios X das amostras obtidas por meio do método cerâmico e calcinadas a 1100 °C.

As **Tabelas 4.1 e 4.2** apresentam dados baseados nos difratogramas de raios X das amostras de aluminas dopadas e não dopadas onde são relatados, a posição do pico  $(2\theta_B)$ , largura integrada ( $\beta$ ), deslocamento  $\Delta \theta$  do pico, tamanho médio de cristalitos (D) e distância interplanar (d<sub>hkl</sub>).

**Tabela 4.1.** Posição do pico [400]  $(2\theta_B)$ , largura integrada ( $\beta$ ), deslocamento  $\Delta\theta$  do pico em relação ao padrão (fichas JCPDS), tamanho médio de cristalitos (D) e distância interplanar ( $d_{hkl}$ ).

AMOSTRA	$2\theta_{B}$	β	Δθ	D (Å)	4.d <sub>400</sub> (Å)
Cúbico(literatura)	45,9	-	0	-	7,91
Combustão 1100°C não dopado (padrão)	43,4	0,2	-	-	8,33
Cerâmico 800°C	45,5	2,3	-0,35	37	7,97
Cerâmico 900°C	45,6	2,2	-0,3	39	7,96
Pechini 900 °C	45,7	2,1	-0,2	41	7,94
Combustão 700 °C não dopado	45,9	2,6	0	33	7,91
Combustão 700 °C	46,1	3,7	0,25	23	7,87
Combustão 800 °C	45,4	3,5	-0,45	24	7,98
Combustão 900 °C	45,8	2,65	-0,1	32	7,92

	Tabela 4.2	2. Posição	do pico	[440] (20	$\theta_{\rm B}$ ), largu	ra integra	ada (β),	desloca	amen	to Δθ do
pico ei	m relação a	ao padrão	(fichas	JCPDS),	tamanho	médio d	de crista	litos (I	D) e	distância
interpla	anar (d <sub>hkl</sub> ).									

AMOSTRA	$2\theta_{B}$	β	Δθ	D (Å)	d <sub>440</sub> (Å)
Cúbica (literatura)	66,9	-	0	-	1,40
Combustão 1100°C não dopado (padrão)	68,3	0,2	-	-	-
Cerâmico 800°C	67,2	1,9	0,3	50	1,39
Cerâmico 900°C	67,1	1,8	0,25	51	1,39
Pechini 900 °C	67,1	1,9	0,2	49	1,39
Combustão 700 °C não dopado	66,9	3,1	0	30	1,40
Combustão 700 °C	66,6	4,1	-0,3	23	1,40
Combustão 800 °C	67,4	2,4	0,5	39	1,39
Combustão 900 °C	66.8	2,4	-0,05	39	1,40

Dos métodos de preparação estudados por DRX as amostras exibem estrutura do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico e são constituídas por nano domínios, quando preparadas a temperaturas inferiores a 1100 °C.

Dos métodos de síntese, o método de combustão é aquele que produz menores cristalitos;

Os valores de  $\Delta\theta$  podem refletir macro deformação da rede. As amostras preparadas a 700 °C apresentam deformação que é aumentada quando preparada a 800 °C e diminui quando preparada a 900 °C. De fato, a partir de 900 °C as amostras apresentam a formação da fase hexagonal da alumina, onde as tensões são relaxadas à custa da segregação desta fase a partir da fase cúbica.

A adição de Eu<sup>3+</sup> controla o crescimento dos cristalitos devido a duas suposições: (I) Segregação/precipitação do Eu<sup>3+</sup> para a superfície dos cristalitos (ou contorno de baixo ângulo) causando a diminuição da mobilidade dos átomos na superfície e assim controlando a coalescência entre os cristalitos que leva ao crescimento; (II) o dopante pode ocupar sítios vacantes da rede da alumina dificultando a mobilidade atômica que leva ao crescimento dos cristalitos pelo processo de difusão pela rede. Ambas as hipóteses podem ser concorrentes dependendo da temperatura de tratamento térmico.

### 4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

#### 4.2.1 Fundamento sobre espectroscopia de absorção IR

A espectrofotometria é o processo instrumental de medição fundamentado nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética em alguma região do espectro eletromagnético. A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção mais utilizada na espectroscopia infravermelha está situada entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. Tem havido também algum interesse nas regiões do infravermelho próximo (14290 - 4000 cm<sup>-1</sup>) e do infravermelho distante (700-200 cm<sup>-1</sup>) [14, 15].

Sabe-se que a espectroscopia de absorção no infravermelho é umas das técnicas analíticas mais utilizadas em laboratórios de pesquisa, tanto nas indústrias quanto nos meios acadêmicos, sendo tão importante quanto às técnicas instrumentais modernas, tais como: a espectroscopia no ultravioleta, a espectroscopia de absorção atômica, difração de raios X, etc.

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material, uma vez que cada grupo absorve em uma freqüência de radiação característica na região do infravermelho.

Algumas vantagens dessa técnica são: a facilidade na preparação da amostra, a possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos, a análise de amostras líquidas e gasosas, bem como o custo, o tamanho e a versatilidade do equipamento necessário para as análises.

Sabe-se que uma molécula não é uma estrutura rígida e que seus átomos, à temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio. A amplitude destas oscilações é muito pequena, podendo variar de 0,01 a 0,1 Å e sua freqüência é da mesma grandeza que a da radiação infravermelha. Assim, ao incidirmos radiação infravermelha de freqüência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte das moléculas, promovendo um aumento da amplitude de vibração (excitação). Quando a molécula retorna ao seu estado normal, a energia absorvida é liberada em forma de calor [16]. A freqüência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos [14].

Ao absorver uma determinada quantidade de energia, o espectro infravermelho registra o aparecimento de uma banda de absorção, decorrente da diminuição na transmitância (razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide) em função da freqüência da energia incidente. Porém, como a freqüência da radiação infravermelha alcança números muito grandes, da ordem de  $10^{12}$  a  $10^{14}$  Hz, utiliza-se normalmente o chamado número de ondas (%) expresso em cm<sup>-1</sup>, sendo o inverso do comprimento de onda ( $\lambda$ ).

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais ou ainda estiramento ("stretching") e as deformações angulares ("bending"). Nas deformações axiais, a distância entre os dois átomos aumenta ou diminui ao longo do eixo da ligação. No caso de variação em fase, a deformação axial é simétrica em oposição às deformações de estiramento fora de fase, deformações axiais assimétricas (Figura 4.10). Já as vibrações de deformação angular promovem variações nos ângulos de ligação, podendo ser em um conjunto de átomos ou em um grupo de átomos em relação à molécula como um todo. Estas deformações podem ser classificadas em deformação angular assimétrica no plano, deformação angular assimétrica fora do plano ou ainda vibrações torcionais [15]. Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula ( $\mu$ ) podem ser observadas no espectro infravermelho convencional.



Figura 4.10. Deformações axiais, a) simétricas (estiramento), b) simétricas (contração) e c) assimétrica

Em moléculas diatômicas, é possível apenas uma forma de vibração, que consiste na aproximação e separação periódica de seus átomos. Inversamente, as vibrações dos átomos de moléculas poliatômicas são, em geral, muito complexas e podem oferecer infinitas formas. Contudo, foi demonstrado que todas elas podem ser obtidas por combinação linear de um número reduzido de vibrações simples independente, chamado vibrações normais ou modos normais de vibração. Numa vibração normal, todos os átomos oscilam com a mesma freqüência e, em geral, com igual fase, embora a amplitude possa ser diferente.

O número de vibrações normais de uma molécula poliatômica, formada por nátomos, pode ser calculado levando-se em conta o princípio de conservação dos graus de liberdade de movimento **[16]**. O número de graus de liberdade de uma molécula é igual ao número total de graus de liberdade de seus átomos individualmente. Cada átomo tem três graus de liberdade, correspondentes às coordenadas do sistema cartesiano (x,y,z) necessárias para descrever suas posições relativas aos demais átomos da molécula. Assim, uma molécula com n átomos terá 3n graus de liberdade. No caso das moléculas não-lineares, três dos graus de liberdade descrevem a rotação das moléculas e três, a translação. Os demais 3n-6 graus de liberdade correspondem aos graus de liberdade de vibração ou vibrações fundamentais (àquelas que não envolvem alteração na posição do centro de gravidade da molécula). As moléculas lineares têm 3n-5 graus de liberdade vibracionais, porque dois graus de liberdade são suficientes para descrever a rotação molecular **[14]**.

O número teórico de vibrações fundamentais raramente é observado. Isto ocorre porque as bandas correspondentes são acompanhadas por vibrações harmônicas (múltiplos de uma dada freqüência fundamental), além de outros fenômenos que podem reduzir o número de bandas, tais como: freqüências fundamentais fora da região 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>; vibrações muito fracas para serem observadas, vibrações muito próximas e de difícil separação, entre outras.

# 4.2.2 Caracterização do sistema alumina por espectroscopia de absorção no infravermelho

A alumina calcinada em diferentes patamares de temperatura (400, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C) foi também caracterizada pela técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) a fim de investigar as transições de fase da  $\gamma$ -alumina (alumina ativada) e  $\alpha$ -alumina baseadas nos grupos tetraédricos (AlO<sub>4</sub>) e octaédricos (AlO<sub>6</sub>), respectivamente. Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em emulsão de nujol e em pastilhas de KBr (4000-400 cm<sup>-1</sup>). Tarte [**17**] realizou estudos dos modos vibracionais da alumina em freqüências de até 1000 cm<sup>-1</sup>. Sabe-se que, para um sólido A<sub>x</sub>B<sub>y</sub>O<sub>z</sub> que é constituído por grupos coordenados AOp e BOq, podemos ter duas situações: se AOp e BOq possuírem freqüências vibracionais bem diferentes, as interações entre esses grupos podem ser consideradas como vibrações independentes ou ainda, se AOp e BOq possuírem freqüências semelhantes, as interações vibracionais entre esses grupos são tão próximas que não faz sentido separá-las. Deve-se, porém considerar os casos intermediários contendo interações fracas ou moderadas. Observa-se que existem controvérsias sobre as atribuições das freqüências vibracionais dos grupos tetraédricos AlO<sub>4</sub> e octaédricos AlO<sub>6</sub> [**17-19**].

Sabe-se ainda que o número de coordenação é o principal fator determinante das freqüências vibracionais de grupos coordenados  $AO_n$  assim, quanto menor o número de coordenação, menor o comprimento de ligação e maior será a freqüência de vibração. As freqüências de estiramento de grupos condensados (grupos interligados por um átomo de oxigênio comum para formar cadeias ou redes tridimensionais) são mais altas que aquelas dos grupos isolados. Conseqüentemente, as freqüências de vibração de estiramento dos octaedros AlO<sub>6</sub> condensados podem ser tão altas quanto às freqüências de estiramentos dos tetraedros AlO<sub>4</sub> isolados, podendo conduzir a erros de interpretação. Vale ressaltar que no caso da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão presentes apenas grupos octaédricos AlO<sub>6</sub>, porém seu espectro IR não é altamente reprodutível como resultado da dependência das condições térmicas envolvidas na sua obtenção.

A **Tabela 4.3** apresenta as principais freqüências vibracionais dos grupos  $AIO_4$  e  $AIO_6$ , representadas como número de ondas (cm<sup>-1</sup>) conforme reportadas na referência [17].

Grupos	Freqüência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição			
	900-750 (m)	$\upsilon$ AlO <sub>4</sub> condensados			
AlO <sub>4</sub> condensados	500-400 (s)	$\delta$ AlO <sub>4</sub> condensados			
AlO <sub>4</sub> isolados	800-700 (s)	υ AlO4 isolados			
AlO <sub>6</sub> condensados	650-600 (s)	υ AlO <sub>6</sub> condensados			
AlO <sub>6</sub> isolados	500 (s)	$v \operatorname{AlO}_6$ isolados			
	400-300 (m)	$\delta$ AlO <sub>6</sub> isolados			

**Tabela 4.3.** Freqüências vibracionais (cm<sup>-1</sup>) dos grupos AlO<sub>4</sub> e AlO<sub>6</sub> da alumina [17].

m = médio, s = forte

Segundo Columban [17], a ocorrência de freqüências vibracionais de torção em 1640 cm<sup>-1</sup>, bem como vibrações de estiramento em 3600-3500 cm<sup>-1</sup> de grupos OH evidenciam a presença de água existente nas formas hidratadas de alumina ativadas.

Vázquez e colaboradores [19] realizaram estudos dos modos vibracionais da alumina em freqüências acima de 1000 cm<sup>-1</sup> e atribuíram às bandas de estiramento das ligações Al-OH em torno de 1555 cm<sup>-1</sup> e ainda bandas fracas das ligações Al-O em ~1100 cm<sup>-1</sup>.

Os espectros IR das aluminas não dopada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dopada com európio trivalente (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>) obtidas através do método cerâmico, combustão e Pechini e calcinadas em diferentes temperaturas (400, 700, 900 e 1100 °C) são apresentados nas **Figuras 4.11 - 4.16**. A análise dos espectros IR destes sistemas permitiu as atribuições das principais bandas. A **Tabela 4.4** apresenta os valores numéricos das principais freqüências vibracionais (cm<sup>-1</sup>) consistentes com os dados espectrais do trabalho de Tarte [**17**].



**Figura 4.11.** Espectro de absorção na região do IV da alumina não dopada obtida através do método cerâmico e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr.



**Figura 4.12.** Espectro de absorção na região do IR de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) obtida através do método cerâmico e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr.



**Figura 4.13.** Espectro de absorção na região do IR da alumina não dopada obtida através do método de combustão e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr.



**Figura 4.14.** Espectro de absorção na região do IR de  $Al_2O_3$ : Eu<sup>3+</sup>(1%) obtida através do método de combustão e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr.



**Figura 4.15.** Espectro de absorção na região do IR da alumina não dopada obtida através do método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr.



**Figura 4.16.** Espectro de absorção na região do IR de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) obtida através do método Pechini e calcinada em diferentes temperaturas, registrados em KBr.

Compostos		H <sub>2</sub> O ν <sub>(OH)</sub> δ <sub>(OH)</sub>		vAlO <sub>4</sub> (cond)/(isol)	vAlO <sub>6</sub> (cond)	$\delta AlO_4/vAlO_6$ (cond) / (isol)
AlaOa						
Cerâmico	900°C	3436s	1639w	872-849-756vs	639s -589s	446s
	1100°C		-	-	640s-593s	489s-455s
Combustão	400°C	3432s	1644w	858vs	623s	-
	700°C	3442s	1650w	873vs	667s	-
	800°C	3440s	1641w	874vs	-	-
	900°C	3436s	1650w	863-815 vs	637s-586s	489s-484s
	1000°C	3440s	1635w	776vs	640s-588s	488s-448s
	1100°C		-	791vs	641s-591s	452vs
Pechini	900°C	3444s	1634w	847-742 vs	578s	446s
	1100°C		-	732 vs	641s-589s	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>						
Cerâmico	900°C	3437s	1638w	855-742 vs	560s	-
	1100°C		-	823-754 vs	656vs-596vs	452vs
Combustão	400°C	3445s	1637w	849vs	609s	-
	700°C	3442s	1643w	859 vs	629s	-
	800°C	3455s	1641w	921vs	-	-
	900°C	3447s	1641w	872vs	617s	-
	1000°C	3432s	1641w	873vs	588s	488s
	1100°C		-	871-824-755 vs	657s-585s	448vs
Pechini	900°C	3454s	1640w	847vs	627s	-
	1100°C		-	826-755 vs	582s	-

**Tabela 4.4.** Freqüências (cm<sup>-1</sup>) das principais vibrações do espectro IR, em KBr.

w =fraca, s =forte, vs =muito forte

As **Figuras 4.11 a 4.16** exibem bandas largas e intensas no intervalo de 3450 a 3430 cm<sup>-1</sup> atribuídas às vibrações de estiramento (v-OH) da água residual adsorvida e/ou ligação Al-OH da superfície das aluminas **[20,21]**, outra banda confirmando a presença de moléculas de água aparece em 1650-1630 cm<sup>-1</sup>, freqüência atribuída ao modo de deformação angular de grupos OH ( $\delta$ -OH) **[10, 19, 20]**. Estas bandas estão presentes nos espectros IR de todas as amostras, independente do método de preparação utilizado ou da temperatura de calcinação dos compostos. Nota-se, no entanto que, com o aumento da temperatura, estas bandas se tornam menos intensas.

A presença de duas bandas de baixa intensidade no intervalo de freqüência 1700-1200 cm<sup>-1</sup> é atribuída à absorção de carbonato na superfície da alumina [21-23]. As vibrações que se encontra em regiões de energia mais altas podem ser atribuídas ao CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> bidentado, enquanto que aquelas do carbonato monodentado apresentam-se em regiões de mais baixa energia (Figura 4.17) [22,23]. A intensidade dos picos nesta região diminui significativamente com o aumento de temperatura de calcinação das amostras, evidenciando que a pureza das amostras está aumentando. No entanto, ainda podem ser notadas bandas de baixíssima intensidade indicando a presença de carbonato após calcinação em 1000 °C por 12 horas [22].

O CO<sub>2</sub> é capaz de formar espécies quelantes bidentadas. A ligação implica numa significante transferência de carga substrato->adsorbato, orientada por uma fraca doação adsorbato->substrato. A interação do CO<sub>2</sub> com a alumina parcialmente reduzida promove a redução do adsorbato (CO<sub>2</sub>) a CO e concomitantemente, uma reoxidação do substrato. A forte afinidade da alumina por água é particularmente importante pois o grau de hidratação da amostra influencia nas interações do CO<sub>2</sub> com a sua superfície. A interação do CO<sub>2</sub> com uma superfície altamente hidroxilada, favorece a formação de carbonatos monodentados, uma vez que, em amostras anidras a espécie predominante constitui-se por carbonatos bidentados [22, 23].



**Figura 4.17**. Representação do carbonato na superfície da alumina. (I) monodentado, (II) bidentado e (III) bidentado formando pontes.

As amostras preparadas pelos métodos Pechini e cerâmico apresentaram estiramentos relativos aos grupos tetraédricos AlO<sub>4</sub> condensados e/ou isolados como uma banda larga e intensa na região de 900-750 cm<sup>-1</sup> (**Tabelas 4.3 e 4.4**) indicando a presença  $\gamma$ -alumina. Foi também observada a existência de bandas desdobradas intensas entre 650-500 cm<sup>-1</sup> quando o sistema é calcinado a 900 e 1100 °C na alumina não dopada que são atribuídas às freqüências de estiramento de grupos octaédricos de AlO<sub>6</sub> comuns à fase  $\alpha$ -alumina (coríndon). No caso da alumina dopada estas freqüências são observadas apenas nas amostras calcinadas a 1100 °C indicado que a dopagem com o íon Eu<sup>3+</sup> estabiliza a fase gama alumina.

Por meio de uma análise comparativa entre os espectros IR das aluminas não dopada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e dopada (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>) obtidas a partir do método de combustão e aquecidas em diferentes patamares de temperatura (400, 700, 900 e 1100 °C) (Figuras 4.13 e 4.14) mostra-se que, de um modo geral, as freqüências em 650-500 cm<sup>-1</sup> atribuídas a fase da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vão se tornando mais intensas e melhor definidas na medida em que a temperatura de calcinação aumenta, evidenciando a transformação de fase  $\gamma \rightarrow \alpha$ . É interessante relatar que, para as aluminas não dopadas calcinadas a 900 °C, os espectros IR também apresentam predominância de bandas intensas atribuída aos grupos octaédricos (AlO<sub>6</sub>) da  $\alpha$  –alumina. Por outro lado, para as aluminas dopadas com o íon Eu<sup>3+</sup>, tais freqüências se tornam evidentes apenas em temperaturas mais elevadas (1100 °C), evidenciando que o Eu<sup>3+</sup> estabiliza a fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> até 900 °C e corroborando com os dados obtidos a partir de análises de raios X.

Para os sistemas dopados calcinados em temperaturas de 1100 °C e nos sistemas não dopados calcinados em temperaturas de 900 °C, as freqüências observadas na região espectral de 500-400 cm<sup>-1</sup> que são atribuídas aos estiramentos dos grupos octaédricos AlO<sub>6</sub> isolados da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmam a atuação do íon Eu<sup>3+</sup> na estabilização da fase gama alumina **[18]**.

Os espectros IR dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtidos através dos métodos cerâmico, combustão e Pechini calcinados nas temperaturas 900 e 1100 °C, também foram registrados em emulsão de nujol a fim de confirmar a presença de moléculas de água. As bandas atribuídas aos modos vibracionais da água (~3400 cm<sup>-1</sup>) nos sistemas calcinados a 900 C apresentam-se menos intensas do que àquelas registradas em pastilhas de KBr. Para os sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> calcinados a 1100 °C, as freqüências atribuídas às moléculas de água desaparecem totalmente, indicando ausência de água nas amostras nesta temperatura (**Tabela 4.5**).



**Figura 4.18**. Espectro de absorção na região do IR de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não dopada e dopada obtida por meio do método de combustão e calcinada a 900 °C, registrado em nujol



**Figura 4.19**. Espectro de absorção IR de  $Al_2O_3$  não dopada obtida através dos métodos estudados e calcinada a 1100°C, registrados em nujol.

### 4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

### 4.3.1. Fundamentos sobre MEV

A análise micro estrutural constitui-se em um importante instrumento na investigação da morfologia de materiais, sendo de grande utilidade por permitir correlações entre microestruturas-defeitos-propriedades do material. As técnicas mais utilizadas para este tipo de análise são: a microscopia ótica e a eletrônica. No caso da microscopia óptica, o contraste da imagem é resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e sistema de lentes. Portanto para materiais opacos à luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observado e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura [24].

Uma das limitações da microscopia óptica é o aumento máximo em torno de 2 000 vezes. Como conseqüência, pequenos detalhes estruturais não são possíveis de serem detectados através desta técnica. No entanto, cada vez mais os cientistas têm a necessidade de observar, analisar e explicar corretamente os fenômenos que ocorrem na escala micrométrica ou submicrométrica. Já a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que pode utilizar qualquer interação entre um estímulo e a matéria em estudo que resulte numa resposta capaz de ser captada por um sensor, permite que, ao invés da radiação da luz, como ocorre na microscopia óptica, o material a ser analisado seja irradiado por um pequeno feixe de elétrons, podendo atingir resoluções da ordem de 2-5 nm [24].

Esse feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra e mediante bobinas refletoras, percorre uma varredura sobre pequena região da amostra interagindo com seus átomos. Esta interação resulta na emissão de radiações, tais como: elétrons secundários e retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, entre outros, fornecendo informações a respeito da composição, topografia, cristalografia e outras propriedades. Essas interações podem ser originadas a partir de dois tipos de espalhamento: o elástico e o inelástico [25].

No espalhamento elástico, não há alteração na energia cinética quando o feixe de elétrons incide na amostra, alterando apenas a trajetória do feixe. O espalhamento elástico é responsável pelo fenômeno de elétrons retroespalhados. O espalhamento inelástico resulta da transferência de energia do feixe de elétrons para os átomos da amostra, gerando os elétrons secundários.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sinais de grande interesse são os elétrons secundários e os elétrons retroespalhados.

Os elétrons secundários por serem de baixa energia (<50 eV) e consequentemente terem um baixo poder de penetração na amostra, nos fornecem informações topográficas e morfológicas da superfície numa profundidade de cerca de 1 nm para os metais e 10 nm para os materiais isolantes. São elétrons formados pela excitação de elétrons fracamente ligados ao núcleo, devido à interação com os elétrons primários ou elétrons espalhados de qualquer tipo, de alta energia, passando próximo à superfície. Os elétrons secundários são os mais importantes para a formação da imagem no MEV e são utilizados para a obtenção de imagens com alta resolução [24,26].

Os elétrons retroespalhados são elétrons primários que se choca com os núcleos dos átomos da amostra. A força que atua sobre esses elétrons é a força Coulomb, portanto, diretamente proporcional à carga do núcleo (número atômico, Z), fornecendo informações a respeito da composição da amostra. Para um mapeamento preciso da composição química da amostra, torna-se necessário o acoplamento de um microanalisador de raios X ao microscópio eletrônico.

Outra importante característica da microscopia eletrônica de varredura é a imagem tridimensional, resultado da grande profundidade de foco, 300 vezes melhor que a do microscópio ótico.

No MEV, qualquer superfície que possui condutividade elétrica e seja estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Já os materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor.

A resolução da imagem é determinada por meio do diâmetro da sonda e pela penetração do feixe de elétrons na amostra.

### 4.3.2. Caracterização dos sistemas por MEV

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as características morfológicas das amostras de alumina dopadas com o íon Eu<sup>3+</sup> (1%) obtidas por meio dos métodos cerâmico, combustão e Pechini e calcinadas em diferentes patamares de temperatura.

As amostras, em forma de pó, foram espalhadas sobre um disco de fita dupla face que foi colocada no porta amostra. Depositou-se uma película de ouro para permitir a passagem dos elétrons incididos pelo feixe de elétrons através da amostra, uma vez que a alumina não apresenta propriedades condutoras.

As **Figuras 4.20 e 4.21** apresentam as micrografias, em diferentes aumentos, de amostras de  $Al_2O_3$ :  $Eu^{3+}$  obtidas por meio do método cerâmico, combustão e Pechini, calcinadas a 900 °C. Observa-se que as partículas obtidas pelo método cerâmico apresentam menor tamanho e uma morfologia mais uniforme. Por outro lado, as partículas obtidas por meio dos métodos de combustão e Pechini apresentam morfologia heterogênea, com diferentes tamanhos de partículas. Em particular, o sistema alumina obtido por meio do método de combustão possui tamanho maior, porém apresenta morfologia mais homogênea quando comparada ao sistema obtido por meio do método Pechini, consistente com aquele citado na literatura **[18,27]**.

Quanto ao sistema alumina preparada pelo método de combustão, observa-se uma maior aglomeração das partículas que pode ser resultado da grande quantidade de calor envolvido na reação de combustão, considerando que a uréia utilizada como combustível neste processo, forma uma fase estável intermediária capaz de reter o calor, aumentando o tamanho das partículas **[28,29]**.



**Figura 4.20.** Micrografías das aluminas aquecidas a 900 °C obtidas por meio dos métodos (a) cerâmico, (b) combustão e (c) Pechini. Aumento de 180x.



**Figura 4.21.** Micrografias das aluminas aquecidas a 900 °C obtidas por meio dos métodos (a) cerâmico, (b) combustão e (c) Pechini. Aumento de 1.800x.

As **Figuras 4.22 e 4.23** exibem as micrografias dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1%) obtidos pelo método de combustão e calcinados a 400, 700 e 900 °C a fim de estudar a influência do tratamento térmico em função do tamanho e da forma das partículas das aluminas. Nota-se que as partículas calcinadas a 400 °C (**Figura 4.20a**) são grandes e constituem-se de misturas. Por outro lado, o sistema alumina calcinado a 700 °C (**Figura 4.20b**) apresenta partículas menores, já o aquecimento a 900 °C (**Figura 4.20c**) promove um aumento das partículas devido a formação de aglomerados decorrentes da elevação de temperatura. No geral, as partículas apresentam-se sob forma e tamanho heterogêneos.



**Figura 4.22.** Micrografías das aluminas obtidas por meio do método de combustão e aquecidas a (a) 400, (b) 700 e (c) 900°C. Aumento de 180x.



**Figura 4.23.** Micrografias das aluminas obtidas por meio do método de combustão e aquecidas a (a) 400, (b) 700 e (c) 900°C. Aumento de 1.800x.

### 4.4 Referências

- [1] L. Bleicher, J.M. Sasaki, "Introdução à Difração de Raios X em Cristais", Universidade Federal do Ceará, (2000).
- [2] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2<sup>nd</sup>.Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974.
- [3] W.H. Zachariasen, Theory of X-Ray Diffraction in Crystals, Dover Publ., Inc., New York, reprinted in 1994.
- [4] M.C.A. Fantini, "Análise Estrutural e Morfológica por Raios X", publicado na I Escola Brasileira de Magnetismo, IFUSP (1998).
- [5] B.D.Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts, (1967).
- [6] J. Wrzyszcz, W. Mista, D. Hreniak, W. Strek, M. Zawadzki, H. Grabowska, J. Alloys and Compd., 341, (2002) 358.
- [7] E. Zych, Optical Materials, 16 (2001) 445.
- [8] N. Rakov, F.E. Ramos, G. Hirata, M. Xiao, "Appl. Phys. Lett., 83(2), (2003) 272.
- [9] O. Ozuna, G.A. Hirata, "Appl. Phys. Lett., 84(2), (2004)1296.
- [10] A. Vázquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, "J. Solid State Chem.", 128 (1997) 161.
- [11] T. Ishizaka, Y. Kurokawa, "J.Appl. Phys.", 90(1) (2001) 243.
- [12] Z.Q. Yu, C. Li, N. Zhang, "J. Lumin.", 99 (2002) 29.
- [13] Z.Q. Yu, C.X. Wang, C. Li, X.T. Gu, N. Zhang, "J. Cristal Groth", 256(2003) 210.
- [14] R.M. Silverstein, F.X. Francis, P.F. Aguiar, R.B. Alencastro, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 6<sup>a</sup> Ed., LTC Editora, New York (2000).
- [15] J. Muradian, "Espectroscopia no Infravermelho", Distribuição Interna, Brasil (1980).
- [16] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4<sup>a</sup>Ed., Lohn Willey & Sons, New York, (1986).
- [17] P. Tarte, "Spectrochim. Acta" 23A, (1967) 2127.
- [18] M.T. Hernández, M. González, "J. European Ceram. Soc." 22 (2002)2861.
- [19] P. Colomban, "J. Mater. Sci" 24 (1989) 3002.
- [20] S. Desset, O. Spalla, P. Lixon, B. Cabane, "Colloids and Surfaces A:Phys. Eng. Aspects" 196 (2002) 1.
- [21] Q. Dai, G. N. Robinson, A. Freedman, "J. Phys. Chem. B" 101 (1997) 4940.
- [22] T. Mokkelbost, I. Kaus, T. Grande, M. A. Einarsrud, "Chem. Mater.", 16 (2004) 5489.

- [23] M. Casarin. D. Falcomer, A. Glisenti, A. Vittadini, "Inorg. Chem.", 42 (2003) 436.
- [24] A. M. Maliska, "Microscopia eletrônica de Varredura e Microanálise", distribuição interna, Universidade federal de Santa Catarina-UFSC.
- [25] L. C. Duarte, P. L. Juchem, G. M. Pulz, T. M. M. Brum, N. Chodur, <sup>a</sup> Liccardo. <sup>a</sup> C. Fischer, R. B. Acauan, "*Pesquisas em Geociências*", 30 (2) (2003) 3.
- [26] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 2<sup>a</sup> Ed., Plenum Press, NY, (1994).
- [27] Ch. Laberty-Robert, F. Ansart, C. Deloget, M. Gaudon, A. Rousset, "Mater. Research Bull." 36 (2001) 2083.
- [28] S. T. Aruna, K. S. Rajam, "Mater Research Bull.", 39 (2004) 157.
- [29] Y. Sarikaya, K. Ada, T. Alemdaroğlu, İ. Bozdoğan, "J. Eur. Ceram.Soc.", 22 (2002) 1905.

### 5. ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA

### 5.1. Fundamentos sobre espectroscopia de terras raras

Compostos luminescentes são aqueles capazes de converter a energia proveniente de diversas fontes de excitação, que não seja de origem térmica, em radiação, sob a forma de fótons emitidos nas regiões do visível, ultravioleta e infravermelho do espectro eletromagnético.

Os principais tipos de energia capazes de promover a excitação eletrônica que resulte em luminescência podem ser: fotoluminescência, catodoluminescência, triboluminescência, luminescência de raios X, quimioluminescência, eletroluminescência, entre outros **[1**].

O extenso uso de compostos luminescentes de terras raras trivalentes decorre do seu comportamento atômico que resulta da blindagem efetiva dos orbitais 4f pelos elétrons das subcamadas  $5s^2 5p^6$  os quais possui maior extensão radial. A fraca interação dos elétrons 4f com o ambiente químico em torno do íon TR<sup>3+</sup> promove desdobramentos da ordem de 200 cm<sup>-1</sup>. Assim, os espectros luminescentes dos compostos que contêm íons terras raras trivalente (TR<sup>3+</sup>) apresentam bandas de absorção e de emissão extremamente finas provenientes das transições intraconfiguracionais 4f-4f **[2,3]**.

O fato de compostos contendo íons TR<sup>3+</sup> reterem características atômicas, no estado sólido, gasoso ou em solução, facilita a interpretação dos seus níveis de energia, tornando a espectroscopia eletrônica uma ferramenta muito útil para obter informações a respeito do ambiente químico em torno do íon terra rara, evidenciado por sua vasta aplicação como sonda espectroscópica [3-6]. Conseqüentemente, o estudo fotoluminescente dos compostos contendo íon terra rara pode fornecer informações a respeito da micro-simetria em torno dos íons TR<sup>3+</sup> através da análise dos espectros de emissão e de excitação, eficiência quântica de emissão, parâmetros de intensidade, transferência de carga ligante-metal, tempos de vida e o tipo de interação do íon TR<sup>3+</sup> com o campo cristalino.

### 5.2 Transições eletrônicas

Alguns compostos de terras raras podem apresentar bandas intensas na região do ultravioleta e visível. Tais bandas são atribuídas às transições interconfiguracionais permitidas,  $4f^{N} \rightarrow 4f^{N-1}5d$ , bem como estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT). Estas transições são permitidas por paridade, gerando absorções e emissões intensas e apresentando bandas alargadas, podendo, algumas vezes, se sobrepor e mascarar as transições finas intraconfiguracionais  $4f^{N} \rightarrow 4f^{N-1}5d$  e de transferência de carga LMCT se deve ao fato dessas transições normalmente se localizarem nas regiões do UV e ultravioleta no vácuo (VUV).

As transições intraconfiguracionais  $4f^{N}-4f^{N}$  são transições eletrônicas de baixa intensidade, pois são proibidas pela Regra de Laporte. Segundo a regra, são permitidas apenas transições em que  $\Delta l = \pm 1$ , ou seja, transições de dipolo elétrico entre dois estados de mesma paridade são proibidas. No entanto, segundo Judd e Ofelt [9,10], a Regra de Laporte pode ser relaxada e as transições entre estados de mesma paridade podem ocorrer por meio da mistura dos termos da configuração  $4f^{N}$  com termos de paridades opostas, sendo chamadas de transições de dipolo elétrico forçado (DEF). Por exemplo, a transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{0}$ , mesmo sendo proibida, ocorre devido ao efeito da mistura de J's, decorrente da mistura do estado  ${}^{7}F_{2}$  no estado  ${}^{7}F_{0}$ , esta mistura é expressa por meio do parâmetro R<sub>02</sub>.

Nos compostos contendo íons terras raras, as transições dos estados LMCT normalmente encontram-se localizados em baixas energias, na qual os ligantes possuem baixo potencial de oxidação e os íons terras raras têm elevada afinidade eletrônica. Neste caso, as energias dos estados LMCT coincidem com as energias dos estados excitados de alguns íons metálicos e/ou dos ligantes na região espectral do UV-visível. Os íons metálicos com alta afinidade eletrônica, são geralmente aqueles que precisam de um elétron para alcançar uma configuração eletrônica de camada totalmente preenchida ou semi-preenchida. Um caso típico entre as terras raras é o íon Eu<sup>3+</sup> que apresenta estados de transferência de carga na região espectral de baixa energia para alguns compostos de certos sólidos inorgânicos ou compostos de coordenação [11-13].

As bandas atribuídas aos estados LMCT são oriundas de transições interconfiguracionais (permitidas), que ocorre por meio da transferência de carga ligantemetal (LMCT) em compostos de terras raras. A transição eletrônica LMCT ocorre a partir dos estados emissores do ligante para os estados do íon terra rara central, por meio da transferência de carga dos ligantes para o íon terra rara e costuma ser representada como  $L^{-1} \rightarrow 4f^7$ . Estas transições LMCT aparecem no espectro como bandas largas, de alta intensidade.

Nos íons terras raras, as transições interconfiguracionais  $4f^{N} \rightarrow 4f^{N-1}5d$  (f-d) permitidas por paridade são de grande interesse, especialmente para aplicações em *displays* e lâmpadas. No caso dos íons terras raras trivalentes, as transições f-d geralmente ocorrem na região espectral do ultravioleta-vácuo (VUV). Por outro lado, estas transições (f-d) podem ser observadas em regiões de menor energia para íons com menor afinidade eletrônica, exemplo o íon Eu<sup>2+</sup>. Dependendo da matriz, as bandas de emissão ( $4f^{N}5d \rightarrow 4f^{N-1}$ ) do íon Eu<sup>2+</sup> podem ocorrer na região espectral variando do ultravioleta ao infravermelho. Comparado com as transições intraconfiguracionais 4f-4f, as energias das transições interconfiguracionais f-d são mais dependentes da matriz pois os orbitais 5d possuem maior extensão radial e são mais sensíveis ao campo cristalino [13].

Para o estudo de íons terras raras em que as transições intraconfiguracionais  $4f^{N}-4f^{N}$ são dominantes, aqueles sistemas contendo o íon  $Eu^{3+}$  apresentam vantagens por exibirem alta luminescência além da facilidade na interpretação de seus espectros. Por exemplo, quando os sistemas contendo íons  $Eu^{3+}$  são comparados aqueles com o íon  $Tb^{3+}$ , nota-se que a transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{0}$  oriunda do íon  $Eu^{3+}$  possui o estado fundamental ( ${}^{7}F_{0}$ ) e emissor ( ${}^{5}D_{0}$ ) não degenerados, uma vez que o nível emissor  ${}^{5}D_{0}$  não se desdobra sob efeito do campo cristalino. Por outro lado, o íon  $Tb^{3+}$ , que apresenta estado emissor  ${}^{5}D_{4}$ , pode se desdobrar em nove componentes para compostos com baixa simetria, conforme a regra (2J+1) componentes, dificultando a análise dos espectros dos sistemas com  $Tb^{3+}$  [7,14].

As transições mais freqüentes apresentadas no espectro de emissão de compostos que contém o íon Eu<sup>3+</sup> são transições intraconfiguracionais  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (onde J= 0-4), sendo que as transições onde J= 2, 4 e 6, são permitidas por dipolo elétrico (DE) enquanto que a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  é uma transição de caráter de dipolo magnético (DM). As transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (onde J= 0, 3 e 5) são proibidas por DE e DM, apresentando baixa intensidade e ocorrendo por DEF. Deve-se apontar que as transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5,6}$  raramente são observadas [14,15].

A transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , proibida por DE e DM, é não-degenerada, em conformidade com a regra (2J+1) componente. Trata-se de uma transição fraca que ocorre por meio da mistura de J's, exceto nos casos onde há mais de um sítio de simetria na matriz ou em compostos que contêm impurezas. É uma importante transição, pois possui estado fundamental e emissor não degenerado, podendo fornecer informações sobre o campo ligante do íon Eu<sup>3+</sup>, particularmente nas simetrias C<sub>nv</sub>, C<sub>n</sub> e C<sub>s</sub> [14,16].

A transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  é permitida por DM e, segundo a regra de seleção (2J+1) componentes pode ser desdobrada em até três componentes. Por ser permitida por dipolo magnético, sua intensidade não sofre influência da mudança do ambiente sob o campo cristalino e por esta razão é utilizada como referência [3,15].

Por outro lado, a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , permitida por DE, é hipersensível ao ambiente do campo cristalino ao redor do íon Eu<sup>3+</sup>, fornecendo informações sobre a influência do ligante no íon metálico. Esta transição pode se desdobrar em até cinco componentes segundo a regra de seleção (2J+1) e ocorre apenas quando não há centro de inversão. Em compostos que contêm o íon Eu<sup>3+</sup> esta costuma ser a transição dominante fazendo com que estes compostos apresentem emissão vermelha [14].

Mason e colaboradores **[17]** desenvolveram o modelo conhecido como acoplamento dinâmico para explicar as transições hipersensíveis. Segundo a teoria, o recobrimento entre os orbitais do ligante e o íon metálico pode ser negligenciado. Assim os elétrons 4f podem polarizar os ligantes, desde que o íon TR<sup>3+</sup> não se encontre em um centro de inversão, os dipolos induzidos podem se combinar, resultando em um momento de dipolo não-nulo. Consequentemente, os ligantes polarizados podem interagir com o campo de radiação, relaxando a regra de seleção da transição de DE **[14]**.

Quando os espectros de emissão apresentam desdobramentos maiores que (2J+1) componentes, é possível concluir que ou o composto apresenta mais de um sítio de simetria ou contem impurezas. Pode ocorrer ainda a presença de bandas satélites, principalmente na transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , uma vez que esta ocorre na mesma freqüência dos estiramentos vibracionais de muitos grupos, tais como: C=O, C=C e N=O, ou também devido a transições vibrônicas da interação dos níveis eletrônicos [14].

Nota-se que o espectro de emissão constitui-se como uma impressão digital dos compostos, pois o estudo detalhado e sistemático dos espectros de emissão em compostos que possuem o íon  $Eu^{3+}$ , permite identificar características em relação ao desdobramento do campo cristalino, os processos de transição de energia e eficiência quântica do estado emissor  ${}^{5}D_{0}$ , e ainda o tipo de ligação entre o íon  $Eu^{3+}$  e sua vizinhança.

### 5.3 Interações do íon livre e do campo cristalino

Neste item será abordados a interação do íon livre e campo cristalino de uma maneira bastante qualitativa. Considerando que na presença de um campo cristalino o íon terra rara (TR<sup>3+</sup>), cujo campo eletrostático gerado pelos elétrons do ligante, destrói a simetria esférica do íon livre, promove a degenerescência dos níveis <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> em subníveis <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> (MJ). A nova simetria deste íon é resultado da interação eletrostática com cargas pontuais que estão centradas nas posições dos átomos dos ligantes e poderá ser classificada como um dos 32 grupos pontuais [14].

O Hamiltoniano do íon livre inclui as principais interações oriundas da configuração, repulsão intereletrônica e do acoplamento spin-órbita.

$$H_{\text{ion livre}} = H_{\text{config}} + H_{\text{RE}} + H_{\text{SO}}$$
(5.1)

O Hamiltoniano de configuração (H <sub>config.</sub>) descreve a energia cinética dos elétrons e a energia potencial no campo do núcleo. A diferença de energia entre a configuração  $4f^N$ (fundamental) e a configuração excitada de mais baixa energia  $4f^{N-1}5d$  é da ordem de  $10^5$  cm<sup>-1</sup>.

O Hamiltoniano da repulsão intereletrônica ou repulsão coulombiana ( $H_{RE}$ ), resulta das interações eletrostáticas de repulsão entre os elétrons da configuração 4 $f^{N}$ . A repulsão intereletrônica origina desdobramentos dos termos <sup>2S+1</sup>L da ordem 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> (Figura 5.1).

O Hamiltoniano de acoplamento spin-órbita (H<sub>SO</sub>) atua entre os termos  ${}^{2S+1}L$ , decompondo-os em  ${}^{2S+1}L_J$  níveis onde L+S < J < |L-S|. O desdobramento provocado por esta interação é da ordem de 10<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup> (Figura 5.1).

Por outro lado, a energia que resulta da interação do íon  $TR^{3+}$  com o campo cristalino (CC), é determinada por meio do Hamiltoniano do campo cristalino. Portanto, o efeito destas interações sobre as estruturas dos níveis de energia dos íons  $TR^{3+}$  é descrita pelo Hamiltoniano total (H<sub>Total</sub>) que vem dado por:

$$H_{\text{Total}} = H_{\text{Ion livre}} + H_{\text{CC}}$$
(5.2)

O hamiltoniano de campo cristalino ( $H_{CC}$ ) é considerado como uma perturbação sobre o íon livre, destruindo sua simetria esférica e decompondo os níveis  ${}^{2S+1}L_J$  em

subníveis  ${}^{2S+1}L_J(MJ)$ , esta interação é da ordem de  $10^2$  cm<sup>-1</sup>. Este desdobramento depende da simetria pontual ao redor do íon metálico. De acordo com a teoria de Bethe, os ligantes são considerados como esferas rígidas com cargas negativas localizadas no centro das esferas (cargas pontuais) e as interações envolvidas são devido aos potenciais eletrostáticos entre essas cargas e o íon metálico central. Esta é conhecida como Teoria do Campo Cristalino ou ainda, Modelo Eletrostático de Cargas Pontuais (PCEM) [14].



**Figura 5.1**. Diagrama parcial de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  (4f<sup>6</sup>) mostrando a magnitude relativa das repulsões intereletrônicas, acoplamento spin-órbita e efeitos do campo cristalino.

# 5.4 Fundamentos fotoluminescentes de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> (rubi)

A inclusão desse item neste trabalho é devido à importância do íon  $Cr^{3^+}$  como impureza na alumina. É notório o potencial da gema na aplicação tecnológica do laser de rubi e, portanto, o estudo espectroscópico do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup> tem sido amplamente investigado [**18**]. Os espectros ópticos de monocristais de rubi medidos em luz polarizada à temperatura ambiente e pressão atmosférica mostram duas bandas intensas próximas a 18.000 e 25.000 cm<sup>-1</sup>, que são atribuídas ás transições permitidas por spin para os estados excitados  ${}^{4}T_{2g}(F) e {}^{4}T_{1g}(F)$  oriundas do íon Cr<sup>3+</sup>, respectivamente. Na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (coríndon), o íon Cr<sup>3+</sup> ocupa sítios octaédricos distorcidos trigonalmente com ausência de centro de simetria. Neste caso, a presença de picos em torno de 14.430 cm<sup>-1</sup> (693 nm) e 15.110 cm<sup>-1</sup> (662 nm) são atribuídos às transições proibidas por spin para os estados excitado derivados de  ${}^{2}E_{g}(G) e {}^{2}T_{1g}(G)$ . Estes estados dubletos serão posteriormente divididos pelas interações de acoplamento spin-órbita, o estado  ${}^{2}E_{g}(G)$  produzindo os níveis (rubi) R<sub>1</sub> em 14.418 cm<sup>-1</sup> (693,5 nm) e R<sub>2</sub> em 14.447 cm<sup>-1</sup> (692 nm), tão importante na tecnologia laser [**19,20**].

Segundo Chen **[21]**, o espectro de emissão da alfa alumina é caracterizado pela presença de um dubleto em torno de 14432 e 14402 cm<sup>-1</sup> atribuídas às linhas  $R_1 e R_2$ , respectivamente. A observação destas transições serve como um argumento adicional para evidenciar que a rede cristalina da alumina pertence à fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **[22]**.

Segundo Kikko e colaboradores [23], o espectro de alumina não dopada, registrados a 300 K e a 90 K mostra uma banda intensa com pico em 295 nm, na região do ultravioleta, associada a luminescência intrínseca do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e três picos relativamente estreitos em 668; 692,5 e 708 nm na região do vermelho, que são atribuídos à emissão dos íons  $Cr^{3+}$ , estes picos indicam a ocorrência natural de impurezas de cromo em nível de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  % em massa na alumina não dopada. No caso do espectro da alumina dopada com íons  $Cr^{3+}$ , além dos picos presentes no espectro da alumina não dopada, nota-se a formação de um pico em 550 nm, que provavelmente, está associado com a existência de  $Cr_2O_3$  na  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como uma fase separada.

## 5.5 Estudo fotoluminescente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não-dopada

Na última década, o interesse pelo estudo de alumina tem aumentado consideravelmente devido a sua alta transparência na região espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo, alta condutividade térmica, dureza e baixa sinterabilidade térmica [24,25].

Cristais de alumina, particularmente  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, são utilizados em lasers (de rubi ou titânio) como matrizes hospedeiras para íons metálicos de transição. Os íons Cr<sup>3+</sup> e Ti<sup>3+</sup> são capazes de substituir o íon Al<sup>3+</sup> isomorficamente no sub-retículo catiônico ocupando posições intersticiais ou defeitos da rede cristalina **[23-26]**.

Com o intuito de obter informações sobre as propriedades espectroscópicas do sistema alumina não dopada, foi feito o estudo fotoluminescente deste sistema para atribuir as transições oriundas da alumina sem interferência de íons TR<sup>3+</sup>.

As **Figuras 5.2a-d** apresentam os espectros de excitação das amostras da matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (não dopada), preparadas pelo método de combustão e calcinadas em diferentes patamares de temperatura (400, 700, 900 e 1100 °C), registrados na faixa espectral de 250 a 390 nm, com emissão centrada em 420 nm, à temperatura ambiente (~298 K). Nesta figura são também apresentados os espectros de excitação das amostras (alumina não dopada) preparadas pelos métodos cerâmico e Pechini calcinadas apenas a 1100 °C (**Figuras 5.2e-f**).

Os espectros de excitação (**Figura 5.2a-f**) exibem bandas largas atribuídas, provavelmente, aos defeitos intrínsecos da matriz. Uma comparação qualitativa da alumina preparada pelo método de combustão e calcinada em diferentes patamares de temperatura mostra uma alteração no perfil espectral e uma gradativa diminuição da intensidade da banda em torno de 350 nm e uma intensificação gradativa da banda em 250 nm indicando que ocorrem alterações estruturais da alumina com a elevação da temperatura de 500  $\rightarrow$  700  $\rightarrow$  900  $\rightarrow$  1100 °C.

Nota-se uma semelhança entre os espectros de excitação das amostras de alumina calcinadas a 1100 °C, preparadas pelos métodos de combustão e Pechini (**Figuras 5.2d,f**) quando comparada com aquela obtida por meio do método cerâmico (**Figura 5.2e**). Este resultado sugere que a alumina obtida pelo método cerâmico apresenta estrutura diferente quando comparada com as amostras obtidas pelos métodos de combustão e Pechini corroborando com os dados de difração de raios-X (**Figura 4.4**).



**Figura 5.2.** Espectros de excitação da alumina não dopada ( $\lambda_{em}$  = 420 nm) preparada pelos métodos de: Combustão [ a) 400, b) 700, c) 900, e d) 1100 °C], e) Cerâmico (1100 °C) e f) Pechini (1100 °C).
As **Figuras 5.3 a-d** exibem os espectros de emissão das amostras da matriz  $Al_2O_3$  (não dopada), preparadas pelo método de combustão e calcinadas em diferentes patamares de temperatura (400, 700, 900 e 1100 °C) registrados na faixa espectral de 350 a 750 nm, com excitação centrada em 315 nm, à temperatura ambiente (~298 K).

Os espectros de emissão (**Figuras 5.3a-d**) mostram bandas largas, atribuídas provavelmente aos defeitos da matriz. Uma comparação qualitativa da alumina preparada pelo método de combustão e calcinada a 400 e 700 °C, mostra uma semelhança entre o perfil da banda de emissão centrada em ~360 nm evidenciando uma similaridade estrutural destes sistemas confirmado também pelos difratogramas de raios-X (**Figura 4.4**).

Os espectros de emissão da alumina calcinada a 900 e 1100 °C (**Figuras 5.3c,d**) apresentam-se diferentes entre si e também comparados aos espectros de emissão das amostras obtidas a 400 e 700 °C (**Figuras 5.3a,b**). Observa-se também nas **Figuras 5.3c,d** um pico extremamente fino atribuído em torno de 700 nm. Segundo os estudos de Kaplyanskiľ e colaboradores [**22**], estas linhas são atribuídas à presença de íons  $Cr^{3+}$  que coincidem com a posição das linhas R (transição  ${}^{2}E - {}^{4}A_{2}$ ) destes íons observados no "bulk" do cristal. A observação destas linhas pode servir como um argumento adicional da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das amostras de alumina.

Os espectros de emissão dos sistemas  $Al_2O_3$  (não dopada) preparados através dos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinadas a 1100 °C com excitação monitorada em 250 nm (Figuras 5.4a-c) e 315 nm (Figuras 5.4d-f), também foram registrados, à temperatura ambiente (~298 K). Nota-se, novamente, uma semelhança entre os perfís espectrais das amostras de alumina obtidas por meio dos métodos de combustão e Pechini (Figuras 5.4 a,c e d,f) daqueles obtidos a partir das amostras preparadas pelo método cerâmico (Figuras 5.4b,e), esta diferença é observada independente da excitação, em 250 ou 315 nm.



**Figura 5.3.** Espectros de emissão da alumina não dopada ( $\lambda_{exc}$ = 315 nm) preparada pelo método de Combustão, calcinadas a: a) 400, b) 700, c) 900, e d) 1100 °C.



**Figura 5.4.** Espectros de emissão da alumina não dopada (calcinada a 1100 °C), com excitação em 250 nm: a) combustão, b) cerâmico e c) Pechini e 315 nm: e) combustão, f) cerâmico e g) Pechini.

O estudo fotoluminescente do íon gadolínio trivalente dopado em matrizes inorgânicas tem se mostrado conveniente para a obtenção de bandas oriundas de matrizes e de estados de transferência de carga. A utilização do íon  $Gd^{3+}$  se baseia no fato de que a estrutura de seus níveis de energia apresenta uma grande diferença entre o estado fundamental  ${}^{8}S_{7/2}$ , e o estado excitado de menor energia,  ${}^{6}P_{7/2}$ , em torno de 32.000cm<sup>-1</sup> [27]. Portanto, em sistemas que contêm o íon  $Gd^{3+}$ , bandas de emissão observadas na faixa espectral entre 340 a 800 nm, não são oriundas das transições intraconfiguracionais  $4f^{7}-4f^{7}$  deste íon. Com intuito de verificar as contribuições das emissões provenientes da matriz (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), foi preparado o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup> para mimetizar o ambiente químico do íon európio dopado na alumina.

As **Figuras 5.5a-d** apresentam os espectros de emissão ( $\lambda_{exc.} = 320$  nm) do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup> preparado pelo método de combustão e calcinado a 400, 700, 900 e 1100 °C. Nota-se que na alumina dopada com íon gadolínio trivalente, seus espectros de emissão exibem duas bandas largas em torno de 368 e 770 nm procedentes de defeitos da matriz. Por outro lado, este sistema não apresenta as bandas finas oriundas dos íons Cr<sup>3+</sup> (impurezas) observadas nos espectros da alumina não dopada, indicando que íon Gd<sup>3+</sup> suprime a luminescência dos íons cromo.

Na **Figura 5.6a-c** são apresentados também os espectros de emissão das amostras do  $Al_2O_3:Gd^{3+}$  preparadas pelos métodos combustão, cerâmico e Pechini e calcinadas a 1100 °C. Neste caso, observa-se também a ausência das bandas dos íons  $Cr^{3+}$  para as amostras  $Al_2O_3:Gd^{3+}$  preparadas pelos três diferentes métodos. Ademais, a banda larga (~ 368 nm) oriunda da matriz observada no espectro de emissão do sistema preparado pelo método de combustão (**Figura 5.6a**) é totalmente suprimida quando as amostras são preparadas pelos métodos cerâmico e Pechini sugerindo uma alteração estrutural da matriz (**Figura 5.6b,c**).



**Figura 5.5.** Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{exc.}$ = 320 nm) preparada pelo métodos de: Combustão a) 400, b) 700, c) 900 e d) 1100 °C.



**Figura 5.6.** Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{exc.}$ = 320 nm) calcinadas a 1100 °C, preparada pelo métodos: a) combustão b) cerâmico e c) Pechini.

## 5.7 Estudo fotoluminescente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup>

Os íons terras raras têm sido amplamente estudados para a obtenção de novos materiais luminescentes, sendo utilizados como fósforos na região do visível e do infravermelho. Suas principais aplicações concentram-se em tubos e monitores de TV e de computadores, osciloscópios, telas de radar e mostradores em microscópios eletrônicos ou ainda em sistemas de iluminação como lâmpadas fluorescentes (padrão ou compactas) ou lâmpadas para fins de bronzeamento artificial, desinfecção de água, marcadores ópticos, sondas luminescentes, em dispositivos luminescentes tais como lasers sólidos, diodos emissores de luz, guias ópticos e amplificadores, entre outros [22,28-30]. Estas aplicações resultam das características peculiares destes íons, tais como: elevada eficiência, baixa supressão térmica e bandas espectrais relativamente estreitas devido às suas características eletrônicas [26,31].

A demanda por materiais tecnologicamente avançados tem acelerado a procura por novos materiais e técnicas de síntese objetivando a melhora da performance desses fósforos **[28]**. Por outro lado, sabe-se que a incorporação de íons TR na alumina não é fácil devido a grande diferença entre os raios iônicos dos íons TR<sup>3+</sup> e Al<sup>3+</sup>. Os métodos mais eficazes são aqueles que partem de solução aquosa em escala molecular **[33]**. Por exemplo, o método sol-gel é muito empregado para a preparação de filmes dopados com íons terras raras **[34]**. No entanto, os materiais obtidos pelo método sol-gel contêm grande quantidade de grupos OH que resulta num tempo de decaimento mais curto e supressão de luminescência **[35]**. A preparação bem como alguns estudos espectroscópicos de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras utilizando o método de combustão [24,32,36], e o método Pechini [37-40], tem sido observado. No entanto, não se observa um estudo comparativo das propriedades fotoluminescentes dos sistemas preparados por meio destes métodos.

Neste trabalho, considerando que as propriedades fotoluminescentes possuem uma relação direta com o tamanho das partículas e esta, uma conseqüência do método de obtenção utilizado, decidiu-se investigar os sistemas  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> utilizando-se os métodos de combustão e Pechini, além do método cerâmico (tradicional), a fim de correlacionar o método à propriedade fotoluminescente, objetivando a melhoria no desempenho destes materiais. A alumina ativada possui estruturas bastante diversificadas e a incorporação de íons Eu<sup>3+</sup> pode ocorrer em diferentes sítios da matriz. Deste modo, os picos das transições dos íons Eu<sup>3+</sup>,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J=0-4) apresentam-se, de um modo geral, alargados e não homogêneos.

## 5.7.1 Espectros de Excitação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup>

As **Figuras 5.7 a 5.9** mostram os espectros de excitação dos sistemas  $Al_2O_3:Eu^{3+}$ obtidos por meio dos métodos combustão, cerâmico e Pechini, e calcinados em diferentes patamares de temperatura. Estes espectros foram registrados a temperatura ambiente (~298 K), na faixa espectral de 250 – 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , em 612 nm. Os valores atribuídos às energias das transições  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{J}$  encontramse nas **Tabelas 5.1 e 5.2**.

Os espectros de excitação registrados para as amostras  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}$  preparadas pelo método de combustão e calcinadas em diferentes temperaturas 400, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C encontram-se na **Figura 5.7**. Estes espectros apresentam uma banda larga na faixa espectral de 250 a 350 nm para as amostras calcinadas de 400 a 1400 °C, atribuída aos defeitos da matriz  $Al_2O_3$  e possivelmente sobreposta à banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT) do  $O \rightarrow Eu^{3+}$  (**Figura 5.7a-h**). É importante observar que os espectros de excitação exibem também a presença de bandas estreitas, na faixa de 350 a 590 nm, atribuídas às transições intraconfiguracionais  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ ,  ${}^5H_J$  e  ${}^5L_J$  (J = 0-7) oriundas do íon európio trivalente. É observado ainda pico da transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$  do íon Eu<sup>3+</sup> sobreposto às bandas largas oriundas da matriz e do estado de LMCT.

Uma característica peculiar do espectro de excitação do sistema calcinado a 400 °C é a presença das transições  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}F_{2,4}$  em torno de 298 e 301 nm indicando que o európio encontra-se em um sistema diferente dos demais obtidos neste trabalho.

Vale ressaltar que a transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$  (~465 nm) exibe alta intensidade (**Figuras 5.7b-f**) comparada a transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}L_{6}$  (~395 nm) dominante que é normalmente utilizada como referência para excitação do íon Eu<sup>3+</sup>. Uma das vantagens da presença da transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$ , com alta intensidade, na região do visível é que pode servir como uma transição de referência em sistemas em que a excitação na região UV seja prejudicial para o meio em estudo (exemplo, sistemas biológicos). Por outro lado, os espectros de excitação das amostras calcinadas a 1100, 1200 e 1400 °C apresentam uma diminuição da intensidade da transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$  sendo que este fenômeno é mais pronunciado a temperatura de 1400 °C.

Observa-se ainda que no sistema  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}$  preparado pelo método de combustão, seus espectros apresentam perfis similares relativo às transições intraconfiguracionais 4f-4f, calcinados em temperaturas de 700 a 1000 °C, evidenciando que os sistemas apresentam características estruturais semelhantes, corroborando com os dados obtidos por DRX e infravermelho.



**Figura 5.7** Espectros de excitação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ ) preparada pelo método de Combustão e calcinada em: a) 400, b) 700, c) 800, d) 900, e) 1000 e f) 1100, g) 1200 e h) 1400 °C.

Com intuito de fazer um estudo espectroscópico comparativo da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparada por diferentes métodos foram registrados os espectros de excitação das amostras sintetizadas pelo método cerâmico e calcinadas nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C (**Figura 5.8**). Os espectros mostram uma banda larga na faixa espectral de 250 a 350 nm, para a alumina dopada com o íon európio ( $\lambda_{excitação} = 612$  nm), atribuída aos defeitos da matriz Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e possivelmente sobreposta à banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT) do O $\rightarrow$ Eu<sup>3+</sup> (**Figura 5.8a-f**). Notam-se também bandas finas, na faixa de 350 a 590 nm, atribuídas às transições intraconfiguracionais <sup>7</sup>F<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>5</sup>D<sub>J</sub>, <sup>5</sup>H<sub>J</sub> e <sup>5</sup>L<sub>J</sub> (J = 0-7) oriundas do íon terra rara. É observado ainda apenas um pico atribuído a transição <sup>7</sup>F<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>5</sup>H<sub>3</sub> do íon Eu<sup>3+</sup> sobreposto às bandas largas oriundas da matriz e do estado de transferência de carga.

Novamente a transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$  (~465 nm) exibe alta intensidade (**Figuras 5.8a-d**) comparada a transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}L_{6}$  (~395 nm) que é normalmente usada como referência para excitação nos compostos de európio trivalente. Quando comparados os espectros de excitação das amostras calcinadas a 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C, nota-se uma significativa diminuição da intensidade da transição  ${}^{7}F_{0}\rightarrow{}^{5}D_{2}$  para o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> calcinado a 1200 e 1400 °C (**Figuras 5.8e-f**) sugerindo uma mudança estrutural expressiva corroborada pelos espectros de emissão.

Com base nos espectros de excitação do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  preparado pelos métodos de combustão (**Figura 5.7c-e**) e cerâmico (**Figura 5.8a-c**), calcinado a 800, 900 e 1000 °C, notam-se perfis espectrais semelhantes relativo às transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_J$ . Estes resultados sugerem que a alumina dopada com o íon európio trivalente apresenta características estruturais similares em cada um dos patamares de temperaturas, corroborando com os dados obtidos por DRX e infravermelho.



**Figura 5.8.** Espectros de excitação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{em}$  = 612 nm) preparada pelo método cerâmico e calcinada em: a) 800, b) 900 c) 1000, d) 1100. e) 1200 e f) 1400 °C.

Considerando que o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparado pelo método Pechini apresenta carbono em temperaturas abaixo de 900 °C oriundo dos compostos precursores, os seus espectros de excitação (**Figura 5.9**) foram registrados para as amostras preparadas nas temperaturas de 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C. Os espectros mostram uma grande similaridade nos perfis das bandas comparados com aqueles registrados para as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparadas pelo método cerâmico indicando que este sistema foi sintetizado vias diferentes.

A fim de comparar os dados espectrais de excitação da  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> pelos três diferentes métodos, combustão, cerâmico e Pechini, foi reunido os espectros das amostras calcinados a 900 e 1200 °C em duas figuras. Os espectros apresentam as mesmas características espectroscópicas pela grande semelhança nos perfis espectrais (**Figura 5.10 a,b**) evidenciando que um mesmo sistema foi produzido a uma dada temperatura de calcinação (900 ou 1200 °C).



**Figura 5.9.** Espectros de excitação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ ) preparada pelo método Pechini e calcinada em: a) 900, b) 1000, c) 1100, d) 1200 e d) 1400 °C.



**Figura 5.10.** Espectros de excitação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{em} = 612$  nm) calcinada a temperatura de: a) 900 e b) 1200 °C, preparada pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini.

**Tabela 5.1** Energias de transição dos níveis  ${}^{7}F_{J} \rightarrow {}^{5}D_{J}$ ,  ${}^{5}H_{J}$  e  ${}^{5}L$  (J = 0 - 7) (em cm<sup>-1</sup>) observadas no espectro de excitação à temperatura ambiente do composto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1%) – Método de Combustão.

Transição	400 °C	700 °C	800 °C
$^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{H}_{3}$	31506	31506	31486
$^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{D}_{4}$	27716	27747	27670
$^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{7}$	26567	26330	26288
10 / 2/	26274	-	-
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25432	25471	25381
$^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{D}_{3}$	24201	24272	24213
$^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow {}^{5}\mathrm{D}_{2}$	21570	21598	21561
7 5	19055	19040	19040
${}^{\prime}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$	18804	18854	18832
	18776	-	-
$^{7}E_{1} \rightarrow {}^{5}D_{1}$	17319	17337	17313
$\Gamma_0 \rightarrow D_0$	17065	-	17088

**Tabela 5.2** Energias de transição dos níveis  ${}^{7}F_{J} \rightarrow {}^{5}D_{J} {}^{5}H_{J} {}^{5}L_{J} (J = 0 - 7) (em cm^{-1})$  observadas no espectro de excitação à temperatura ambiente do composto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1%) calcinados a 900, 1100 e 1200 °C.

Temperatura	900 °C			1100 °C			1200 °C		
Transição	Combustão	Cerâmico	Pechini	Combustão	Cerâmico	Pechini	Combustão	Cerâmico	Pechini
$^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow ^{5}\mathrm{H}_{3}$	31446	31506	31506	31456	31486	31566	-	-	-
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{4}$	27670	27747	27701	27731	27716	27747	27739	27701	27778
${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{7}$	26288	26371	26330	26288	26288	26302	26350	26316	26385
$^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$	25381	25458	25452	25445	25394	25458	25413	25413	25478
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{3}$	24236	24295	24284	24284	24260	24284	24272	-	24301
$^{7}F_{0} \rightarrow ^{5}D_{2}$	21561	21608	21589	21598	21589	21598	21598	21575	21622
$^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$	19019 18839	19040 18868	19026 18846	19033 18868	19026 18861	19026 18868	19066 18868	- 18868	19048 18868
$^{7}\mathrm{F}_{0} \rightarrow ^{5}\mathrm{D}_{0}$	17325 17088	17355 -	17337	17355	17337	17349	-	-	-

## 5.7.2 Espectros de emissão

As **Figuras 5.11 a 5.13** apresentam os espectros de emissão das amostras  $Al_2O_3:Eu^{3+}$ obtidas por meio dos métodos combustão, cerâmico e Pechini, e calcinados em diferentes patamares de temperatura. Estes espectros foram registrados a temperatura ambiente (~298 K), na faixa espectral de 420 – 750 nm, com excitação monitorada na transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ , em 394 nm. Os valores atribuídos às energias das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (J= 0-4) encontram-se nas **Tabelas 5.3 e 5.4**.

Os espectros de emissão dos sistemas  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}(1\%)$ , obtidos por meio do método de combustão e calcinados em diferentes patamares de temperaturas em (400, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C) encontram-se nas **Figuras 5.11a-h**. Os espectros de emissão com excitação em 394 nm apresentam bandas relativamente finas atribuídas às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 0-4) do íon  $Eu^{3+}$ , sendo que a transição hipersensível,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , mostrou-se dominante em todos os espectros, exceto no caso dos sistemas calcinados a partir de 1100 °C (**Figura 5.11f-h**). É a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  quem promove a emissão monocromática vermelha de compostos que contêm o íon európio trivalente.

Vale frisar que as transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 0-4) do íon Eu<sup>3+</sup> exibem bandas alargadas (**Figura 5.11a-f**). Os dados espectrais de emissão das amostras da alumina dopada com o íon európio trivalente, calcinadas de 400 a 1100 °C, sugerem a ocupação de diferentes sítios de simetria neste sistema evidenciado através do alargamento inomogêneo das bandas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon terra rara. Na alumina, os níveis Stark sobrepõem-se alargando as bandas de emissão tornando impossível a identificação de um determinado sítio ocupado pelo íon terra rara. Portanto os espectros de emissão do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%) assemelham-se bastante aos materiais vítreos contendo íons európio trivalentes [**41**].

Por outro lado, a presença da inomogeneidade das transições eletrônicas  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ para alumina dopada com európio preparada pelo método combustão e calcinada no intervalo de temperatura de 400 a 1000 °C sugere que este sistema apresenta predominância da fase gama ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>), portanto esta característica torna, neste caso, o íon terra rara uma sonda espectroscópica em potencial para identificar as diferentes fases da alumina. Estes resultados estão consistentes com as técnicas de raios X e espectroscopia no infravermelho que indicam também a estabilização da fase ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) neste intervalo de temperatura. Os espectros de emissão de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (**Figuras 5.11a-f**) exibem uma banda relativa à transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , ao redor de 578 nm, que apresenta-se alargada evidenciando a diversidade de sítios de simetria ao redor do íon Eu<sup>3+</sup>. Neste caso não são observados desdobramentos (regra de seleção 2J+1 componentes) devido ao alargamento inomogêneo da banda atribuída à transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ . Deve-se salientar que a presença desta transição ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ ) indica que os possíveis grupos pontuais do íon Eu<sup>3+</sup> sejam de baixa simetria, por exemplo, C<sub>nv</sub>, C<sub>n</sub> ou C<sub>s</sub> [**41**].

As bandas relativas à transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$  (Figuras 5.11a-d a 5.13), permitida por dipolo magnético (DM), apresentam uma taxa radiativa praticamente insensível ao ambiente químico. Pode-se observar o desdobramento em três componentes ao redor de 587, 591 e 598 nm. Da mesma forma que a transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{0}$ , a transição  ${}^{5}D_{0}\rightarrow{}^{7}F_{1}$  apresenta-se sob a forma de bandas alargadas, indicando a inomogeneidade da transição.

Por outro lado, a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , permitida por dipolo elétrico forçado (DEF) é hipersensível ao ambiente do campo cristalino ao redor do íon Eu<sup>3+</sup>, e apresenta-se como a transição dominante nos espectros de emissão (**Figuras 5.11a-e**). A presença desta transição ( ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ) indica que o íon Eu<sup>3+</sup> ocorre em simetria que não apresenta centro de inversão. Esta transição também se apresenta alargada devido a inomogeneidade das bandas indicando um ambiente químico com baixa cristalinidade em torno do íon terra rara.

É importante salientar que a conversão da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fase metaestável) em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fase estável - coríndon) promove alterações significativas nos espectros de emissão com excitação monitorada em 394 nm. Nota-se que na fase coríndon os seus espectros de emissão exibem bandas bastante finas características das transições intraconfiguracionais do íon terra rara (**Figuras 5.11g,h**). Nota-se ainda que o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> aquecido em temperaturas superiores a 1000 °C, apresenta uma banda intensa, oriunda do íon Cr<sup>3+</sup>, que será discutida posteriormente, neste item.



**Figura 5.11** Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{exc}$  = 394 nm) preparada pelo método de Combustão e calcinada em: a) 400, b) 700, c) 800, d) 900, e) 1000, f) 1100, g) 1200 e h) 1400 °C.

A Figura 5.12a-f mostra os espectros de emissão da alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%), preparada pelo método cerâmico e calcinada nas temperaturas de 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C. Esses espectros foram registrados com excitação em 394 nm e apresentam bandas relativamente finas, atribuídas às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 0-4) do íon Eu<sup>3+</sup>, sendo que a transição hipersensível,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , mostrou-se dominante em todos os espectros, exceto no caso dos sistemas calcinados a 1100, 1200 e 1400 °C (Figura 5.12d-f).

O alargamento das bandas das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 0-4) do íon Eu<sup>3+</sup> (**Figura** 5.12a-c) sugere a ocupação de diferentes sítios de simetria neste sistema evidenciado através do alargamento inomogêneo das bandas atribuídas às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  do íon európio. Nestes sistemas, os níveis eletrônicos sobrepõem-se alargando as bandas de emissão, tornando impossível a identificação de um determinado sítio de simetria ocupado pelo íon terra rara. Semelhante ao sistema preparado pelo método de combustão, nota-se que as amostras preparadas também pelo método cerâmico apresentam características espectrais de materiais vítreos.

A presença da inomogeneidade das transições eletrônicas  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  para alumina dopada com o íon európio preparada pelo método cerâmico e calcinada a 800, 900 e 1000 °C (**Figura 5.12a-c**), sugere que este sistema apresenta predominância da fase gama ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>) porém, a calcinação dos sistemas em temperaturas a partir de 1100 °C , promove o surgimento de um pico fino, atribuído ao íon Cr<sup>3+</sup>[**21-23**]. Ainda nesta temperatura, devido à presença de transições intraconfiguracionais bastante finas, características do íon terra rara, conclui-se que não houve uma estabilização da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>, quando comparada com a amostra preparada pelo método de combustão que promove maior estabilidade da fase gama neste patamar de temperatura.

Os perfis espectrais de emissão das bandas atribuídas as transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  (578 nm),  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  (594 nm),  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  (615 nm),  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$  (653 nm) e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$  (700 nm), para a alumina (**Figuras 5.12a-c**) preparada pelo método cerâmico são muito semelhantes aqueles das amostras preparadas pelo método de combustão calcinadas no intervalo de 800 a 1000 °C sugerindo um comportamento estrutural similar. A transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  apresenta-se como transição dominante e com caráter inomogêneo nos espectros de emissão (**Figuras 5.12a-c**) indicando que o sistema não apresenta centro de inversão em torno do íon terra rara, como também apresenta baixa cristalinidade.

A conversão da fase metaestável ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) na fase estável ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - coríndon) promove alterações significativas no perfil espectral dos picos atribuídos às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (**Figuras 5.12a-f**). Os resultados mostram que a formação da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparada pelo método cerâmico e calcinada a temperatura de 1100 °C (**Figuras 5.12d**), exibem espectros de emissão com bandas bastante finas características do íon  $Eu^{3+}$ , confirmada pela semelhança com o espectro de emissão das amostras calcinadas a 1200 e 1400 °C, que apresentam predominantemente a fase alfa (**Figuras 5.12e-f**). O sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> aquecido em temperaturas superiores a 1000 °C, apresenta uma banda intensa, oriunda do íon Cr<sup>3+</sup>, que será discutida posteriormente, neste item.



**Figura 5.12.** Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Eu<sup>3+</sup> (1%) ( $\lambda_{exc}$  = 394 nm) preparada pelo método cerâmico e calcinada em: a) 800, b) 900, c) 1000, d) 1100, e) 1200 e f) 1400 °C.

Com intuito de fazer um estudo fotoluminescente comparativo entre diferentes métodos de preparação da alumina foi considerado também o método Pechini que vem sendo muito utilizado na síntese de materiais luminescentes. Os espectros de emissão dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>(1%), obtidos pelo método Pechini calcinados a 900, 1000, 1100, 1200 e 1400 °C encontram-se na **Figura 5.13a-e**. Os espectros de emissão ( $\lambda_{exc.}$  =394 nm) apresentam bandas alargadas atribuídas às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J = 0-4) do íon Eu<sup>3+</sup>, sendo que a transição hipersensível,  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , mostrou-se dominante em todos os espectros, exceto no caso dos sistemas calcinados em temperaturas superiores a 1100 °C.

Quando se comparam os dados espectrais de emissão da alumina preparada pelos três métodos, observa-se que a amostra preparada pelo método Pechini apresenta uma grande semelhança nas propriedades fotoluminescentes para o sistema calcinado até 900 °C (**Figura 5.14a**). Por outro lado, os espectros de emissão das amostras calcinadas a 1100 °C indicam uma predominância da fase metaestável ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quando preparada pelo método Pechini. Como pode ser observado, os espectros de emissão registrados para as amostras preparadas pelos métodos combustão, cerâmico e Pechini, calcinadas a 1200 °C (**Figura 14.b**) mostra que as bandas atribuídas às transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0-4) do íon Eu<sup>3+</sup> são um pouco mais alargadas para aquela preparada pelo método Pechini indicando, ainda a influência da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conseqüentemente, as amostras preparadas pelos métodos de combustão e cerâmico têm maior contribuição da fase estável ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – coríndon) evidenciada pela presença de bandas extremamente finas característica do íon Eu<sup>3+</sup>, que neste caso atua como uma sonda luminescente. A transição dominante presente nos espectros de emissão do sistema calcinado em temperaturas superiores a 1100 °C, é atribuída aos íons Cr<sup>3+</sup>. Esta transição será tratada posteriormente, neste item.



**Figura 5.13** Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{exc}$  = 394 nm) preparada pelo método Pechini e calcinada em: a) 900, b) 1000, c) 1100, d) 1200 e e) 1400 °C



**Figura 5.14**. Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) preparada pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinada em: a) 900 e b) 1200 °C.

<b>Tabela 5.3.</b> Energias de transição dos níveis ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J'}$ (J = 0-4) (em cm <sup>-1</sup> ) observados no
espectro de emissão a 298 K do composto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup> (1%) – Método de Combustão.

Transição	400 °C	700 °C	800 °C
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{0}$	17271	17283	17301
	16966	17018	17035
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{1}$	16892	16897	16903
	16778	16733	16728
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	16287	16318	16324
	16207	16207	16202
c 7			
$^{5}D_{0} \rightarrow 'F_{3}$	15356	15304	15309
5 <b>D</b> 7 <b>D</b>	14272	14227	14222
$^{\circ}D_{0} \rightarrow ^{\prime}F_{4}$	14273	14237	14233

As **Figuras 5.15a-c** exibem os espectros de emissão do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  preparados pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados a 1400 °C. Os espectros foram registrados na faixa espectral de 420 a 750 nm, com excitação monitorada em 394 nm, a temperatura de nitrogênio líquido (~77 K).

É interessante notar que as transições intraconfiguracionais  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  (J= 0-4) do íon Eu $^{3+}$ exibem bandas extremamente finas, características do íon európio que neste caso, atua como uma sonda luminescente, indicando a presença da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (coríndon). Particularmente observa-se que a quantidade de picos é maior do (2J+1)-componentes indicando que o íon európio (**Tabela 5.5**) encontra-se em uma ambiente químico com mais de um sítio de simetria no sistema  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$  não será atribuída devido à sobreposição com a transição do íon Cr<sup>3+</sup>.

O sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  calcinado a 1400 °C apresenta um pico bastante intenso em torno de 694 nm (Figuras 15a-c). Baseado nos dados fotoluminescentes do íon európio trivalente dopado na matriz de alumina, pode-se sugerir que o íon  $Cr^{3+}$  atua também como uma sonda luminescente na identificação da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18-23].

No caso das amostras calcinadas em temperaturas superiores a 1100 °C, nota-se a presença de um pico fino e de elevada intensidade em torno de 695 nm, que se apresenta como um dubleto. Segundo Kaplyanskiľ e colaboradores [22], estas linhas são atribuídas à presença de íons  $Cr^{3+}$  que coincidem com a posição das linhas R destes íons observados no "bulk" do cristal. Deve-se ressaltar que a observação destas linhas pode servir como um argumento adicional da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das amostras de alumina [18-23].



**Figura 5.15**. Espectros de emissão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup>(1%) ( $\lambda_{exc} = 394$  nm) calcinada. a 1400 °C, preparada pelos métodos: a) Combustão, b) Cerâmico e c) Pechini, registrados a 77 K

<b>Tabela 5.4.</b> Energias de transição dos níveis ${}^{5}D_{0} \rightarrow$	${}^{7}F_{J'}$ (J = 0-4) (em cm <sup>-1</sup> )	) observados no espectro de emissão	a 298 K do composto Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu <sup>3+</sup>	(1%)
calcinados a 900, 1100 e 1200 °C.				

Temperatura	900 °C			1100 °C			1200 °C		
Transição	Combustão	Cerâmico	Pechini	Combustão	Cerâmico	Pechini	Combustão	Cerâmico	Pechini
$^{5}D_{0} \rightarrow ^{\prime}F_{0}$	17301	17301	17301	17295	17265	17301	17241	17241	17271
	-	-	-	-	-	-	-	-	16992
	17024	17030	17035	16915	16915	17035	16978	16992	16892
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$	16903	16897	16892	16717	16661	16892	16892	16892	16736
	16772	16772	16717	16667	-	16717	16736	16722	16653
	-	-	-	-	-	-	-	16639	16639
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	16324	16318	16313	16313	-	16313	16281	-	16300
$D_0 \neq 1_2$	16207	16197	16202	16218	16218	16202	16207	16207	16207
	-	-	-	-	16111	-	16103	16103	16077
	-	-	-	-	15853	-	15835	15835	15848
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{3}$	15304	15309	15290	15156	15156	15290	15140	15140	15140

Transição	Combustão	Cerâmico	Pechini
${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$	17233	17218	17260
			17223
			17188
	16961	16995	16984
	16892	16892	16892
$^{5}D$ $^{7}E$	16773	16863	16841
$D_0 \rightarrow \Gamma_1$	16790	16801	16790
	16728	16722	-
	16339	16339	16339
	16271	16265	16271
	16202	16202	16202
	16130	16130	-
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{2}$	-	16077	16077
	16020	16010	-
	15923	15918	15923
	15833	15838	15833
${}^{5}\mathrm{D}_{0} \rightarrow {}^{7}\mathrm{F}_{3}$	15151	15140	15151

**Tabela 5.5.** Energias de transição dos níveis  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J'}$  (J = 0-4) (em cm<sup>-1</sup>) observados no espectro de emissão a 77 K do composto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Eu<sup>3+</sup> (1%) calcinado a 1400 °C.

## 5.8 Parâmetros de intensidade experimental

É importante enfatizar que, no caso de íons  $TR^{3+}$  dopados em materiais vítreos, os parâmetros de intensidade  $\Omega_{\lambda}$  ( $\lambda = 2,4$ ) são determinados por meio das intensidades destas transições, os mecanismos de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico é considerado simultaneamente, não sendo possível distingui-los.

Esta é uma das razões que motivam o cálculo teórico das contribuições individuais para dipolo elétrico e acoplamento dinâmico [41]. Em materiais vítreos, estes cálculos teóricos tem sido um grande problema, devido à variedade de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon terra rara, a menos que se tenha um modelo bem definido da distribuição estatística dos diferentes tipos de sítios de simetria. Neste caso, o parâmetro  $\Omega_{\lambda}$  representa um valor médio de todos os tipos de sítio [42].

Como já mencionado, os parâmetros de intensidade  $\Omega_{\lambda}$  em materiais vítreos correspondem a valores médios estatísticos de todos os sítios e estes valores, determinados experimentalmente, incorporam as contribuições de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico. A dependência da polarizabilidade de íons vizinhos confere para o mecanismo de acoplamento dinâmico uma maior dependência da natureza do ambiente químico. Considerase que compostos que possuem maior grau de covalência, apresentam maiores valores de  $\Omega_2$  sugerindo que nestes casos, há uma predominância do mecanismo de acoplamento dinâmico em relação ao dipolo elétrico forçado.

A partir dos espectros de emissão ( $\lambda_{exc.} = 394$  nm) dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtidos pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados em diferentes patamares de temperatura (400, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C) (**Figuras 5.11 a 5.13**), foram determinados os parâmetros de intensidade experimentais  $\Omega_{2,4}$  baseados nas respectivas transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2,4}$  do íon Eu<sup>3+</sup>. A intensidade destas transições é expressa pela equação:

$$I_{0 \to J} = \hbar \omega_{0 \to J} A_{0 \to J} N_0$$
(5.3)

onde  $A_{0\to J}$  é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein,  $N_0$  é a população do nível emissor (<sup>5</sup>D<sub>0</sub> no caso do íon Eu<sup>3+</sup>) e ħ $\omega$  é a energia da transição [43]. O valor do parâmetro  $A_{0\to J}$  pode ser determinado experimentalmente a partir dos espectros de emissão tomando a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>1</sub> como referência [44-46]. Desta forma os valores de  $A_{0\to J}$  para as transições de dipolo elétrico forçado <sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>2,4</sub> são determinados de acordo com a expressão

$$A_{0\to J}(\exp) = \left(\frac{\sigma_{0\to 1}}{S_{0\to 1}}\right) \left(\frac{S_{0\to J}}{\sigma_{0\to J}}\right) A_{0\to 1}$$
(5.4)

onde  $S_{0\to J}$  é a área sob a curva relacionada à transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  obtida dos dados experimentais e  $\sigma_{0\to J}$  é o baricentro da transição.

Considerando que para o íon Eu<sup>3+</sup>, a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  é permitida por mecanismo de dipolo magnético (DM), a taxa da  $A_{0\rightarrow 1}$  dessa transição é praticamente independente da influência do campo cristalino, o que permite seu uso como transição de referência para as demais transições [8]. Assim, o coeficiente de emissão espontânea de Einstein para a transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  vem dado por

$$A_{0\to 1} = 0.31.10^{-11} n^3 \sigma^3$$
(5.5)

onde n é o índice de refração do meio. Considera-se que o valor do coeficiente  $A_{0\rightarrow 1}$  é aproximadamente 50 s<sup>-1</sup>.

Por outro lado, o coeficiente de emissão espontânea (radiativo) de Einstein  $(A_{0\rightarrow J})$  a partir do nível emissor  ${}^{5}D_{0}$  para  ${}^{7}F_{J}$  (J = 2 e 4) pode ser obtido por meio da teoria padrão das intensidades [44-46], utilizando-se a expressão:

$$A_{0\to\lambda} = \frac{4e^2\varpi^3}{3\hbar c^3} \chi \frac{1}{(2J+1)} \Omega_{\lambda} \left\langle \alpha J \left\| U^{(\lambda)} \right\| \alpha' J' \right\rangle^2$$
(5.6)

onde  $\overline{\omega}$  é a freqüência angular da transição, e é a carga eletrônica, c é a velocidade da luz, ħ é a constante de Planck e n é o índice de refração do meio,  $\chi$  é o termo de correção de Lorentz para o campo local, o qual é dado por  $\chi = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$  e os elementos de matriz reduzidos  $\left< {}^5D_0 \right| \left| U^{(\lambda)} \right| {}^7F_2 \right>^2 = 0,0032$  e  $\left< {}^5D_0 \right| \left| U^{(\lambda)} \right| {}^7F_4 \right>^2 = 0,0023$  para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , respectivamente [47]. Neste estudo não foi determinado o parâmetro  $\Omega_6$  porque a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$  não foi observada. A taxa total das contribuições radiativas (A<sub>rad</sub>) é determinada pela somatória das contribuições A<sub>0→λ</sub> de cada transição.

O tempo de vida ( $\tau$ ) do estado emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> do íon Eu<sup>3+</sup> e as contribuições radiativas (A<sub>rad</sub>) e não-radiativas (A<sub>nrad</sub>) são relacionadas pela expressão: A<sub>total</sub> =  $\frac{1}{\tau} = A_{rad} + A_{nrad}$ 

onde  $\tau$  é o tempo de vida determinado experimentalmente através da exponencial da curva de decaimento luminescente do nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub> [48].

O tempo-de-vida de luminescência ( $\tau$ ) é definido como o tempo médio no qual o sistema permanece no estado excitado, depois de interrompida a fonte de excitação. Admite-se a ocorrência de uma transição eletrônica espontânea a partir de um nível emissor (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>, no caso do íon Eu<sup>3+</sup>), para um nível fundamental <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J =0-4). O decaimento total envolve as contribuições radiativas (A<sub>rad</sub>) e não-radiativas (A<sub>nrad</sub>) que contribuem para o processo de depopulação eletrônica do estado emissor [14].

Os valores de  $\tau$  podem ser obtidos experimentalmente a partir da curva de decaimento de luminescência. Deve-se considerar que nem sempre o decaimento do nível emissor pode ser descrito por uma curva exponencial simples. O comportamento mono-exponencial da curva de decaimento luminescente é observado quando não há outro canal de depopulação para o nível emissor  ${}^{5}D_{0}$ , que reflete o não desdobramento da transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , evidenciando um único sítio de simetria.

As curvas de decaimento do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  foram registradas a temperatura ambiente (~298 K) com excitação monitorada no íon  $Eu^{3+}$  (394 nm) e a emissão em torno de 612 nm (Figura 5.16). Neste trabalho, a curva de decaimento luminescente do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  obtido pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados em diferentes patamares de temperatura na faixa entre 400-1100 °C, mostraram ajustes satisfatórios apenas quando submetidas à uma exponencial de segunda ordem (Figura 5.16), estes resultados estão em concordância com a presença de vários sítios ao redor do íon  $Eu^{3+}$ , corroborando com o alargamento das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (J = 0-4) observadas nos espectros de emissão.



**Figura 5.16** Curvas de decaimento luminescente do nível emissor  ${}^{5}D_{0}$  dos compostos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtidos pelos métodos: a) Combustão e b) Pechini, calcinados a 900 °C

A eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) de um estado emissor  ${}^5D_0$  do íon európio vem dado por

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$
(5.7)

O parâmetro de intensidade experimental  $R_{02}$  é obtido através da razão entre as intensidades das transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$  e  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  do íon Eu<sup>3+</sup>, e fornece informações a respeito da mistura de J's associadas à transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ , neste caso, a mistura ocorre principalmente com o nível  ${}^{7}F_{2}$  [16,49].

Na **Tabela 5.6** estão reunidos os valores dos parâmetros de intensidade experimentais  $(\Omega_2, \Omega_4, A_{rad} e A_{nrad})$  das amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparadas pelos três métodos de preparação (combustão, cerâmico e Pechini) e calcinadas em diferentes temperaturas (400 – 1100 °C).

Nota-se que o sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}(1\%)$  preparado pelo método de combustão e calcinado a 400, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C, apresenta um aumento nos valores do parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  a medida em que a temperatura de calcinação das amostras aumenta. Este fato sugere que a elevação da temperatura de calcinação dos sistemas  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  promove uma elevação do caráter covalente da interação metal-doador nestes compostos.

Quando uma comparação é feita para o sistema  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> preparado pelo três diferentes métodos e calcinado a uma mesma temperatura (900 ou 1000 °C), é observado que os maiores valores do parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  são aqueles encontrados para as amostras obtidas pelo método de Pechini (**Tabela 5.6**) indicando que o íon terra rara encontra-se em um ambiente mais polarizável.

Comparando os valores dos parâmetros  $\Omega_2$  para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> e os complexos [Eu(TTA)<sub>3</sub>L] (onde TTA = tenoiltrifluoroacetonato) [**50**], nota-se que os maiores valores do parâmetro  $\Omega_2$  é obtido para os complexos, sugerindo que a interação Eu-TTA apresenta uma menor contribuição da componente de dipolo elétrico forçado para a transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> $\rightarrow$ <sup>7</sup>F<sub>2</sub>.

Observa-se ainda na **Tabela 5.6** que os valores de  $\Omega_4$  dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> são bastante elevados. Sabe-se que o parâmetro  $\Omega_4$  depende dos componentes de maior ordem do campo cristalino, enquanto que o parâmetro  $\Omega_2$  depende dos componentes de menor ordem, bem como das interações de acoplamento dinâmico. Nos sistemas onde  $\Omega_4 > \Omega_2$ , sugere-se que a geometria do ambiente cristalino em torno do íon Eu<sup>3+</sup> é tal que os componentes de ordem mais elevada destas interações tenham valores maiores que os de menor ordem [**49**]. Uma comparação entre os valores observados para  $\Omega_4$  nos sistemas preparados pelos diferentes métodos de obtenção permite inferir que o maior comportamento sensível da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  é obtido para o sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparado pelo método Pechini e calcinado a 900 °C (14,1.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) e a 1000 °C (13,4.10<sup>-20</sup> cm<sup>2</sup>) (**Tabela 5.6**).

A **Tabela 5.6** também apresenta os valores das taxas de contribuição radiativa ( $A_{rad}$ ) e não-radiativa ( $A_{nrad}$ ) para os compostos  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> obtidos pelos três métodos (combustão, cerâmico e Pechini). Observa-se que os maiores valores para as contribuições não-radiativas ( $A_{nrad}$ ) são encontrados pelos sistemas preparados pelo método de combustão e calcinados a 400 e 700 °C. Este fato, associado aos baixos valores de  $A_{rad}$  para tais sistemas, contribuíram para a baixa eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) a partir do estado emissor  ${}^5D_0$  do íon európio trivalente. Este comportamento é esperado, considerando que nestas temperaturas (400 e 700 °C) ainda ocorre a presença de mistura e de grande quantidade de íons OH nas aluminas ativadas. O acoplamento vibrônico entre o nível emissor  ${}^5D_0$  e os osciladores OH presentes na alumina favorecem uma depopulação, suprimindo um pouco a luminescência do íon Eu<sup>3+</sup>.

Quando se comparam a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) dos sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> preparados pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini (**Tabela 5.6**), nota-se que a alumina preparada pelo método Pechini apresenta, de um modo geral, os maiores valores de  $\eta$  quando comparados com os métodos de combustão e cerâmico, numa mesma temperatura de calcinação.

Os valores do parâmetro  $R_{02}$  para os sistemas  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}$  (**Tabela 5.6**) são menores do aquele obtido para o complexo [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] [47, 51] ( $R_{02} = 0,0130$ ), indicando que no sistema  $Al_2O_3$ : $Eu^{3+}$  há uma menor contribuição da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  resultante da mistura dos J's [53].

A **Tabela 5.6** apresenta os valores do parâmetro  $\tau$  para os sistemas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>. Notase que os tempos de vida mais curtos que são observados nos compostos calcinados em temperaturas menos elevadas (400 e 700 °C), devido, provavelmente, ao forte acoplamento vibrônico provocado pelos grupos O-H que, nestas temperaturas, estão presentes na estrutura da alumina, conduzindo à supressão de luminescência pelo aumento das contribuições nãoradiativas (A<sub>nrad</sub>) **[51].** 

Pode ser observada a presença de dois decaimentos identificados por  $\tau_1$  e  $\tau_2$  (**Tabela 5.6**), um tempo mais curto (~0,5 ms) e outro mais longo (~1,7 ms), respectivamente. Este fato indica a presença de dois níveis emissores para as transições eletrônicas, o que era esperado, dada a diversidade de sítios presentes na alumina.

**Tabela 5.6**. Parâmetros de intensidade experimentais ( $\Omega_{\lambda}$ ), eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), tempo de vida ( $\tau$ ), Taxas não-radiativas ( $A_{nrad}$ ), radiativas ( $A_{rad}$ ) e total ( $A_{total}$ ) para os compostos obtidos pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados a 400, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Método de Preparação	Temperatura (°C)	$A_{rad}$ (s <sup>-1</sup> )	A <sub>nrad</sub> (s <sup>-1</sup> )	A <sub>total</sub> (s <sup>-1</sup> )	$Ω_2$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ (10 <sup>-20</sup> cm <sup>2</sup> )	R <sub>0-2</sub>	τ <sub>1</sub> (ms)	τ <sub>2</sub> (ms)	η (%)
Combustão	400	569	3544	4114	6,9	8,4	0,014	0,308	1,160	14
	700	756	11220	11980	9,9	10,9	0,017	0,088	1,639	6
	800	828	1936	2764	11,1	11,7	0,018	0,446	1,914	30
	900	859	1768	2627	11,7	11,9	0,019	0,477	1,877	33
	1000	855	2886	3741	11,7	11,7	0,018	0,319	1,651	23
	1100	1061	2327	3388	13,6	17,3	0,019	0,382	1,295	31
Cerâmico	900	855	1942	2798	11,8	11,5	0,017	0,458	1,629	31
	1000	899	1396	2295	12,3	12,7	0,018	0,587	1,700	39
Pechini	900	890	2056	3046	13,6	14,1	0,018	0,387	2,176	33
	1000	1026	1469	2495	14,8	13,4	0,019	0,489	2,219	41
#### 5.9 Diagrama de cromaticidade CIE

As cores do espectro visível podem ser reproduzidas a partir da combinação criteriosa de três componentes monocromáticos. A "Comission Internacionale l'Eclaraige" (CIE) adota um colorímetro padrão que representa os atributos de cor por meio de um diagrama tridimensional.

Os valores das coordenadas cartesianas do diagrama tridimensional são derivados dos estímulos espectrais  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e z ( $\lambda$ ) (Figura 5.17), gerados no olho humano devido à incidência de luz. A curva  $y(\lambda)$ , por exemplo, corresponde à resposta fotônica do olho humano a cor verde, além de compreender toda a região do espectro visível [52].



**Figura 5.17** Curvas das cores padrão CIE para  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda) e z(\lambda)$ .

As coordenadas x, y e z de cores CIE são definidas pelas seguintes relações

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{X}}{\mathbf{X} + \mathbf{Y} + \mathbf{Z}}$$
  $\mathbf{y} = \frac{\mathbf{Y}}{\mathbf{X} + \mathbf{Y} + \mathbf{Z}}$   $\mathbf{z} = \frac{\mathbf{Z}}{\mathbf{X} + \mathbf{Y} + \mathbf{Z}}$ 

onde X, Y e Z são calculados pelas integrações sobre as curvas de toda a região do espectro visível, representadas como

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \overline{x}(\lambda) \qquad Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \overline{y}(\lambda) \qquad Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \overline{z}(\lambda)$$

sendo que  $\phi(\lambda)$  corresponde á curva de emissão eletroluminescente.

Comumente apresentam-se apenas os valores das variáveis x e y (obtidas a partir dos espectros de emissão), pois a variável z pode ser determinada a partir destes valores. Assim, o diagrama de cromaticidade CIE pode ser representado como uma projeção bidimensional num plano xy (Figura 5.18). Para dispositivos "full color", as coordenadas CIE de cada material emissor monocromático (fósforos) devem localizar-se nos vértices do diagrama CIE, os quais correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul. Através da combinação destas três componentes, podem-se obter as demais cores do espectro visível.

A **Tabela 5.7** apresenta as coordenadas de cores CIE para o sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  obtido por meio dos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados em diferentes temperaturas (400, 700, 800, 900, 1000 e 1100 °C) e a **Figura 5.18** apresenta o diagrama de cromaticidade CIE para as respectivas coordenadas.

Observa-se que as coordenadas CIE dos compostos  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  localizam-se próximas ao vértice que corresponde à cor vermelha (**Figura 5.18**). Tal fato indica que a emissão vermelha do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  permite sua utilização como fósforo vermelho.



Figura 5.18. Diagrama de cromaticidade CIE com os pontos xy para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Método de Preparação	Temperatura (°C)	Х	у
Combustão	400	0,6374	0,3541
	700	0,6497	0,3451
	800	0,6484	0,3454
	900	0,6531	0,3450
	1000	0,6539	0,3444
	1100	0,6554	0,3428
Cerâmico	800	0,6518	0,3453
	900	0,6509	0,3454
	1000	0,6518	0,3453
	1100	0,6619	0,3333
Pechini	900	0,6556	0,3428
	1000	0,6554	0,3428
	1100	0,6548	0,3422

**Tabela 5.6** Coordenadas de cores para os compostos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtidos pelos três métodos.

### 5.10. Referências

- [1] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescence Materials"; Springer Verlag, Heidelberg (1994).
- [2] H.G. Friedman, G.R. Choppin, D.G. Feuerbacher, "J. Chem. Educ.", 41, 354 (1964).
- [3] E. Nyiama, "Complexos de dibenziolmetanatos de terras raras com ligantes R<sub>2</sub>S=O utilizados como emissores em dispositivos eletroluminescentes", dissertação de mestrado apresentado ao Instituto de Química – USP (2004).
- [4] J.C. Krupa, "Inorganic Chim. Acta", 139, 219 (1987).
- [5] J.-C.G. Bünzli, "Inorg. Chim. Acta", 139, 219 (1987).
- [6] J.-C.G. Bünzli, G.R. Choppin, "Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Pactice", Elsevier, Amsterdan, Cap 7 (1989).
- [7] C.A. Kodaira, "Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstatos e íons terras raras", tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química – USP (2003).
- [8] H.F. Brito, "Propriedades luminescentes dos elementos de bloco-f", Tese de livredocência apresentada ao Instituto de Química – USP (2000).
- [9] B.R. Judd, "Phys.Review", 127, 750 (1962).
- [10] G.S. Ofelt, "J. Chem. Phys.", 37, 511 (1962).
- [11] W.M. Faustino, O.L. Malta, G.F. de Sá, "J. Chem. Phys.", 122, 054109 (2005).
- [12] Q. Zeng, Z. Pei, Q. Su, S. Huang, "Phys. State Sol.", 212, 207 (1999).
- [13] J.M. Rey, J.R.G. Thorne, R.G. Denning, H. Bill, "J. Phys.: Condens. Matter", 17, 1861 (2005).
- [14] E.E.S. Teotônio, "Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas", tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química – USP (2004).
- [15] H.F. Brito, "Estudo espectroscópico de complexos de terras raras com a N,N,N',N'-Tetrametiluréia (TMU)", Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química – USP (1988).
- [16] M.C.F.C. Felinto, C.S. Tomiyama, H.F. Brito, E.E.S. Teotônio, O.L. Malta, "J. Solid State", 171, 189 (2003).
- [17] S.F. Mason, R.D. Peacock, B. Stewart, "Chem. Phys. Letters", 29, 149 (1974).

- [18] R.G. Burns, "Mineralogical Applications of Crystal Field Theory", 2<sup>nd</sup> Ed., Cambridge University Press (1993).
- [19] K.J. McCarthy, U. Arp, A. Baciero, B. Zurro, B.A. Karlin, "J. Appl. Phys.", 94 (2), 958 (2003).
- [20] M.G. Brik, N.M. Avram, C.N. Avram, "Solid State Comm.", 132, 831 (2004).
- [21] G. Chen, "Mater. Scie. Eng. B", 113, 106 (2004).
- [22] A.A. Kaplyanskiľ, A.B. Kulinkin, A.A. Kutsenko, S.P. Feofilov, R.I. Zakharchenya, T.N. Vasilevskaya, "Phys. Solid State", 40(8), 1310 (1998).
- [23] V.S. Kiiko, Yu.N. Makurin, A.A. Safronov, A.N.Enyashin, A.L. Ivanovskii, "Refract. Ind. Ceram.", 44 (2), 94 (2003).
- [24] O. Ozuna, G.A. Hirata, J. Mckittrick, "Appl. Phys. Letters", 84 (8), 1296 (2004).
- [25] G. Hirata, N. Perea, M. Tejeda, J.A. Gonzalez-Ortega, J. Mckittrick, "Optical Materials", 27, 1311 (2005).
- [26] R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L Bryja, I.S. Molchan, N.V. Gaponenko, "J. Alloys Comp." 341, 211 (2002).
- [27] É O 22 CLAU
- [28] P.K. Sharma, R. Nass, H. Schmidt, "Optical Materials", 10, 161 (1998).
- [29] Z.Q. Yu, C. Li, N. Zhang, "J. Lumin." 99, 29 (2002).
- [30] Q.Q. Shu, P.K. Hansma, "Thin Solid Films", 384, 76 (2001).
- [31] I.S. Molchan, N.V. Gaponenko, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, L. Bryja, G.E. Thompson, P. Skeldon, "J. Alloys Comp." 341, 251 (2002).
- [32] J. Mckittrick, L.E. Shea, C.F. Bakalski, E.J. Bosze, "Displays", 19, 169 (1999).
- [33] A. Pillonnet-Minardi, O. Marty, C. Bovier, C. Garapon, J. Mugnier, "Optical Materials", 16, 9 (2001).
- [34] N.V. Gaponenko, I.S. Molchan, G.E. Thompson, P. Skeldon, A. Pakes, R. Kudrawiec, L. Bryja, J. Misiewicz, "Sensors Actuators A", 99, 71 (2002).
- [35] T. Ishizaka, R. Nozaki, Y. Kurokawa, "J. Phys. Chem. Sol.", 63, 613 (2002).
- [36] N Rakov, F.E. Ramos, G. Hirata, M. Xiao, "Appl. Phys. Letters", 83 (2), 272 (2003).
- [37] O.A. Serra, S.A. Cicillini, R.R. Ishiki, "J. Alloys Comp.", 303, 316 (2000).
- [38] W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput, B. Dunn, "J. Eletrochem. Soc.", 143 (3), 879 (1996).
- [39] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang, "Optical Materials", 20, 13 (2002).
- [40] M.L. Pang, J. Lin, J. Fu, R.B. Xing, C.X. Luo, Y.C. Han, "Optical Materials", 23, 547 (2003).

- [41] O.L. Malta, L.D. Carlos, "Química Nova", 26(6), 889 (2003).
- [42] J.H. Fosberg, "Coord. Chem Rev.", 10, 195 (1973).
- [43] F.R.G. Silva, "Estudos dos processos de transferência de energia entre ligante e íon lantanídeo em compostos de coordenação", tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química Fundamental-UFPE (1999).
- [44] G.F. de Sá, O.L. Malta, C.M. Donegá, A.M. Simas, R.L. Longo, P.A. Santa-Cruz, E.F. Silva Jr., "Coord. Chem. Rev.", 196, 165 (2000).
- [45] H.F. Brito, O.L. Malta, J.F.S. Menezes, "J. Alloys Comp.", 303, 336 (2000).
- [46] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R.G. Silva, C.M. Donegá, S. Alves Jr., "Chem. Phys. Lett.", 282, 233 (1998).
- [47] E.E.S. Teotônio, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, O.L. Malta, A.C. Trindade, R. Najjar, W. Strek, "Inorg. Chim Acta", 357, 451 (2004).
- [48] C.A. Kodaira, H.F. Brito, M.C.F.C. Felinto, "J. Solid State Chem.", 171, 401 (2003).
- [49] C.A. Kodaira, H.F. Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, "J. Lumin.", 101, 11 (2003).
- [50] O.L. Malta, H.F. Brito, J.F.S. Menezes, F.R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F.S. Farias Jr., A.V.M. de Andrade, "J. Lumin.", 72, 255 (1997).

[51] M.C.F.C. Felinto, C.S. Tomiyama, H.F. Brito, E.E.S. Teotônio, O.L. Malta, "J. Solid State Chem.", **171**, 189 (2003).

[52] Y.A. Ono, "Eletrolumin. Displays", World Scientific: Singapore (1995).

# 6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

## 6.1 Conclusão

As amostras Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup> (TR<sup>3+</sup>=Eu, Gd) foram preparadas pelo método de combustão nos patamares de temperatura de 400, 700, 800, 900, 1000 e 1100, 1200, 1400 °C). Enquanto que as amostras preparadas pelo método cerâmico foram calcinadas a partir de 800 a 1400 °C, e aquelas preparadas pelo Pechini entre 900 a 1400 °C, devido a presença de carbono em temperaturas menores de calcinação.

Os difratogramas de raios X sugerem que as amostras calcinadas em patamares crescentes de temperatura apresentam-se inicialmente como sistemas amorfos, que com a elevação da temperatura de calcinação transformam-se na fase cúbica das aluminas ativadas ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Finalmente, forma-se a fase hexagonal de  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, altamente cristalino e termoestável. O tamanho dos cristalitos foi determinado pelo método de Scherrer a partir dos respectivos difratogramas.

Em geral, os espectros de absorção na região do IR das amostras  $Al_2O_3:Eu^{3+}$ apresentaram estiramentos relativos aos grupos tetraédricos  $AlO_4$  condensados e/ou isolados indicando a presença de fase  $\gamma$ -alumina. Foi também observada a existência de bandas desdobradas em regiões de menores números de onda, que são atribuídas às freqüências de estiramento de grupos octaédricos de  $AlO_6$  comuns à fase  $\alpha$ -alumina (coríndon).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) indicou que as partículas obtidas pelo método cerâmico apresentam menor tamanho e uma morfologia mais uniforme comparados com aquelas obtidas pelos métodos de combustão e Pechini.

Os espectros de emissão ( $\lambda_{exc.}$  = 320 nm) do sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Gd<sup>3+</sup> preparado pelos três métodos exibem duas bandas largas em torno de 368 e 770 nm procedentes de defeitos da matriz. O sistema não apresenta as bandas finas oriundas dos íons Cr<sup>3+</sup> (impurezas) observadas nos espectros da alumina não dopada, indicando que íon Gd<sup>3+</sup> suprime a luminescência dos íons cromo.

Os espectros de excitação das amostras  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> preparadas pelo método de combustão (400 -1400 °C), cerâmico (800 -1400 °C), Pechini (900 -1400 °C) apresentam uma banda larga na faixa espectral de 250 a 350 nm atribuída aos defeitos da matriz  $Al_2O_3$  e

possivelmente sobreposta à banda de transferência de carga ligante-metal (LMCT) do  $O \rightarrow Eu^{3+}$ . Observa-se também a presença de bandas estreitas, na faixa de 350 a 590 nm, atribuídas às transições intraconfiguracionais  ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{J}$ ,  ${}^{5}H_{J}$  e  ${}^{5}L_{J}$  oriundas do íon Eu<sup>3+</sup>.

Os espectros de emissão dos sistemas  $Al_2O_3:Eu^{3+}(1\%)$ , obtidos pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini e calcinados de 400 -1100 °C ( $\lambda_{exc.} = 394$  nm) apresentam bandas alargadas atribuídas às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  do íon  $Eu^{3+}$ , sugerindo a ocupação de diferentes sítios de simetria neste sistema evidenciado através do alargamento inomogêneo das bandas atribuídas às transições 4f-4f do íon terra rara. Neste caso, os níveis Stark sobrepõem-se alargando as bandas de emissão tornando impossível a identificação de um determinado sítio ocupado pelo íon terra rara. Portanto os espectros de emissão do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}(1\%)$  assemelham-se bastante aos materiais vítreos contendo íons európio trivalentes. O método de combustão é o único método dos três que permite obter exclusivamente a fase  $\gamma$ -  $Al_2O_3$ , a temperatura de 800 °C.

A presença da inomogeneidade das transições eletrônicas  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  para  $Al_{2}O_{3}:Eu^{3+}(1\%)$  calcinada de 400 a 1000 °C sugere que este sistema apresenta predominância da fase gama ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>), portanto esta característica torna, neste caso, o íon terra rara uma sonda espectroscópica em potencial para identificar as diferentes fases da alumina. A transição  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ , apresenta-se como a transição dominante nos espectros de emissão sugerindo que o íon Eu<sup>3+</sup> ocorre em simetria que não apresenta centro de inversão. Esta transição também se apresenta alargada devido a inomogeneidade das bandas indicando um ambiente químico com baixa cristalinidade em torno do íon terra rara.

A conversão da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fase metaestável) em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (fase estável - coríndon) promove alterações significativas nos espectros de emissão ( $\lambda_{exc.}$  = 394 nm). Os espectros de emissão da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> exibem bandas extremamente finas características de transições intraconfiguracionais f-f.

Quando são comparados os espectros de emissão da alumina preparada pelos três métodos (1100 °C), observa-se uma grande semelhança nos seus perfis indicando uma predominância da fase metaestável ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) principalmente para o método Pechini. No caso dos espectros de emissão das amostras calcinadas a 1200 °C, as bandas atribuídas às transições  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$  do íon Eu<sup>3+</sup> são um pouco mais alargadas para aquela preparada pelo método Pechini indicando, ainda a influência da fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conseqüentemente, as amostras preparadas pelos métodos de combustão e cerâmico têm maior contribuição da fase estável ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – coríndon) evidenciada pela presença de bandas extremamente finas

característica do íon Eu<sup>3+</sup>, que neste caso atua como uma sonda luminescente. A transição dominante presente nos espectros de emissão do sistema calcinado em temperaturas superiores a 1100 °C, é atribuída aos íons Cr<sup>3+</sup>.

Os espectros de emissão (~77 K) do sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  calcinado a 1400 °C exibe as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (J= 0-4) do íon Eu<sup>3+</sup>com bandas extremamente finas, características do íon európio que neste caso, atua como uma sonda luminescente, indicando a presença da fase  $\alpha$ - $Al_2O_3$  e que o íon európio encontra-se em uma ambiente químico com mais de um sítio de simetria. No caso das amostras calcinadas de 1100 a 1400 °C, nota-se a presença de um pico fino e de elevada intensidade (695 nm), que se apresenta como um dubleto, atribuídas as linhas R do íon  $Cr^{3+}$ . Deve-se ressaltar que a observação destas linhas pode servir como um argumento adicional da fase  $\alpha$ - $Al_2O_3$  das amostras de alumina.

A curva de decaimento luminescente apresentou um comportamento bi-exponencial evidenciando a existência de mais de um canal de depopulação para o nível emissor <sup>5</sup>D<sub>0</sub>, este fato indica a presença de diferentes sítios de simetria presentes na alumina.

O sistema  $Al_2O_3$ :Eu<sup>3+</sup> preparado pelo método de combustão e calcinado a 400 -1100 °C, apresenta um aumento nos valores do parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  a medida em que a temperatura de calcinação das amostras aumenta, sugerindo que a elevação da temperatura de calcinação promove uma elevação do caráter covalente da interação metal-doador nestes compostos.

Os maiores valores para as contribuições não-radiativas ( $A_{nrad}$ ) são encontrados para  $Al_2O_3:Eu^{3+}$ , preparado pelo método de combustão calcinado a 400 e 700 °C, devido a presença de íons OH nas aluminas ativadas. Os valores da eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ) dos sistemas  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  preparados pelos métodos de combustão, cerâmico e Pechini apresentam-se elevados comparados com demais sistemas vítreos.

Observa-se que as coordenadas CIE dos compostos  $Al_2O_3:Eu^{3+}$  localizam-se próximas ao vértice que corresponde à cor vermelha. Este fato sugere uma grande contribuição da cor vermelha para o sistema  $Al_2O_3:Eu^{3+}$ .

### **6.2 Perspectivas Futuras**

O interesse na obtenção de materiais luminescentes vem crescendo nos últimos anos. Em virtude do desenvolvimento tecnológico, a utilização de materiais constituídos por terras raras passou a ganhar novos usos, diversificando suas aplicações que incluem desde mostradores de TV, monitores de computadores, osciloscópios, telas de radar e mostradores até microscópios eletrônicos. Sabe-se que atualmente, o desenvolvimento destes materiais avança objetivando efeitos como investigação e otimização da topologia, morfologia das partículas, geração e propagação de luz e efeitos de degradação, entre outros. Por outro lado, a vasta aplicação das aluminas em processos catalíticos decorre de sua elevada área superficial (350 m<sup>2</sup>/g) sendo extensamente utilizadas como adsorventes, catalisadores ou como suportes catalíticos em diversos processos petroquímicos. Com base no exposto, segue algumas propostas para estudos futuros:

- a) Preparar compostos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TR<sup>3+</sup> contendo diferentes concentrações de dopantes, a fim de estudar seu efeito nas propriedades luminescentes e na estabilidade da fase γalumina;
- b) Utilizar variações nos métodos de combustão empregando, por exemplo, combustíveis como carbohidrazida, glicina ou hidrazina, bem como estudar a influência de diferentes fontes de aquecimento (exemplo, aquecimento por radiação microondas ou por infravermelho);
- c) Estudar algumas variáveis no método de Pechini, tais como a razão AC/EG, o tipo de sal precursor, o ácido quelante utilizado e sua concentração molar, a fonte de aquecimento e pH da solução precursora avaliando alterações no composto formado;
- d) Investigar a atividade catalítica destes materiais.