**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

TATIANA VERONEZE

**Desenvolvimento de metodologia para produção de nanopartículas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
(YAG) de tamanhos médios diferenciados.**

São Carlos
2011

TATIANA VERONEZE

Desenvolvimento de metodologia para a produção de nanopartículas de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) de tamanhos médios diferenciados.

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Antonio Carlos Hernandez

São Carlos
2011

NO VERSO DA FOLHA DE ROSTO VAI A FICHA CATALOGRÁFICA

*Aos meus pais,
Antonio Carlos e Adriana,
por todo amor e carinho*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Antonio Carlos Hernandez, pela oportunidade de fazer parte do grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC), pela confiança, orientação e ensinamentos.

Aos técnicos do grupo CCMC, Geraldo, Manoel, Cássio, Caraschi, por todo suporte técnico e bem estar que trazem ao grupo com seu bom humor, ao Marcelo pela ajuda com as dúvidas, e em especial, à Inês, pelo carinho e apoio durante o trabalho.

À secretária Érica, sempre gentil e prestativa, auxiliando onde necessário para o bem estar de todos.

Aos professores do grupo Física de Materiais da Universidade Federal de Goiás (UFG), Adolfo Franco Jr., Jesiel F. Carvalho, Lauro J. Q. Maia e Ricardo C. Santana, pelo acolhimento, carinho e preocupação com o meu bem estar no período de estadia em Goiânia, em especial ao prof. Lauro, pelos ensinamentos, conselhos e amizade.

Aos técnicos Rangel e Gustavo do Instituto de Química da UFG, pelas diversas medidas, e principalmente pela atenção.

Aos colegas e amigos da UFG, Zanine, Alexandre, Marcelo, Thiago, Martineli, Tércio, pela força e momentos de descontração na cantina, com os macaquinhos assaltando nossos lanches.

Ao prof. Marcelo e ao Tarek da Unesp Araraquara pela ajuda com as imagens de MEV.

Aos amigos do CCMC, Luisão, Micuim, Serginho, Jayminho, Dantas, Pará, Adrianne, Roger, Pedro, Alessandro, por ajudar nas discussões sobre o desenvolvimento do trabalho, pelo apoio nas horas difíceis, pelos momentos de descontração e amizade construída.

Aos que já partiram do grupo, mas que antes de partirem deixaram sua marca, colaborando com o trabalho e sábios conselhos, Seila, Waldir, Fábio, Bruno e Eduardo.

Às minhas amigas, eternas amigas republicanas, Mauri, Mau, Banana, Zé, Ciu, pela grande amizade e carinho durante todos esses anos e por muitos outros que virão.

Às minhas saudosas e queridas amigas cosmopolenses, Isa, Jaque, Paulette, Lígia, Helo, Naty, Ellen, Sá, Rô, Vir, Bruna, pelas grandes e tão esperadas risadas de reencontro.

Aos meus grandes amigos Viet, Leadrinho e Vitão, por simplesmente estarem sempre presentes, e a toda galera da rep Lado Podre, por todos esses grandes anos de amizade, alegrias, e descontração.

Ao meu namorado, Rodrigo, pelo apoio, carinho e amor.

Ao meu irmão, por ser mais que irmão de sangue, por ser amigo e companheiro.

Aos melhores pais do mundo, Adriana e Carlos, pelo amor, carinho, educação, por tudo que fazem e deixam de fazer por mim, não existem palavras que transcrevam todo amor, carinho e gratidão que sinto por vocês.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

Se, a princípio, a idéia não é absurda, então não há esperança para ela.

Albert Einstein

RESUMO

VERONEZE, T. (2011). **Desenvolvimento de metodologia para produção de nanopartículas de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) de tamanhos médios diferenciados**. 93p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados tem se destacado devido a necessidade de miniaturização de dispositivos e a procura por novos efeitos físicos e químicos capazes de gerar novas tecnologias. Um importante composto com aplicações principalmente em óptica é o YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) presente no sistema cerâmico alumina-ítria (Al_2O_3 - Y_2O_3). O YAG apresenta estrutura cristalina cúbica, expansão térmica isotrópica e não apresenta efeitos de birrefringência, o que possibilita a produção de cerâmica transparente para uso como material hospedeiro de íons terras-raras para o desenvolvimento de lasers de estado sólido. O ponto de partida em processamento cerâmico começa com o conhecimento das características físico-químicas do pó do composto. Em nosso trabalho, o objetivo foi o desenvolvimento de uma metodologia para a obtenção de nanopós de YAG de tamanhos médios diferenciados. Para isso foram realizados distintos processos químicos de síntese, e também, foram utilizados diferentes processos de separação, como a centrifugação e a sedimentação. Na produção das nanopartículas foram utilizados três métodos de síntese: Método de Pechini, Rota Glicerol e Método de Coprecipitação. No método de Pechini avaliou-se o efeito de diferentes valores de pH (1, 4, 7, 9 e 11) e procurou-se correlacionar com os tamanhos médios das nanopartículas. Após a obtenção do pó precursor foram realizadas medidas de decomposição térmica (DSC e TG), observando as principais transformações físico-químicas do material decorrentes dos diferentes métodos de síntese. A formação da fase cristalina do YAG foi determinada por difração de raios x e uma análise estrutural foi efetuada por espectroscopia de infravermelho. Medidas de área superficial específica (BET) foram usadas para avaliar o tamanho médio das partículas. Nanopós de YAG com diferentes intervalos de tamanhos foram produzidos, e o rendimento para cada intervalo de tamanho definido.

Palavras chaves: YAG, Método Pechini, Rota Glicerol, Método de Coprecipitação, Centrifugação, Sedimentação e nanopartículas.

ABSTRACT

VERONEZE, T. (2011). **Development of methodology for production of nanoparticles $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) with different average sizes.** 93p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Nanostructured materials has emerged because the intense interest for miniaturization of devices and crescent demand for new physical and chemical effects that can generate new technologies. An important compound with applications mainly in optics is the YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). It's present in the alumina-yttria ceramic system ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$). The YAG has a cubic crystalline structure, isotropic thermal expansion and it has no birefringence effects, which allows the production of transparent ceramics to use as host of solid-state lasers. The starting point in ceramic processing begins with the knowledge of the characteristics and physical and chemical properties of the powder. In our work, the goal was the development of a methodology for obtaining YAG nanopowders of different average sizes. To do this we performed distinct chemical synthesis, and we also used different separation processes such as centrifugation and sedimentation. For production of nanoparticles we used three synthesis methods: Pechini, glycerol route and coprecipitation. In the Pechini method we evaluated the effect of different pH values (1, 4, 7, 9 and 11) and tried to correlate with the average sizes of nanoparticles. After obtain the precursor powders we studied the decomposition thermal (DSC and TG) process, arising from the different synthesis methods. The crystalline phase of YAG was determined by x-ray diffraction and the structural analysis was carried out by infrared spectroscopy. Specific surface area measurements (BET) were used to evaluate the average particle size. YAG nanopowders with different average sizes were produced.

Key words: YAG, Pechini Method, Route Glycerol, Co-precipitation Method, centrifugation, sedimentation and nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema cerâmico Al_2O_3 - Y_2O_3	20
Figura 2 - Estrutura cúbica do tipo garnet para o composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	24
Figura 3 - Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechini.	30
Figura 4 - Fluxograma da síntese de YAG pelo método de Pechini	31
Figura 5 - Fluxograma da síntese de YAG pela rota Glicerol	33
Figura 6 - Fluxograma da síntese de YAG pelo método de co-precipitação	34
Figura 7 - Curva de TG dos pós precursores de YAG sintetizados a pH 1, 4, 7, 9 e 11.....	48
Figura 8 - Comparação da perda de massa em relação ao pH da solução.....	49
Figura 9 - Curvas de DSC dos pós precursores de YAG sintetizados a pH 1, 4, 7, 9 e 11	50
Figura 10 - Difratogramas de raios X da amostra obtida pelo Método de Pechini tratada a 800°C a diferentes valores de pH.....	52
Figura 11 - Difratogramas de raios X da amostra obtida pelo Método de Pechini tratada a 900°C a diferentes valores de pH.....	53
Figura 12 - Difratogramas de raios X da amostra obtida pelo Método de Pechini tratada a 1000°C a diferentes valores de pH.....	53
Figura 13 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH1 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas.	54
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH 4 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	55
Figura 15 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH 7 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	55
Figura 16 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH9 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas	56
Figura 17 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH 11 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas.....	56
Figura 18 - Picos deconvoluídos do espectro de infravermelho para a amostras sintetizada pelo método de Pechini em pH 7	59
Figura 19 - Imagens de MEV-FEG para o pó obtido pelo método de Pechini a diferentes pHs e tratados à 1000°C	61
Figura 20 - Curvas de TG e DSC da amostra de YAG sintetizada pelo método de glicerol	62
Figura 21 - Molécula de glicerol - ilustração alcoóis primários e secundários.....	63
Figura 22 - Desidratação do glicerol	63

Figura 23 - Produtos obtidos a partir da oxidação do glicerol.....	64
Figura 24 - Difractogramas de raios X da amostra sintetizada pelo método de glicerol.....	65
Figura 26 - Espectro na região do infravermelho da amostra obtida pela rota glicerol.....	66
Figura 27 - Imagem de MEV-FEG para o pó obtido pelo método de glicerol	68
Figura 28 - Curvas de TG e DSC da amostra de YAG sintetizada pelo método de coprecipitação	69
Figura 29 - Difractogramas de raios X das amostras obtidas pelo método de co-precipitação.	70
Figura 30 - Espectro na região do infravermelho da amostra obtida pelo método de coprecipitação.	71
Figura 31 - Imagem de MEV-FEG para o pó obtido pelo método de coprecipitação.	73

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de obtenção em relação ao tamanho médio de partículas obtidas.....	26
Tabela 2 - Relação dos reagentes usados para a preparação dos pós.....	29
Tabela 3 - Regiões Espectrais do Infravermelho.....	37
Tabela 4 - Viscosidade dos solventes utilizados na primeira tentativa de centrifugação	40
Tabela 5 - Metodologia empregada na primeira centrifugação dos pós de YAG	41
Tabela 6 - Metodologia empregada na segunda centrifugação dos pós de YAG	41
Tabela 7 - Metodologia empregada na terceira centrifugação dos pós de YAG	42
Tabela 8 - Metodologia empregada no processo de sedimentação dos pós de YAG.....	43
Tabela 9 - Característica visual dos pós obtidos pelo método de Pechini.....	47
Tabela 10 - Vibrações e unidades estruturais obtidos na espectroscopia de infravermelho ..	58
Tabela 11 - Área dos picos da região entre 380 a 1100cm ⁻¹ para as amostras tratadas a 800 e 1000°C das amostras sintetizada pelo Método de Pechini.	59
Tabela 12 - Área superficial e d _{BET} (nm) para as amostras de YAG tratadas a 1000°C.....	60
Tabela 13 - Relação do tamanho dos cristalitos com a temperatura de tratamento térmico.	65
Tabela 14 - Vibrações e unidades estruturais obtidos na espectroscopia de infravermelho ..	67
Tabela 15 - Área dos picos da região entre 400 a 900cm ⁻¹ para as amostras tratadas a 800, 900, 1000°C da amostra sintetizada pela rota Glicerol.	67
Tabela 16 - Área superficial e d _{BET} (nm) para amostra de YAG tratada a 1000°C.....	68
Tabela 17 - Vibrações e unidades estruturais obtidos na espectroscopia de infravermelho ..	72
Tabela 18 - Área dos picos da região entre 400 a 900cm ⁻¹ para as amostras tratadas a 800, 900, 1000°C da amostra sintetizada pelo método de Coprecipitação.	72
Tabela 19 - Determinação do tamanho de partícula obtido pelo Método de Coprecipitação	73
Tabela 20 - Tamanho de partículas obtidos após a primeira tentativa de separação pelo processo de centrifugação utilizando como solvente isopropanol.	74
Tabela 21 - Tamanho de partículas obtidos após a primeira tentativa de separação pelo processo de centrifugação utilizando como solvente etilenoglicol.....	74
Tabela 22 - Tamanho de partículas obtidos após a primeira tentativa de separação pelo processo de centrifugação utilizando como solvente glicerol.....	75
Tabela 23 - Tamanho de partículas obtidos após a segunda tentativa de separação pelo processo de centrifugação.....	75
Tabela 24 - Tamanho de partículas obtidos após a segunda tentativa de separação pelo processo de centrifugação.....	76
Tabela 25 - Tamanho de partículas obtidos pelo processo de sedimentação dos pós de YAG	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivos	14
1.2 Apresentação da dissertação	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Materiais Cerâmicos Nanoestruturados	19
2.2 O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	20
2.3 O composto ítrio alumínio garnet (YAG)	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Preparação do pó precursor de YAG	29
3.1.1 Método Pechini	29
3.1.2 Método Glicerol	31
3.1.3 Método de co-precipitação	33
3.2 Caracterização dos pós precursores	34
3.2.1 Análise Térmica	34
3.2.2 Difratometria de raios X	35
3.2.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho	37
3.2.4 Medidas de área superficial	38
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)	39
3.3 Métodos de separação	39
3.3.1 Centrifugação	40
3.3.2 Sedimentação	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1 Partículas de YAG obtidas a partir do Método de Pechini	47
4.2 Partículas de YAG obtidas a partir do Método de Glicerol	62
4.3 Partículas de YAG obtidas a partir do Método de co-precipitação	69
4.4 Separação de partículas pelo processo de centrifugação	73
4.6 Separação de partículas pelo processo de sedimentação	76
5 CONCLUSÕES	79
REFERÊNCIAS	83

1 INTRODUÇÃO

Os materiais conhecidos como cerâmicas avançadas são uma classe de materiais de alto desempenho com grande potencial no cenário econômico devido as suas propriedades físico-químicas diferenciadas. Comparados às cerâmicas tradicionais, feitas principalmente a base de silicatos, as cerâmicas avançadas são compostas por materiais óxidos, hidróxidos, carbonetos, carbonatos, nitratos, entre outros. Esses materiais possuem propriedades como resistência a corrosão, ao calor, ao desgaste, bem como propriedades ópticas e elétricas, permitindo sua aplicação em componentes eletrônicos, dispositivos ópticos e em materiais de engenharia^(1,2).

Dentro da classe de cerâmicas avançadas, uma nova área de pesquisa se destaca: a síntese de materiais nanoestruturados. Materiais nanoestruturados são comumente definidos como sólidos com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica⁽³⁾. Cain et al definiram a “nanoescala” como dimensões inferiores a 100nm, e a “microescala” situada entre 100nm e 100 μ m⁽⁴⁾.

A motivação inicial no desenvolvimento de materiais em escala nanométrica consistia na possibilidade de redução do tamanho dos dispositivos tecnológicos, aumentando assim sua compactação e a sua capacidade de processamento de informações⁽³⁾⁽⁵⁾. A busca pela miniaturização pode ser exemplificada quando comparamos os computadores que hoje cabem na palma da mão com o ENIAC (Electronic Numerical Integrator Analyzer and Computer), criado em 1945 e composto por 17.468 válvulas, processando apenas 5.000 adições, 357 multiplicações e 38 divisões por segundo, bem menos do que uma calculadora de bolso atual, das mais simples⁽⁶⁾.

No entanto, mais que a busca pelo simples benefício da redução do tamanho dos materiais, o que realmente desperta e motiva o desenvolvimento de objetos e dispositivos nanométricos é o fato de que novas e desconhecidas propriedades físicas e químicas são observadas nessa nova escala, podendo gerar novas tecnologias⁽³⁾⁽⁷⁾. Dessa maneira, a pesquisa e o desenvolvimento em nanotecnologia em materiais cerâmicos deverão conduzir a materiais e aplicações inovadoras⁽⁸⁾.

Entre as diversas vantagens das cerâmicas nanoestruturadas, pode ser citada a facilidade de acomodação das partículas no compacto, o que leva à eliminação de poros, e desta forma a cerâmica poderá apresentar transparência próxima à do monocristal⁽⁹⁾,

propriedade requerida para aplicações ópticas e eletro-ópticas.

Um material de destaque no campo de aplicação óptica é o composto YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), presente no sistema cerâmico alumina e ítria ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$). O YAG possui estrutura cúbica⁽¹⁰⁾, e como consequência, apresenta características como isotropia térmica e óptica⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, não apresentando efeitos de birrefringência⁽¹²⁾. Essas propriedades são requeridas em materiais hospedeiros usados em lasers de estado sólido⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾, fósforos em tubos de raios catódicos⁽¹⁵⁾ e dispositivos de visualização⁽¹⁶⁾.

Assim como a maioria das cerâmicas avançadas, o YAG também é obtido a partir de pós. Desta forma, para se obter cerâmicas nanoestruturadas, é necessária a utilização de pós nanoparticulados, chamados de nanopós, que são pós compostos por nanopartículas⁽⁸⁾. Entre os vários problemas em aberto associados aos nanopós, a influência do tamanho das nanopartículas de compostos óxidos nas propriedades ópticas, como luminescência, é um desses. Entretanto, para tal estudo, é necessária a obtenção de nanopartículas de tamanhos diferenciados e separadas em intervalos de tamanho médio (área superficial). O atual estudo foi feito com o intuito de obter diferentes tamanhos de partículas, sejam por diferentes rotas químicas e/ou diferentes processos de separação, como centrifugação e sedimentação, com o objetivo de contribuir para a definição de uma metodologia de produção de nanopós.

1.1 Objetivos

O presente estudo teve como objetivo a obtenção de nanopartículas de YAG com tamanhos médios diferenciados. Para isso foram usados diferentes processos químicos, como o método de Pechini, a rota glicerol e o método de co-precipitação, e, além disso, foram utilizados diferentes processos de separação, centrifugação e sedimentação, com o intuito de se estabelecer intervalos de tamanho médio de partículas.

1.2 Apresentação da dissertação

A dissertação está dividida basicamente em 5 capítulos: 1º, Introdução. 2º, Revisão Bibliográfica. 3º, Materiais e Métodos. 4º, Resultados e Discussões. 5º, Conclusões. No

primeiro capítulo apresentamos uma breve introdução do trabalho. Na revisão bibliográfica foi realizada uma pesquisa sobre materiais nanoestruturados, em especial o YAG, composto presente no sistema cerâmico alumina-ítria ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$). No terceiro capítulo é apresentado os principais métodos utilizados no preparo, separação e caracterização das amostras sintetizadas. No quarto capítulo é abordado os principais resultados, assim como sua discussão. O quinto e último capítulo traz as conclusões e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais Cerâmicos Nanoestruturados

O estudo de técnicas de obtenção e de caracterização de materiais cerâmicos nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e de desenvolvimento tecnológico, motivado pelas possibilidades de melhoria de diversas propriedades, mecânicas, ópticas, magnéticas e eletrônicas, que estes materiais podem apresentar em comparação aos materiais microestruturados⁽¹⁷⁻²²⁾.

As cerâmicas são produzidas a partir de pós que são tradicionalmente conformados e sinterizados para se obter a peça cerâmica final. Entretanto, em algumas aplicações particulados cerâmicos são importantes, como em catálise, em que pós nanoparticulados apresentam a vantagem de maior área superficial específica⁽²³⁾.

O grau de homogeneidade dos precursores cerâmicos está relacionado com o tamanho e a distribuição das partículas existentes nesse material. Quando falamos que um material nanoestruturado possui elevado grau de homogeneidade, estamos dizendo que o material precursor é formado por partículas cujas dimensões e distâncias médias são da ordem de alguns nanômetros. O grau de homogeneidade dos precursores está intimamente ligado com o mecanismo e a temperatura de calcinação para formação do material, influenciando no tipo e na quantidade de compostos intermediários⁽²⁴⁾.

Existem muitos métodos para a obtenção de nanopós cerâmicos. No entanto, a reprodutibilidade de suas características químicas e físicas é motivo de muitos estudos, devido à dificuldade de ser alcançada. Além disto, muitos dos métodos de obtenção destes pós nanoparticulados resultam em produtos de custo elevado. Outro problema existente ocorre após o processamento dos pós. Existem duas etapas que são críticas para a formação do estado de aglomeração da nanopartículas nos pós: a secagem e a etapa de tratamento térmico. Na secagem acontece a extração da fase líquida absorvida nas superfícies e entre as nanopartículas da amostra resultando na formação de agregados das nanopartículas. A etapa de tratamento térmico, que visa à extração da fase líquida adsorvida nas superfícies das nanopartículas e a decomposição de compostos orgânicos (incorporados ou não na estrutura do material), por ser um processo termicamente ativado, promove a coalescência entre as nanopartículas, resultando em sua agregação. A agregação das nanopartículas

conduz à diminuição da área superficial específica do pó, e assim, afeta as propriedades associadas a esta característica⁽²⁶⁻³¹⁾.

2.2 O sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Muitos dos compostos que são formados dentro do sistema binário alumina (Al_2O_3) e itria (Y_2O_3) têm assumido um valor econômico nos anos recentes, devido as suas aplicações em componentes ópticos e eletrônicos.

Em adição aos dois compostos terminais do sistema cerâmico $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ são conhecidos outros quatro compostos intermediários. Esses compostos estão apresentados no diagrama de fases formulado por Noguchi e Mizuno⁽³²⁾, na Figura 1.

Figura 1 - Diagrama de fases do sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ desenvolvido por Noguchi e Mizuno⁽³²⁾

Os compostos identificados no diagrama e suas respectivas estruturas cristalinas são: ítrio alumínio garnet ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAG), com forma cúbica do tipo garnet⁽¹⁰⁾, ítrio alumínio monoclinico ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, YAM), com estrutura monoclinica⁽³³⁾, e o composto YAlO_3 , que apresenta duas estruturas cristalinas distintas, o ítrio alumínio perovskita (YAlO_3 , YAP), que apresenta forma ortorrômbica com estrutura perovskita distorcida⁽³⁵⁾ e o YAH, com estrutura hexagonal⁽³⁶⁾.

Cockayne⁽³⁷⁾ sugeriu uma nova terminologia aplicada ao sistema, baseando-se nas razões moleculares em conjunto com as abreviações de Y para ítria e A para alumina, como usada por ceramistas em outros sistemas óxidos, como por exemplo, o sistema cálcia-alumina (C-A). Sendo assim, o composto YAG se torna Y_3A_5 (de $3\text{Y}_2\text{O}_3:5\text{Al}_2\text{O}_3$), o YAP torna-se YA ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$) e o YAM, Y_2A ($2\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3$). O problema gerado por essa nomenclatura é a não distinção entre os compostos YAP e YAH, que apresentam mesma fórmula química.

Existem poucas dúvidas sobre a existência, estabilidade, estrutura e composição dos componentes terminais do sistema, Al_2O_3 e Y_2O_3 , exceto para refinamento de suas temperaturas de fusão, que são relatadas ao longo do tempo devido à dificuldade de se realizar experimentos precisos em tão altas temperaturas sobre condições oxidantes. Ambos compostos são estáveis a partir de seus pontos de fusão (Al_2O_3 , 2050°C e Y_2O_3 , 2400°C) até a temperatura ambiente, e ambos têm sido produzidos como monocristais a partir de seus próprios fundidos; monocristais de alumina têm sido crescidos pelo método de Verneuil⁽³⁸⁾ e Czochralski⁽³⁹⁾ e a ítria pelo método de fusão a laser⁽⁴⁰⁾

O desenvolvimento do diagrama de fases ilustrando a existência dos compostos intermediários teve como maior enigma a existência e estabilidade do composto YAlO_3 . Um dos primeiros diagramas de fases conhecido foi estabelecido por Schneider *et al*⁽⁴¹⁾, que ilustrou a presença do YAG e YAM no intervalo de temperaturas de 1000-1800°C, e indicou a presença do composto YAlO_3 em temperaturas acima de 1800°C. Os pesquisadores Olds e Otto⁽⁴²⁾ e Warshaw e Ray⁽³³⁴⁾ não estavam convencidos que o YAlO_3 era uma fase estável, e não o incluíram em seus diagramas. Em trabalho posterior, Toporov *et al*⁽⁴³⁾ sugeriu que o YAlO_3 tinha uma estabilidade muito limitada, sendo formado periteticamente a partir da fase $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ mais líquido em 1875°C, e se decompunha formando $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ e $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a 1835°C. A primeira sugestão que o YAlO_3 era uma fase de fusão congruente foi dada por Mizuno e Noguchi⁽³²⁾, que estabeleceram seu ponto de fusão em 1875°C e reafirmando a

decomposição estabelecida por Toropov *et al*⁽⁴³⁾. A ocorrência do YAlO_3 como fase estável de fusão congruente foi finalmente estabelecida pelo crescimento de monocristais a partir do cristal fundido, produzido pela primeira vez por Class⁽⁴³⁾ e depois por diversos outros grupos de pesquisadores pela técnica de Czochralski, confirmando sua existência e estabilidade suficiente para ser acrescentado no diagrama de fases do sistema. Abell *et al*⁽³³⁾ realizaram um estudo sobre cristais de YAlO_3 recozidos em temperaturas acima de 1300°C . Eles perceberam uma lenta decomposição da superfície em duas fases, uma sendo identificada como YAG, e a outra permanecendo sem identificação, mas com a evidência positiva de não ser uma fase conhecida do sistema pseudo-binário. Deduziram que a essa decomposição estava associada a perda de um ou mais constituintes. A perda de oxigênio parecia um mecanismo óbvio do processo de decomposição, mas a o processo de decomposição mostrou-se não afetado pelo vácuo ou uma atmosfera redutora, mostrando assim que o uso de diferentes atmosferas era menos importante do que o inicialmente suposto.

Em contraste com o YAlO_3 , o composto $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ sempre esteve presente nos diagramas de fases publicados do sistema cerâmico $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Muitos estudos estão em acordo que a fase se torna instável em temperaturas inferiores a 1000°C , e funde em temperaturas dentro do intervalo de 2020 a 2050°C . Um menor valor de fusão foi notado por Cockayne e Plant⁽⁴⁴⁵⁾ em estudos de crescimento de cristais relatado por Abell *et al*⁽³³⁾. Cockayne e Plant⁽⁴⁵⁾ também mostraram que o monocristal transparente trincava ao ser resfriado à 1000°C . A natureza desta mudança de fase destrutiva do $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ permanece sendo um mistério dentro do sistema cerâmico. Toropov *et al*⁽⁴³⁾ sugeriu que sua causa era a transformação polimórfica, enquanto outros⁽⁴²⁾ sugeriram sua decomposição em $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ e alumina. Abell *et al*⁽³³⁾ também reportou similar decomposição na superfície acima de 1400°C ao observado para YAlO_3 .

O composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ foi identificado como uma fase estável e incluído em todas as versões do diagrama de fases. Seu primeiro monocristal foi obtido por Yoder e Keith⁽¹⁰⁾ através do processo de Verneuil, e seu ponto de fusão foi estimado em $2110 \pm 70^\circ\text{C}$. Diferentes grupos estudaram o composto através do crescimento de seu monocristal pela técnica de Czochralski e um novo valor da temperatura de fusão foi estabelecido, 1970°C . Monocristais, amostras fundidas ou sinterizadas permanecem estáveis durante o resfriamento até a temperatura ambiente⁽³³⁾, sendo, portanto, o composto mais estável dentro do sistema cerâmico ítria-alumina. Também tem sido o composto mais estudado. Nos

últimos 30 anos dezenas de artigos têm sido publicados sobre o crescimento e caracterização de monocristais de YAG dopados com terras raras para aplicações em laser. O Nd:YAG é, certamente, um dos mais populares cristais para lasers do estado sólido⁽⁴⁶⁾.

2.3 O composto ítrio alumínio garnet (YAG)

Dentre todos os compostos presentes no sistema cerâmico $Y_2O_3 - Al_2O_3$, o YAG tem chamado a atenção devido suas propriedades ópticas, elétricas e mecânicas.

Sua grande aplicabilidade na óptica é como material hospedeiro em lasers de estado sólido. O material hospedeiro deve ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, para suportar as condições extremas de sistemas lasers práticos. Propriedades desejáveis incluem dureza, inércia química, ausência de stress interno e de variação de índice de refração, simetria nos sítios de rede que possam aceitar os íons dopantes, etc⁽⁴⁹⁾. Nesse sentido, o YAG tem se mostrado um excelente material.

O YAG possui estrutura cúbica do tipo garnet (Figura 2) e como consequência, apresenta características tais como isotropia térmica e óptica⁽¹¹⁾⁽¹²⁾; não apresentando efeitos de birrefringência⁽¹²⁾.

Figura 2 - Estrutura cúbica do tipo garnet para o composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ⁽⁵⁰⁾.

Outra propriedade atrativa do YAG é sua resistência à fluência a alta temperatura. Um estudo realizado por Parthasarathy et al⁽²⁾ mostrou que a taxa de fluência do YAG policristalino à 1400°C é três vezes mais lenta do que a da alumina, por este motivo o YAG vem sendo utilizado como material de engenharia a altas temperaturas.

Essas características, juntamente com o fato dos sítios de sua estrutura poderem ser parcialmente dopados ou completamente substituídos com íons trivalentes, são essenciais na aplicação do material como hospedeiro em lasers de estado sólido, como exemplo temos o laser de YAG dopado com Nd^{3+} ou Cr^{3+} ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.

Sua produção inicial era somente feita por métodos de crescimento de cristais, como os métodos de Czochralski e de Vernuil⁽¹⁰⁾, porém os cristais obtidos apresentam altos custos e a produção de cristais maiores é muito difícil⁽⁵¹⁾. Nos anos recentes, muito tem sido feito a fim de produzir cerâmicas policristalinas de YAG, isso por apresentarem várias vantagens em relação aos métodos de crescimento de cristais, entre elas, menor custo, fácil manufatura, produção em massa e possibilidade de fazer tamanhos maiores de amostras⁽⁵¹⁾.

O método de reação do estado sólido tem sido amplamente utilizado desde os anos 80⁽⁵²⁾. Através desse método o YAG é convencionalmente obtido pela mistura dos óxidos de ítrio e alumínio, porém o processo requer temperaturas superiores a 1600°C a fim de evitar a presença de fases intermediárias, como o YAP, YAM, YAH ou Al₂O₃, em coexistência⁽⁵³⁾. Por demandar temperaturas elevadas, o processo inevitavelmente leva ao coalescimento das partículas e, conseqüentemente, a uma menor sinterabilidade do material⁽⁵⁴⁾. Com esse processo, Guo e Sakurai⁽⁵²⁾ obtiveram partículas com tamanhos superiores a um micrometro à uma temperatura de 1150°C.

Com a finalidade de obter partículas de YAG em temperaturas menores, diferentes rotas químicas têm sido desenvolvidas utilizando soluções de sais de ítrio e alumínio. Gowda e colaboradores utilizaram um processo de sol-gel para produzir um gel de óxido de alumínio contendo gel transparente de Y₂O₃⁽⁵⁵⁾. Após tratamento térmico a 810°C eles obtiveram a fase de YAG sem a presença de fases intermediárias. No trabalho apresentado por eles não foi relatado o tamanho das partículas. Komat *et al*⁽⁵⁶⁾ desenvolveram uma técnica de aprisionamento em gel para obter a fase pura de YAG, obtendo partículas de 100nm após tratamento térmico a 1000°C. Em seus experimentos eles utilizaram hexametileno tetramina como agente precipitante. Inoue e colaboradores⁽⁵⁷⁾ sintetizaram o YAG pelo método glicotermal, utilizando uma mistura estequiométrica de isopropóxido de alumínio e acetato de ítrio em 1,4-butanodiol a 300°C, obtendo fase cristalina de YAG a 1000°C e tamanho de partículas de 30nm. Através do método de coprecipitação, em que uma solução aquosa de amônia é adicionada à solução dos nitratos de ítrio e alumínio, Su e colaboradores⁽⁵⁸⁾ obtiveram partículas de YAG de 70nm a 900°C e de 90nm à 1000°C e, enquanto que Tong, Lu e Guo⁽⁵⁹⁾ trocaram o agente precipitante por etanol/água e à 1000°C conseguiram partículas de 30nm. Pan Lin e co-autores⁽⁶⁰⁾ desenvolveram o método de coprecipitação modificado, adicionando a solução de nitratos de ítrio e alumínio em uma solução de carbonato de hidrogênio e amônio, obtendo partículas de 30nm a 1000°C. Por outro método, a rota glicerol, Pillai *et al*⁽¹²⁾, através da adição de volume variado de glicerol em solução de nitrato de ítrio e alumínio obtiveram partículas que variaram de 75nm, para menor volume de glicerol adicionado, e 130nm, para maior volume, à 1000°C. Os métodos de obtenção e tamanhos de partículas descritos acima estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Métodos de obtenção em relação ao tamanho médio de partículas obtidas.

Método de síntese	Temperatura/tempo tratamento para obtenção da fase YAG	Tamanho médio das partículas (nm)	Referência
Estado-sólido	1150°C/2h	>1000	53
Sol-gel	810°C/ -	-	56
Aprisionamento em gel	1000°C/10h	100	57
Glicotermal	1000°C/ -	30	58
Coprecipitação	1000°C/2h	90	59
Coprecipitação	1000°C/2h	30	60
Coprecipitação modificado	1000°C/2h	30	61
Rota Glicerol	1000°C/ -	75-130	12

Apesar da grande quantidade de artigos sobre síntese de YAG, não são todos os relatos que trazem o tamanho médio de partícula obtido pelo método utilizado ou o tempo de tratamento térmico para obtenção da fase cristalina YAG, apresentando somente os resultados de caracterização em relação à obtenção do composto. Também não encontramos uma metodologia que pudesse ser usada para obter nanopartículas de tamanhos diferenciados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação do pó precursor de YAG

Para as sínteses do pó precursor de YAG foram empregados os compostos químicos listados na Tabela 2.

Tabela 2 - Relação dos reagentes usados para a preparação dos pós

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Nitrato de alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,9	Dinâmica
Nitrato de ítrio	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Alfa Aesar
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,9	Synth
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99,5	Synth
Hidróxido de amônia	NH_4OH	99	Qhemis
Glicerol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	P.A.	Synth
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	P.A.	Synth

Os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Mettler-Toledo AG285) na proporção estequiométrica para obtenção do composto $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

3.1.1 Método Pechini

O método de Pechini⁽⁶¹⁾, também conhecido como método do precursor polimérico, baseia-se na formação de um polímero em que estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. O método consiste na formação de um quelato entre o ácido cítrico e o cátion metálico. Após a adição de etilenoglicol, ocorre uma reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um poliálcool formando um poliéster. A reação está representada na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechini⁽⁶²⁾

Nesse processo, o ácido cítrico é o agente quelante e o etilenoglicol é o agente polimerizante, sendo possível obter uma resina polimérica precursora com cadeias ramificadas na qual os cátions são uniformemente distribuídos. A partir da queima desta resina é possível obter pós nanométricos com a fase desejada em temperaturas relativamente baixas.

Para a síntese do YAG foram preparadas inicialmente soluções de nitrato de alumínio e nitrato de ítrio. Em dois béqueres separados foram dissolvidos em água deionizada o nitrato de alumínio e o nitrato de ítrio até completa dissolução. Ambas as soluções foram adicionadas em solução de ácido cítrico na razão molar ácido:metal de 3:1. As soluções de nitrato de ítrio e nitrato de alumínio foram adicionadas na solução de citrato de acordo com a razão molar Y:Al de 3:5. A solução foi mantida sob agitação constante, e então separada em cinco béqueres. Em cada béquer adicionou-se hidróxido de amônia a fim de obter os diferentes valores de pH: 1, 4, 7, 9 e 11. A próxima etapa foi adicionar o etilenoglicol, na razão molar ácido cítrico:etilenoglicol de 3:2, a temperatura de 80°C, deixando agitar por uma hora cada. As soluções obtidas foram colocadas no forno, a 300°C/2horas e razão de aquecimento de 10°C/min, de modo a quebrar as cadeias poliméricas e obter o pó precursor. A Figura 4 apresenta o fluxograma do processo de produção do YAG via método de Pechini.

Figura 4 - Fluxograma da síntese de YAG pelo método de Pechini

Os pó precursores amorfos obtidos em pH 1, 4, 7, 9 e 11 serão chamadas respectivamente por PA1, PA4, PA7, PA9 e PA11. Os pós-precursores foram tratados termicamente a temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C por duas horas a uma taxa de 10°C/min para obtenção da fase cristalina.

3.1.2 Método Glicerol

A síntese realizada pela rota glicerol foi desenvolvida por R. V. Kamat et al⁽⁶³⁾. É uma rota muito simples e rápida, sendo possível obter pó precursor de fase única. K. T. Pillai et al⁽¹²⁾ sintetizaram o YAG via essa rota e obtiveram durante o processo um precipitado branco como resultado da precipitação dos metais na forma de hidróxidos. Nesse processo, segundo Pillai e colaboradores, o glicerol reage liberando água e dióxido de carbono, de acordo com as reações químicas:

A reação global pode ser escrita como:

onde M pode ser o ítrio ou o alumínio.

Na realidade a reação tende a ser mais complicada. O glicerol pode ser oxidado formando aldeídos e/ou ácido carboxílicos, que por sua vez forma complexos com os íons metálicos, impedindo assim a precipitação do alumínio em baixos pH. A alta viscosidade do glicerol também possui a função de prevenir a segregação do ítrio e do alumínio durante a precipitação.

Na síntese do YAG foram preparadas soluções de nitrato de ítrio e nitrato de alumínio. O nitrato de ítrio foi dissolvido em água deionizada, e o mesmo foi feito com o nitrato de alumínio. As soluções foram misturadas na razão molar Y:Al de 3:5, sendo agitadas constantemente. Em seguida adicionamos 13ml de glicerol, mantendo sob agitação e aquecimento a 80°C por 30 minutos. A solução obtida foi colocada no forno durante duas horas a 300°C e razão de aquecimento de 10°C/min, de modo a obter o pó precursor. A Figura 5 apresenta o fluxograma da síntese.

Figura 5 - Fluxograma da síntese de YAG pela rota Glicerol

Os pós-precursores foram tratados termicamente a temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C por duas horas a uma taxa de 10°C/min para obtenção da fase cristalina.

A síntese foi preparada em triplicata, sendo que para a análise da área superficial usamos somente uma das amostras.

3.1.3 Método de co-precipitação

O método de co-precipitação⁽⁶⁴⁾ usado na produção de YAG consiste na precipitação de hidróxidos de ítrio e alumínio a partir de uma solução das misturas de seus nitratos na razão desejada.

Seu preparo consistiu em adicionar às soluções já preparadas de nitrato de ítrio e nitrato de alumínio a solução de NH_4OH . O nitrato de ítrio foi dissolvido em água deionizada assim como o nitrato de alumínio. As soluções foram misturadas na razão molar Y:Al de 3:5, sendo agitadas constantemente. Preparou-se também uma solução 5M de hidróxido de amônia. A solução de hidróxido de amônia foi vagarosamente adicionada à solução de nitrato com o auxílio de uma bureta, formando um precipitado branco gelatinoso. O precipitado obtido foi lavado com água destilada e etanol com a finalidade de eliminar o NH_4OH . A representação da síntese pelo método de co-precipitação é ilustrada na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma da síntese de YAG pelo método de co-precipitação

O precipitado foi seco a 100°C por 2 horas e taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min. A amostra obtida foi tratada termicamente a 950, 1000 e 1050°C, a fim de obter a fase cristalina desejada e acompanhar o desenvolvimento da fase. As temperaturas de tratamento utilizadas nesse método foram diferentes uma vez que esses valores se aproximam dos valores encontrados na literatura. A síntese foi preparada em triplicata, sendo que para a análise da área superficial usamos somente uma das amostras.

3. 2 Caracterização dos pós precursores

3.2.1 Análise Térmica

Análise térmica é o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura⁽⁶⁵⁾. Duas técnicas de análise térmicas foram empregadas neste trabalho e constituíram o principal meio de avaliação do comportamento térmico das amostras sintetizadas: a

termogravimetria (TG) e a calorimetria diferencial de varredura (DSC).

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada, sendo possível observar as principais perdas de massa durante a decomposição do pó precursor. É muitas vezes associada a outro tipo de técnica como, por exemplo, a técnica de DTA ou a de DSC.

A análise térmica diferencial consiste na medida da diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência que seja termicamente inerte, enquanto ambos são sujeitos a um regime controlado de temperatura⁽⁶⁶⁾. A calorimetria diferencial de varredura baseia-se em medir o fluxo de calor que a amostra absorve ou emite em função do tempo ou da temperatura⁽⁶⁷⁾. Ambos os métodos são eficientes na observação de transições de fase ou reações químicas que envolvam absorção ou emissão de calor.

Através dessas análises é possível determinar as temperaturas ótimas para calcinação, temperatura de cristalização, perda de massa e verificar as possíveis reações entre os compostos. As análises de TG/DSC foram realizadas em equipamentos STA409/NETZSCH e TG 209/NETZSCH. Os parâmetros utilizados foram atmosfera de ar sintético ($O_2/N_2 - 1/4$), a uma razão de aquecimento de $10^\circ C/min$, no intervalo de temperatura de 25 a $1200^\circ C$, usando cadinhos de alumina.

3.2.2 Difratometria de raios X

A difração de raios X (DRX) consiste em incidir um feixe de raios X monocromático sobre os átomos de uma amostra, que constituem a rede cristalina, verificando o padrão de difração gerado pelos planos ou arranjos atômicos da amostra durante a irradiação para diferentes ângulos de incidência. As posições e intensidades relativas dos picos de Bragg permitem identificar a fase cristalina, obter os parâmetros de rede da cela unitária e o tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra⁽⁶⁸⁾.

Os parâmetros de rede são obtidos através da relação entre a equação de Bragg (equação 5) e a equação que relaciona a distância interplanar ao parâmetro de rede a aos planos hkl (equação 6):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

onde θ é ângulo de incidência, n é um número unitário para planos adjacentes e possui outros valores para outras condições e d é a distância interplanar, que em uma cela cúbica é dada pela equação:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

o qual a é o parâmetro de rede e h , k e l correspondem aos índices de Miller.

A largura dos picos de Bragg e a dimensão dos cristalitos estão relacionadas através da equação de Scherrer⁽⁶⁹⁾:

$$D = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, β é a largura a meia-altura do pico de difração dada em radianos, 0,9 é a constante conhecida como fator de forma e θ é o ângulo do pico de difração que está sendo analisado.

Para se determinar o valor de β é utilizada a correção de Warren⁽⁶⁹⁾, que extrai do pico de difração a contribuição do alargamento instrumental, e é dada pela equação:

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)} \quad (8)$$

onde B e b são as larguras a meia altura do pico da fase de interesse e do padrão utilizado ($b = 0,00136$) respectivamente. Neste caso o padrão foi uma amostra de Si na forma de pó.

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku Rotafrex modelo RU200B, com radiação da $K\alpha$ do cobre, comprimento de onda de 1.5406 Å. Os espectros foram obtidos num intervalo angular com 2θ variando de 20° a 80° com passo de 0,02°.

O cálculo do tamanho dos cristalitos foi efetuado utilizando a relação de Scherrer e o pico referente ao plano (420) (~33,32°), que foi escolhido por se tratar do pico de maior intensidade.

3.2.3 Espectroscopia de absorção no Infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm . O espectro infravermelho é dividido em radiação infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio (MIR), e infravermelho distante (FIR), cujas faixas de número e comprimento de onda estão listadas na Tabela 3⁽⁷⁰⁾.

Tabela 3 - Regiões Espectrais do Infravermelho

Região do infravermelho	Transições características	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})
Próximo (NIR)	Combinações	780 – 2500	12800 – 4000
Médio (MIR)	Vibrações fundamentais	2500 – 5×10^4	4000 – 200
Distante (FIR)	Rotações	5×10^4 - 10^6	200 - 10

A radiação infravermelha não é energética o suficiente para causar as transições eletrônicas que encontramos nas discussões sobre radiação ultravioleta, visível e raios X⁽⁷¹⁾, sua energia é capaz de excitar transições vibracionais e rotacionais das espécies moleculares. Os espectros de IR mostram bandas de absorção, próximas uma das outras, resultante das transições entre os vários níveis quânticos vibracionais e variações nos níveis rotacionais⁽⁷²⁾.

Para absorver radiação IR, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional, apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um dos seus movimentos. A magnitude da diferença de carga e a distância entre os dois centros de carga determinam o momento dipolar. Ao vibrar, a molécula faz com que haja uma variação regular do momento dipolar, que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva, resultando na variação da amplitude da vibração molecular e absorção da radiação⁽⁷¹⁾.

Nos experimentos de absorção no infravermelho a intensidade do feixe da radiação

infravermelha é medida antes (I_0) e depois (I) de sua interação com a amostra em função da frequência da luz. O experimento tem como objetivo determinar a razão da intensidade I/I_0 como função da frequência da luz. O gráfico dessa razão em função da frequência é o espectro de infravermelho, apresentado usualmente por três formas: absorbância, transmitância ou reflectância⁽⁷³⁾.

As análises de transmissão foram realizadas no espectrômetro NIR com transformada de Fourier, modelo Vertex 70, da Bruker. As medidas foram feitas na faixa de infravermelho de 400 a 2000 cm^{-1} , que é a região onde ocorrem as mudanças de interesse neste trabalho.

3.2.4 Medidas de área superficial

Usando da adsorção física de gás é possível determinar a área superficial específica dos nanopós sintetizados em diferentes tratamentos térmicos e químicos, e também das amostras centrifugadas e sedimentadas.

Os métodos convencionais para a avaliação da área superficial utilizam adsorção de um gás, na maioria das vezes nitrogênio, em baixa temperatura. Um dos modelos físicos mais comuns é o de BET, cujo nome é devido às isotermas de adsorção estudadas por Brunauer, Emmett e Teller⁽⁷⁴⁾, que incorporaram o conceito da adsorção de multicamadas.

Cada molécula de N_2 ocupa uma área conhecida de aproximadamente $0,162\text{nm}^2$, que é aderida a superfície, conseqüentemente, a área superficial total pode ser calculada a partir do total de N_2 adsorvido em uma monocamada. A monocamada aderida pode ser calculada de acordo com a isoterma de adsorção da teoria de BET⁽⁷⁵⁾.

Através dos resultados da área superficial específica é possível fazer uma estimativa do diâmetro médio das partículas (d_{BET}). Ao considerarmos que as amostras analisadas possuem formato esférico podemos determinar o diâmetro das partículas através da relação⁽⁷⁶⁾:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{S_{\text{BET}} \rho_t} \quad (9)$$

onde d_{BET} é o diâmetro médio das partículas em micrometros (μm), ρ_t é a densidade teórica do YAG⁽⁷⁶⁾ ($4,56 \text{ g/cm}^3$) e S_{BET} corresponde ao valor obtido pela análise BET da área superficial específica da amostra (m^2/g).

As medidas foram realizadas em um equipamento da Quantachrome Instruments modelo NOVA1000e surface área & pore size analyzer, utilizando o nitrogênio como gás de adsorção/dessorção. A reprodutibilidade apresentada pelo fornecedor é de 95%, ou seja, o desvio das medidas é de 5%.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas comumente empregadas para a análise de estruturas de superfície e morfologias.

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento que opera sob alto vácuo. As imagens são geradas a partir da interação dos elétrons gerados pelo feixe de elétrons do equipamento, que é focalizado por lentes magnéticas e defletido por bobinas de varredura, incidindo e varrendo a superfície da amostra, dando origem a elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, etc. Todos esses sinais são gerados em cada ponto varrido do material, sendo usado para sua caracterização.

Neste trabalho utilizou-se da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM-FEG – *Scanning Electron Microscope – Field Emission Gun*, JSM-7500F, Jeol para caracterização da morfologia e tamanho dos pós sintetizados.

3.3 Métodos de separação

Segundo Foust⁽⁷⁷⁾ as misturas com diferentes tamanhos ou diferentes densidades podem ser separadas em duas ou mais frações por várias operações. Neste caso, a mistura das fases/compostos deve ser heterogênea, ou seja, devem ser fisicamente diferentes uma da outra, mesmo que possam estar finamente divididos e intimamente misturados. As partículas sólidas podem ser separadas de líquidos por filtração, centrifugação ou por sedimentação, e as misturas de partículas podem ser separadas em diferentes tamanhos pelo peneiramento.

3.3.1 Centrifugação

A centrifugação é um processo de separação em que a força centrífuga relativa gerada pela rotação da amostra é usada para sedimentar sólidos em líquidos, ou líquidos imiscíveis de diferentes densidades, separando-os. Esse método consiste em submeter à mistura a um movimento de rotação intenso de tal forma que o componente mais denso se deposite no fundo do recipiente, podendo dessa maneira, através de diferentes tempos e velocidades de rotação, separar as partículas de acordo com o seu peso, conseqüentemente, tamanho⁽⁷⁸⁾.

A centrifugação foi realizada com as partículas de YAG sintetizadas pelo método de Pechini e pela rota glicerol a fim de abranger uma maior diferença entre os tamanhos a serem separados. Inicialmente realizou-se a centrifugação utilizando três diferentes solventes, devido aos seus diferentes valores de viscosidade, cada qual recebeu um número para identificação, como apresentado na Tabela 4:

Tabela 4 - Viscosidade dos solventes utilizados na primeira tentativa de centrifugação

Solventes	Viscosidade (mPas ⁻¹)	Número de identificação
Isopropanol	1,96	1.
Etilenoglicol	17,33	2.
Glicerina	934	3.

As partículas foram suspensas nos solventes acima na proporção de 1g de pó/100ml de solvente. A metodologia de centrifugação utilizada, e o pó obtido, são dados na Tabela 5.

Tabela 5 - Metodologia empregada na primeira centrifugação dos pós de YAG

Rotações/min	Tempo (min)	Amostras isopropanol	Amostras etilenoglicol	Amostras glicerina
Decantação	5	1.0		
1000	1	1.1	2.1	3.1
1000	2	1.2	2.2	3.2
1000	3	1.3	2.3	3.3
1000	5	1.4	2.4	3.4
1000	10		2.5	3.5
1500	10			3.6
2000	10			3.7
1000	20	1.5	2.6	
2500	20			3.8
1000	30		2.7	
1000	60		2.8	
3000	60			3.9

A segunda tentativa de separação das partículas foi baseada numa separação em duas etapas. Inicialmente preparou-se a suspensão com isopropanol na razão de 0,3g pó/25mL de solvente. Após 10 minutos no ultrassom, a suspensão foi posta em repouso pelo tempo de 10 minutos, realizando assim uma primeira separação. As primeiras partículas a decantarem formaram parte do grupo “a”, e as partículas ainda em suspensão, parte do grupo “b”. Com esse dois grupos foram realizadas novas separações, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Metodologia empregada na segunda centrifugação dos pós de YAG

Rotações/min	Tempo (min)	Grupo “a”	Grupo “b”
1000	1	1.a1	1.b1
1000	2	1.a2	1.b2
1000	5		1.b5

O terceiro ensaio de centrifugação baseou-se na diferença de velocidades de rotação para separação das partículas, onde retiraríamos as partículas mais pesadas (maiores) primeiro, utilizando grande velocidade de rotação, e as mais leves (menores) permaneceriam

em solução. As partículas presentes no sobrenadante foram retiradas, obtendo assim as partículas menores. Com o precipitado realizamos nova dispersão e prosseguimos com o processo de centrifugação diminuindo a velocidade de rotação.

A suspensão foi preparada utilizando-se 0,3g de pó de YAG em 25ml de isopropanol. A Tabela 7 apresenta as velocidades e as amostras obtidas.

Tabela 7 - Metodologia empregada na terceira centrifugação dos pós de YAG

Rotações/min	Tempo (min)	Amostra
2500	1	1.c1
1000	1	1.c2
500	1	1.c3
300	1	1.c4
Ppt restante		1.c5

As amostras foram secas à aproximadamente 100°C e, então, foram realizadas medidas de área superficial.

3.3.2 Sedimentação

Sedimentação é um processo de separação em que a mistura de dois líquidos ou de um sólido suspenso num líquido é deixada em repouso (sedimentação em batch) ou adicionada continuamente em uma unidade de sedimentação em contínuo. A fase mais densa, por ação da gravidade deposita-se no fundo do recipiente, ou seja, sedimenta, enquanto as menos densas permanecem em suspensão⁽⁷⁹⁾.

O processo de sedimentação foi realizado preparando-se uma suspensão com 1g de pó de YAG em 100mL de isopropanol. A suspensão foi sonicada por 10 minutos para melhor dispersão das partículas. O processo de separação por sedimentação está exposto na Tabela 8, assim como o nome das amostras obtidas.

Tabela 8 - Metodologia empregada no processo de sedimentação dos pós de YAG

Amostra	Tempo decantação (min)
S1	3
S2	5
S3	10
S4	20
S5	40
S6	80
S7	320
S8	840
S9	ppt restante

As suspensões foram secas à aproximadamente 100°C e então foram realizadas medidas de área superficial.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Partículas de YAG obtidas a partir do Método de Pechini

As soluções precursoras de YAG foram inicialmente tratadas termicamente até a temperatura de 300°C com a finalidade de remover água e romper as ligações da cadeia polimérica formada. As amostras tratadas a 300°C apresentam coloração marrom devido a grande quantidade de matéria orgânica presente ainda no pó. Quando aumentamos a temperatura de tratamento térmico, a matéria orgânica foi aos poucos sendo eliminada, tornando-se cinza e então branca, coloração esperada para o pó de YAG, como apresentado na Tabela 9. A exceção da amostra preparada em pH 1, a partir de 800°C todas as amostras apresentaram coloração branca em inspeção visual.

Tabela 9 - Característica visual dos pós obtidos pelo método de Pechini

Amostras	T tratamento térmico (°C)			
	300	800	900	1000
pH1	Marrom	Cinza	Branco	Branco
pH4	Marrom	Branco	Branco	Branco
pH7	Marrom	Branco	Branco	Branco
pH9	Marrom	Branco	Branco	Branco
pH11	Marrom	Branco	Branco	Branco

Resultados de análise térmica, TG e DSC, estão ilustrados na Figura 7. Na curva de TG observamos a região 1, compreendida entre 25-350°C, uma perda de aproximadamente 10% de massa, a qual podemos atribuir a perda de água. Nesta região não existe uma diferença de perda de massa significativa quando se altera o pH.

Figura 7 - Curva de TG dos pós-precursores de YAG sintetizados a pH 1, 4, 7, 9 e 11 pelo Método de Pechini.

Na região 2, entre 350-750°C, ocorreu a maior perda de massa do composto, atribuída à decomposição e combustão das espécies orgânicas decorrentes da formação da cadeia polimérica, correspondendo a aproximadamente 20% para a amostra sintetizada em pH 1 e a aproximadamente a 45% para a amostra produzida em pH 11. Essa diferença de perda de massa dos compostos sintetizados em pH ácido e básico está associada à relação de íons citrato e íons hidroxilas. Com o aumento do pH, aumentamos o conteúdo de íons OH^- na solução. Esse aumento é responsável por aumentar a taxa de decomposição das espécies orgânicas porque os íons hidroxilas em altas temperaturas fornecem uma atmosfera oxidante, o que aumenta a combustão das espécies orgânicas presentes. Na região 3, acima de 750°C, notamos uma perda de massa de aproximadamente 5%, a qual pode atribuir a decomposição das carbonilas ligadas ao metal, fato que podemos verificar nos espectros de infravermelho, figuras 13-17, em que as bandas referentes ao grupo carbonila e/ou ânion carboxilato (entre 1300 e 1700 cm^{-1}) são consideravelmente reduzidas. Acima de 1000°C não observamos mais nenhuma perda de massa.

Ao compararmos a perda de massa total das amostras em relação ao pH da solução

precursora observamos um aumento da quantidade de massa perdida conforme aumentamos o pH da amostra, como é possível observar na Figura 8. Desse modo, a síntese em pH com caráter básico não é a mais indicada quando se deseja uma maior produtividade de pó. Entretanto, esse resultado nada nos diz sobre a aglomeração e tamanho médio das partículas.

Figura 8 - Comparação da perda de massa em relação ao pH da solução.

O aumento da perda de massa em relação ao pH pode ser explicado pelo acréscimo de NH_4OH . A solução de citrato metálico obtida da adição da solução dos nitratos metálicos com o ácido cítrico possui pH igual a 1, indicando que a solução possui prótons em solução. Quando adicionamos hidróxido de amônio em solução ocorre sua dissociação, liberando íons hidroxilas (OH^-) e amônio (NH_4^+). Os grupos hidroxilas irão neutralizar os prótons presentes na solução obtida, e quando ultrapassado o valor de neutralização (pH7), irá ocorrer seu excesso e portanto, o aumento do pH da solução precursora. Os cátions amônio poderão formar sais com os grupos carboxilatos presentes no poliéster formado, aumentando dessa forma a quantidade de material presente no pó precursor amorfo obtido. A incorporação do grupo amônio na estrutura é evidenciada nos resultados obtidos de espectroscopia de infravermelho, conforme adiante será mostrado.

Na curva de DSC, mostrada na Figura 9, é possível observar a formação de um pico endotérmico compreendido na região 1, entre 25-350°C, referente à perda de água do material, como visto na curva de TG.

Figura 9 - Curvas de DSC dos pós precursores de YAG sintetizados a pH 1, 4, 7, 9 e 11 pelo Método de Pechini.

Conforme aumentamos a temperatura, constatamos a presença de três picos exotérmicos. O primeiro pico, compreendido na região 2, entre 350 e 750°C, ocorre devido à decomposição da cadeia polimérica e combustão das espécies orgânicas, em acordo com os resultados de TG. É possível observar uma diferença na temperatura de máximo entre as amostras sintetizadas em pH 1 e pH 11. Conforme visto, ao aumentarmos o pH das amostras, aumentamos a quantidade de íons hidroxilas em relação aos íons citrato, fornecendo uma atmosfera oxidante, aumentando dessa maneira a energia de combustão no processo de decomposição das amostras orgânicas. Através da ampliação do pico exotérmico presente na região 3, mostrado no detalhe da Figura 9, é possível observar a presença de dois picos exotérmicos sobrepostos para as amostras sintetizadas com pH acima de 4, o primeiro ocorrendo próximo à 870°C e o segundo aproximamos em torno de 885°C, enquanto na

amostra de pH 1 notamos os eventos exotérmicos ocorrendo separadamente, o primeiro em 915°C e o segundo em 1034°C. Segundo os autores Pillai e colaboradores⁽¹²⁾ e Veitch⁽⁸⁰⁾ os picos estão relacionados com o crescimento de cristais de YAG e com a formação da fase intermediária do composto YAH. Sendo assim, o primeiro pico, próximo a 870°C para as amostras com pH 4, 7, 9 e 11, e em 915°C para a amostra de pH1, pode ser relacionado com a formação do YAlO_3 (YAH) e o segundo pico com a transformação da fase YAH para a fase cristalina YAG e sua completa formação ocorre próximo a 885°C para as amostras de pH 4, 7, 9 e 11 e a 1034°C para a amostra de pH1. Segundo Veitch⁽⁸⁰⁾ o YAH (YAlO_3) é obtido através da decomposição de seu carbonato, podendo atribuir a seguinte reação química:

Ao calcularmos a porcentagem de perda de massa nessa reação obtivemos o valor de 35% referente à eliminação do grupo carbonato. Tal valor pode indicar que quantidades de carbonato são eliminados tanto na região dois das curvas de TG, juntamente com outras espécies orgânicas, quanto na região 3, quando nos referirmos as espécies orgânicas ligadas aos elementos metálicos presentes.

O segundo pico exotérmico foi atribuído a reações de difusão entre o YAlO_3 cristalino e Al_2O_3 amorfo para obtenção do $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ou seja, YAG.

A reação (11) está de acordo com a perda de massa observada após 800°C, na região 3 da curva de TG, assim como a eliminação das bandas de carbonato dos espectros de infravermelho das figuras 16-20.

Como é possível observar, a temperatura de cristalização da amostra sintetizada em pH1 é maior do que as amostras dos demais pHs, uma possível explicação foi proposta por Cinibulk⁽⁸¹⁾, que em trabalho anterior mostrou que uma maior concentração de ácido cítrico inibi a oxidação do carbono, podendo retardar a cristalização da fase desejada a partir dos precursores poliméricos.

Nos difratogramas ilustrados na Figura 10 é possível verificar que após o tratamento

térmico a 800°C ocorre o início da formação da fase cristalina cúbica do YAG (JCPDS 33-0040). Podemos verificar que conforme aumentamos o valor de pH há um aumento na definição dos picos do difratograma, mostrando um aumento na cristalinidade da amostra, o que corrobora com a discussão apresentada na análise térmica.

Quando aumentamos a temperatura à 900°C, Figura 11, observamos a presença de dois picos extras, os quais estão associados à estrutura hexagonal do composto YAlO_3 , o YAH, (JCPDS 74-1334). Ao elevar a temperatura de calcinação para 1000°C, Figura 12, estes dois picos não são mais observados, sendo todas as reflexões condizentes com a fase cúbica do YAG, cujo parâmetro de rede é 12,0089 Å e grupo espacial $\text{Ia}3\text{d}$ (230) (JCPDS 33-0040).

Figura 10 - Difratogramas de raios X da amostra obtida pelo Método de Pechini tratada a 800°C a diferentes valores de pH

Figura 11 - Difratomogramas de raios X da amostra obtida pelo Método de Pechini tratada a 900°C a diferentes valores de pH

Figura 12 - Difratomogramas de raios X da amostra obtida pelo Método de Pechini tratada a 1000°C a diferentes valores de pH

Podemos a partir do difratograma obtido a 1000°C afirmar que obtivemos a fase cristalina desejada, o YAG.

Os espectros de infravermelho foram realizados utilizando as amostras amorfas e tratadas termicamente a 700°C, 800°C, 900°C, 1000°C. Os espectros de infravermelho obtidos na região de interesse estão ilustrados na Figura 13,

Figura 14, Figura 15, Figura 16 e Figura 17 e correspondem as amostras sintetizadas a pH 1, 4, 7, 9 e 11, respectivamente.

Figura 13 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH1 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas.

Figura 14 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH 4 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas

Figura 15 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH 7 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas

Figura 16 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH9 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas

Figura 17 - Espectros na região do infravermelho da amostra de YAG sintetizada a pH 11 obtida pelo Método de Pechini e tratada termicamente a diferentes temperaturas

As bandas de absorção em aproximadamente 1550 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} são associadas ao ânion carboxilato, que possui ligações intermediárias entre C=O e C-O, dando origem a duas bandas, uma em aproximadamente 1550 cm^{-1} , que provem da deformação axial assimétrica, e a outra, em 1400 cm^{-1} , referente à deformação axial simétrica⁽⁸²⁾.

Han⁽⁸³⁾ e Li⁽⁸⁴⁾ atribuíram aos picos próximos a 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} como sendo picos de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, O-C=O, respectivamente. Ambos os grupos, ânion carboxilato e carboxilato, estão presentes em grande quantidade no pó precursor devido à formação do poliéster na síntese via método Pechini. Notamos que essa banda diminui conforme aumentamos a temperatura de calcinação e ao mesmo tempo novas bandas vão se formando na região entre 900 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . As bandas presentes nessa região são referentes às vibrações M-O^(58, 60, 85) (M= Y ou Al) e são atribuídas aos modos de estiramento das unidades presentes na estrutura cristalina do YAG, o que sugere a sua formação. Jia e colaboradores⁽⁸⁶⁾ ressaltaram que as vibrações em 789 cm^{-1} e 470 cm^{-1} são referentes as vibrações da ligação Al-O e Y-O respectivamente, e Xie e Yang⁽⁸⁷⁾ ainda acrescentaram os picos encontrados em 807 e 687 cm^{-1} as vibrações Al-O e os picos em 733 e 571 às vibrações Y-O.

Notamos que ao aumentarmos o valor do pH as bandas presentes na região entre 1100 e 1800 cm^{-1} se sobrepõem devido a presença de uma nova banda centrada em aproximadamente 1500 cm^{-1} . A presença dessa banda ocorre quando adicionamos hidróxido de amônio para elevar o pH da solução, e uma explicação para tal fato advém dos modos vibracionais de estiramento da ligação N-H ($1580\text{-}1495\text{ cm}^{-1}$)⁽⁸⁸⁾. Também observamos que a amostra em pH 1 tratada termicamente a 800°C ainda não apresenta os picos definidos no intervalo abaixo de 1000 cm^{-1} , constatando assim a formação incompleta das ligações do metal ao oxigênio, resultado que corrobora com os apresentados pelos difratogramas de raios X. A Tabela 10 apresenta os tipos de vibrações e unidades estruturais determinados nesse trabalho e os valores de número de onda encontrados na literatura.

Tabela 10 - Vibrações e unidades estruturais obtidos na espectroscopia de infravermelho

Referência	Número de onda(cm^{-1})	Unidade Estrutural	Tipo de vibrações	*pH 1	*pH 4	*pH 7	*pH 9	*pH11
84	1550	Ânion carboxilato	Deformação axial assimétrica	1538	1534	1538	1536	1534
84	1400		Deformação axial simétrica	1422	1422	1414	1414	1421
85 e 86	1600	Grupo carboxilato	Estiramento assimétrico	1538	1534	1538	1536	1534
85 e 86	1400		Estiramento simétrico	1422	1422	1414	1414	1421
58, 60, 87	900-400	M-O	Estiramento	Picos na região entre 400 e 900 cm^{-1}				
88, 89	789, 807, 687	Al-O	Estiramento	789	789	789	789	790
				817	815	814	815	814
				682	686	686	684	684
88, 89	733, 571	Y-O	Estiramento	725	723	725	723	723
				569	570	572	571	573
90	1580-1495	N-H	Estiramento	-	1603	1605	1603	1609

* Número de onda (cm^{-1}) encontrado para a síntese via método de Pechini

Para se avaliar mais detalhadamente o que ocorre com as unidades estruturais M-O (metal – oxigênio) nas diferentes condições experimentais, realizamos a deconvolução das bandas no intervalo de 400 - 1000 cm^{-1} , utilizando-se de funções gaussianas.

A Figura 18 ilustra um dos espectros de IR deconvoluídos, para a amostra sintetizada em pH1. A posição central de cada pico e a área abaixo de cada curva para duas temperaturas e os diferentes valores de pHs estão mostrados na Tabela 11. As duas temperaturas de tratamento térmico escolhidas correspondem à situação anterior ao aparecimento dos picos exotérmicos do DSC, 800°C, e a 1000°C, quando a reação exotérmica já havia sido completada (figura 9).

Figura 18 - Deconvolução do espectro de infravermelho para a amostras sintetizada pelo método de Pechini em pH 7.

Tabela 11 - Área dos picos da região entre 380 a 1100cm⁻¹ para as amostras tratadas a 800 e 1000°C das amostras sintetizada pelo Método de Pechini.

Amostra	pH1		pH4		pH7		pH9		pH11	
T(°C)	800	1000	800	1000	800	1000	800	1000	800	1000
Posição pico	Área dos picos									
389	0,37	1,567	0,874	1,290	0,801	1,384	0,876	1,424	0,648	1,488
421	0,124	0,761	0,354	0,445	0,363	0,479	0,351	0,506	0,115	0,538
455	1,851	8,499	3,950	8,316	4,170	8,637	4,225	9,080	6,341	9,457
518	0,3	3,518	1,781	3,076	1,792	3,342	1,873	3,423	1,694	3,609
570	0,102	1,504	0,460	1,204	0,471	1,346	0,483	1,568	0,797	1,685
683	0,379	3,557	0,420	2,959	0,590	2,470	0,667	2,271	0,777	2,944
725	1,078	3,100	4,985	3,912	3,762	3,395	3,782	3,274	2,985	3,419
789	0,36	7,703	0,350	0,408	0,364	0,454	0,318	0,456	0,329	0,499
817	0,815	6,598	5,026	8,655	6,315	8,526	4,686	8,319	5,536	13,322
Total área	5,379	36,807	18,200	30,265	18,628	30,033	17,261	30,321	19,222	36,961
R ²	0,990	0,989	0,991	0,987	0,991	0,987	0,995	0,984	0,990	0,986

A área total para todas as vibrações M-O cresce quando se aumenta a temperatura de tratamento térmico dos nanopós. Para as condições experimentais em pHs intermediários (pH= 4 e pH=7) a relação das áreas totais entre as duas temperaturas escolhidas (800°C e 1000°C) mantém-se praticamente inalterada ($A_t^{1000°C}/A_t^{800°C} \sim 1,6$). Quando o pH torna-se

básico (pH= 9 e pH=11) a relação altera-se um pouco 1,8-1,9, mas nada comparado com a condição experimental em pH ácido (pH=1) que apresenta uma relação igual a 6,8. Com isso, podemos dizer que o aumento da temperatura do tratamento térmico e o do pH faz com que ocorra um aumento na quantidade das ligações M-O que se formam, até completa formação do composto YAG. Quando comparamos a área total para as amostras tratadas a 800°C sintetizadas em pH1 e pH11 notamos um aumento de 3,6 vezes, mostrando uma maior cristalização em pH alcalino. Tal fato advém do aumento na de hidroxilas no meio de síntese, conforme vimos, esse aumento provoca maior combustão das espécies orgânicas presentes, ocasionando a aceleração do processo de cristalização.

O resultado de área superficial específica para as amostras de YAG tratadas termicamente a 1000°C são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Área superficial e d_{BET} (nm) para as amostras de YAG tratadas a 1000°C.

Amostras (Tc=1000°C)	Área superficial (m²/g) (±5%)	d_{BET} (nm)
pH1	27,8	45-50
pH4	25,8	48-53
pH7	23,1	54-60
pH9	22,8	55-61
pH11	20,6	60-67

A área superficial diminuiu, aproximadamente 25%, com o aumento do pH, evidenciando aumento no tamanho médio das partículas. Este aumento pode estar relacionado com a maior coalescência das nanopartículas devido ao aumento no valor da energia de combustão liberados quando tratamos termicamente a amostra. Como visto na curva de DSC o calor liberado na queima das amostras alcalinas é maior do que o calor liberado da amostra de pH1. Esse aumento de calor proveniente da combustão do material orgânico aumenta taxa de difusão atômica, responsável pelos fenômenos de crescimento e coalescência das nanopartículas.

As imagens de microscopia eletrônica revelaram uma grande aglomeração das partículas, como é possível observar na Figura 19. Uma das possíveis causas pode decorrer do preparo das amostras para visualização no microscópio eletrônico, em que as partículas selecionadas não foram àquelas contidas no meio da solução dispersante.

Figura 19 - Imagens de MEV-FEG para o pó obtido pelo método de Pechini a diferentes pHs e tratados à 1000°C

4.2 Partículas de YAG obtidas a partir do Método de Glicerol

As partículas obtidas pelo método de glicerol também apresentaram coloração marrom no seu estado amorfo. Ao aumentarmos a temperatura de tratamento térmico das amostras sua coloração passou para cinza a 800°C e então branca, para as temperaturas de 900 e 1000°C.

A Figura 20 ilustra as curvas de TG e DSC para a amostra sintetizada. Na curva de TG observamos uma perda de massa contínua desde a temperatura de 25°C até aproximadamente 700°C, perda em torno de 18% da massa total. Essa perda de massa pode ser atribuída à perda de água e também à decomposição e combustão das espécies orgânicas. Essas perdas são evidenciadas pelas reações acompanhadas na curva de DSC, onde primeiramente observamos um pico endotérmico na região 1, compreendida entre 25-250°, que corresponde à eliminação de água. Na região 2, entre 250-810°C é possível observar a ocorrência de diversos eventos térmicos, os quais estão relacionados com a quebra e decomposição da cadeia polimérica (compostos orgânicos).

Figura 20 - Curvas de TG e DSC da amostra de YAG sintetizada pelo método de glicerol

Uma explicação para a ocorrência dos diferentes eventos térmicos presentes na região compreendida entre 350 a 800°C advêm do acontecimento de diferentes reações químicas na molécula de glicerol decorrente do aquecimento e da presença de uma atmosfera oxidante.

Os alcoóis podem desidratar formando alcenos e também podem reagir oxidando a outros produtos. Alcoóis primários são facilmente oxidados a aldeídos e a ácidos carboxílicos, enquanto alcoóis secundários são facilmente oxidados a cetonas⁽⁸⁹⁾.

Na molécula de glicerol estão presentes dois alcoóis primários e um secundário, como ilustrado na Figura 21⁽⁹⁰⁾.

Figura 21 - Molécula de glicerol - ilustração alcoóis primários e secundários⁽⁹⁰⁾

Quando em contato com uma atmosfera oxidante e temperaturas elevadas uma série de produtos podem ser obtidos através da desidratação e oxidação de seus alcoóis. Alguns dos possíveis produtos e suas reações de formação serão apresentados a seguir.

A molécula de glicerol pode desidratar de duas maneiras⁽⁹¹⁾. A desidratação da hidroxila central do glicerol leva ao 3-hidroxi-propanal, o qual também pode ser desidratado formando acroleína, enquanto que a desidratação da hidroxila terminal leva a formação de α-hidroxi-acetona, também conhecida como acetol (Figura 22).

Figura 22 - Desidratação do glicerol⁽⁹⁰⁾

Como vistos, os alcoóis oxidam a cetona (alcoóis secundários) e a aldeídos e ácidos carboxílicos (alcoóis primários), sendo assim obteremos aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas a partir da oxidação da molécula de glicerol. Na Figura 23 estão apresentados alguns desses possíveis produtos formados.

Figura 23 - Produtos obtidos a partir da oxidação do glicerol⁽⁹¹⁾

Após a temperatura de 800°C, região 3 da curva de DSC, observamos o aparecimento de novos picos exotérmicos. Uma possível explicação para tais eventos, segundo os autores Pillai e colaboradores⁽¹²⁾ e Veitch⁽⁸⁰⁾, é que os picos estão relacionados ao crescimento dos cristais de YAG e formação da fase intermediária do YAH. Sendo assim, o primeiro pico, em 872°C, pode ser relacionado com a formação do YAlO_3 (YAH) e conforme aumentamos a temperatura do tratamento térmico, vão ocorrendo diferentes eventos térmicos que podem estar relacionados com a transformação da fase YAH para a fase cristalina YAG, com máximo à 1030°C. Através dos resultados obtidos pelo difratograma de raios X, Figura 24, e da equação de Scherrer, podemos observar que a 900°C temos a fase YAH presente e tamanho de cristalitos de YAG de 18nm.

Figura 24 - Difratomogramas de raios X da amostra sintetizada pelo método de glicerol

Ao aumentarmos a temperatura para 1000°C obtemos a fase cristalina pura do YAG, com cristalitos de 23nm. O tamanho dos cristalitos em relação a temperatura do tratamento térmico é apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Relação do tamanho dos cristalitos com a temperatura de tratamento térmico.

Temperatura (°C)	Tamanho cristalito (nm)
900	18
1000	23
1050	24

Através das medidas de espectroscopia no infravermelho foi possível verificar a formação de novas bandas conforme aumentamos a temperatura do tratamento térmico.

No espectro de absorção na região do infravermelho, apresentado na

Figura 25, observamos algumas bandas presentes no intervalo de 1100 a 1800 cm^{-1} .

Como vimos na discussão sobre a oxidação e desidratação do glicerol, podemos obter uma vasta gama de produtos, desde alcenos a ácidos carboxílicos.

No caso da formação de alcenos não conjugados, o modo de deformação axial da ligação C=C frequentemente produz uma banda de absorção de intensidade moderado a fraca em $1667\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ ⁽⁸²⁾.

Em alcoóis primários e secundários a deformação angular no plano do O-H se acopla com as vibrações de deformação angular simétrica fora do plano de C-H, formando duas bandas, uma próxima de 1420 cm^{-1} e a outra próxima a 1330 cm^{-1} ⁽⁸²⁾. Cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos mostram uma banda intensa entre 1870 e 1540 cm^{-1} , que tem origem na deformação axial da ligação C=O⁽⁸²⁾. Não sendo possível através das análises de espectroscopia no infravermelho determinar os produtos exatos das reações que ocorrem na síntese utilizando o glicerol.

Figura 25 - Espectro na região do infravermelho da amostra obtida pela rota glicerol

As bandas observadas na região abaixo de 900 cm^{-1} são as mesmas observadas quando a síntese é feita pelo método de Pechini, referentes às vibrações M-O^(58,60, 85) (M= Y ou Al) presentes na estrutura cristalina do YAG, sugerindo sua formação, ressaltando que por

Xie e Yang⁽⁸⁷⁾ e Jia e colaboradores⁽⁸⁶⁾ atribuíram os picos em 807, 789 e 687 às vibrações da ligação Al-O e em 733, 571 e 470 às vibrações das ligações Y-O. A Tabela 14 apresenta os tipos de vibrações e unidades estruturais determinados nesse trabalho e os valores de número de onda encontrados na literatura.

Tabela 14 - Vibrações e unidades estruturais obtidos na espectroscopia de infravermelho

Referência	Número de onda(cm^{-1})	Unidade Estrutural	Tipos de vibrações	Glicerol*
84	1640-1667	C=C	Deformação axial	Picos presentes na área entre 1300 e 1800
84	1420 e 1330	C-H	Acoplamento deformação angular simétrica fora do plano	
84		O-H	Acoplamento deformação angular no plano	
84	1540-1870	C=O	Deformação axial de cetonas, aldeídos e ác. carboxílicos	
58, 60, 87	900-400	M-O	Estiramento	392, 430, 452, 517, 571, 687, 727, 790, 817
88, 89	789, 807, 687	Al-O	Estiramento	790, 817, 687
88, 89	733, 571	Y-O	Estiramento	727, 571

* Número de onda (cm^{-1}) encontrado para a síntese via método Glicerol

Novamente realizamos a deconvolução dos picos a fim de obter os valores das áreas. As áreas dos picos analisados são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Área dos picos da região entre 400 a 900 cm^{-1} para as amostras tratadas a 800°C e 1000°C da amostra sintetizada pela rota Glicerol.

Área dos picos		
Posição pico	800°C(R ² =0,988)	1000°C(R ² =0,985)
452	4,208	4,155
517	1,162	8,661
571	0,798	0,971
687	0,550	2,985
727	4,519	4,421
790	0,410	0,558
817	11,125	11,605

Observamos um crescente aumento no valor da área dos picos, o que nos permite dizer que com o aumento do tratamento térmico ocorre um aumento na formação das ligações metal – oxigênio, como esperado.

Através da área superficial da amostra foi possível obter o valor do tamanho médio da partícula como sendo 38nm (Tabela 16).

Tabela 16 - Área superficial e d_{BET} (nm) para amostra de YAG tratada a 1000°C.

Amostra	Área superficial (m^2/g) $\pm 5\%$	d_{BET} (nm)
Glicerol	34,40	36-40

A microscopia eletrônica de varredura, Figura 26, mostra grande aglomeração das partículas.

Figura 26 - Imagem de MEV-FEG para o pó obtido pelo método de glicerol

Novamente não é possível determinar o tamanho das partículas através da imagem, Também observamos o empescoamento das partículas, causado devido à necessidade de aliviar a energia superficial presente nas partículas devido ao seu pequeno tamanho.

4.3 Partículas de YAG obtidas a partir do Método de co-precipitação

As partículas obtidas pelo método de co-precipitação apresentaram coloração branca tanto em seu estado amorfo como após tratamento térmico a 950°C e 1000°C.

Através das curvas de TG e DSC, Figura 27, foi possível fazer uma análise dos principais eventos térmicos decorrentes do aquecimento controlado da amostra amorfa.

Figura 27 - Curvas de TG e DSC da amostra de YAG sintetizada pelo método de coprecipitação

Na curva de TG é possível observar que a maior perda de massa ocorre até temperaturas de aproximadamente 450°C, decorrentes da eliminação da água (25-200°C) e de nitratos (200-450°C), corroborando com os eventos térmicos apresentados na curva de DSC, que apresenta um pico endotérmico na região 1, referente a eliminação de água e um pico exotérmico na região 2, relativo a decomposição de nitratos. Acima de 450°C até 700°C, na região 3 da curva de DSC, observamos outro evento exotérmico, o qual é atribuído a decomposição dos hidróxidos formados. Observamos que praticamente toda perda de massa ocorre até essa temperatura, sendo estimado um valor total de 43%, que é maior que o valor

esperado (27%) para precipitados de hidróxidos puros⁽⁹²⁾. A explicação para tal valor é de que o Y^{3+} não precipita na forma de seu hidróxido puro, e sim como na forma do sal com fórmula aproximada de $Y_2(OH)_5X \cdot nH_2O$, onde X é NO_3^{-1} ou Cl^{-1} dependendo do tipo de material precursor utilizado, e $n=1,2$ ou 3 ^(93, 94), sendo que no nosso caso a fórmula do precipitado de ítrio seria $Y_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$, assim, o precipitado obtido da adição de hidróxido de amônia 5M na solução aquosa de nitrato de ítrio e nitrato de alumínio apresenta a fórmula $5Al(OH)_3 \cdot 1,5[Y_2(OH)_5(NO_3) \cdot 3H_2O]$ ⁽⁹²⁾, estequiometria que corresponde a perda de massa de aproximadamente 43%. Na região 4, após 800°C, notamos a presença de dois picos exotérmicos, em 940 e 1040°C, que podemos atribuir a formação dos compostos YAH e YAG, respectivamente. No difratogramas de raios X, apresentado na Figura 28, observamos a presença de picos extras, referentes a fase do YAH e também do YAM. Ao aumentarmos a temperatura para 1000°C as fases intermediárias do YAH e YAM são suprimidas. Um dos motivos para o aparecimento da terceira fase pode ser a presença de impurezas e/ou a não garantia da estequiometria apresentado pelo método.

Figura 28 - Difratogramas de raios X das amostras obtidas pelo método de co-precipitação.

A partir dos difratogramas verificamos que através desse método só foi viável a

obtenção da fase cristalina do YAG em temperaturas acima de 1050°C, que corrobora com o resultado do DSC.

No espectro de absorção na região do infravermelho, Figura 29, observamos na curva referente à amostra amorfa um pico centralizado em $1400\text{ cm}^{-1(95)}$, o qual é associado às vibrações de estiramento e deformação do grupo nitrato, assim como o pequeno pico entre $840\text{-}820\text{ cm}^{-1(96)}$. As bandas em aproximadamente 1550 e 1650 cm^{-1} podem corresponder a deformação angular simétrica no plano da ligação N-H⁽⁸²⁾. Esses picos desaparecem após calcinação da amostra, devido a completa decomposição da parte orgânica do pó amorfo.

Figura 29 - Espectro na região do infravermelho da amostra obtida pelo método de coprecipitação.

Novamente verificamos a presença das bandas referentes às vibrações das ligações M-O formadas pelo método utilizado na região abaixo de 900 cm^{-1} , atribuindo aos picos em 807, 789 e 687 as vibrações da ligação Al-O e em 733, 571 e 470 às vibrações das ligações Y-O^(86,87). A Tabela 14 apresenta os tipos de vibrações e unidades estruturais determinados nesse trabalho e os valores de número de onda encontrados na literatura. As vibrações e unidades estruturais obtidas pelo método são mostradas na Tabela 17Tabela 17.

Tabela 17 - Vibrações e unidades estruturais obtidos na espectroscopia de infravermelho

Referência	Número de onda(cm^{-1})	Unidade Estrutural	Tipo de vibrações	Coprecipitação*
97	1400	Nitratos	Estiramento e deformação	1385
98	840-820			840
84	1550-1650	N-H	Deformação angular simétrica no plano	1530, 1635
58, 60, 87	900-400	M-O	Estiramento	391, 423, 454, 521, 570, 683, 723, 795, 850
88, 89	789, 807, 687	Al-O	Estiramento	795, 850, 683
88, 89	733, 571	Y-O	Estiramento	723, 570

* Numero de onda (cm^{-1}) encontrado para a síntese via método coprecipitação

A área total compreendida no intervalo de 400 a 900 cm^{-1} foi calculada e o resultado mostrado na Tabela 18.

Tabela 18 - Área dos picos da região entre 400 a 900 cm^{-1} para as amostras tratadas a 950°C e 1050°C da amostra sintetizada pelo método de coprecipitação.

Área dos picos		
Posição pico	950°C ($R^2=0,992$)	1050°C ($R^2=0,989$)
391	0,474	1,475
423	0,180	0,583
454	5,081	9,015
521	1,907	3,231
570	0,669	1,537
683	1,323	2,866
723	3,044	3,971
795	5,031	3,971
850	2,061	8,531

Novamente observamos um aumento no valor da área obtida, podendo dessa forma afirmar que conforme aumentamos a temperatura do tratamento térmico, ocorre um aumento na formação de novas ligações M-O.

Medida de área superficial revelou o valor da área superficial, sendo possível calcular o valor do diâmetro médio da partícula, igual a 65 nm (Tabela 19).

Tabela 19 - Determinação do tamanho de partícula obtido pelo Método de Coprecipitação

Amostra	Área superficial (m^2/g) $\pm 5\%$	Diâmetro partícula (nm)
Coprecipitação	20,27	61-68

Através da imagem apresentada na Figura 30 observamos as partículas sintetizadas pelo método de coprecipitação, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 30 - Imagem de MEV-FEG para o pó obtido pelo método de coprecipitação.

Devido ao alto grau de aglomeração das partículas não é possível determinar o tamanho preciso, podendo apenas estimar como sendo menor que 100 nm.

4.4 Separação de partículas pelo processo de centrifugação

As partículas precursoras obtidas pelos métodos de Pechini e Glicerol, calcinadas a temperatura de 1000°C, foram misturadas a fim de se conseguir material suficiente para os experimentos de separação.

O resultado obtido na primeira tentativa de separação é mostrado nas tabelas: Tabela 20, Tabela 21, Tabela 22, de acordo com o solvente utilizado, juntamente com as respectivas

velocidades utilizadas no processo, o tempo de centrifugação e o rendimento estimado das separações. Os valores de diâmetro de partícula foram calculados a partir dos valores medidos da área superficial e estimativa por BET.

Tabela 20 - Tamanho de partículas obtidos após a primeira tentativa de separação pelo processo de centrifugação utilizando como solvente isopropanol.

Preparo	Amostra	Área Superficial (m^2/g) $\pm 5\%$	d_{BET} (nm)	Rendimento (%)
5 min de decantação	1.0	23,80	52-58	49
1min/1000rpm	1.1	24,79	50-56	38
2min/1000rpm	1.2	26,61	47-52	9
3min/1000rpm	1.3	21,44	58-64	3
5min/1000rpm	1.4	28,92	43-47	1
20min/1000rpm	1.5	122,25	10-11	0,5

Tabela 21 - Tamanho de partículas obtidos após a primeira tentativa de separação pelo processo de centrifugação utilizando como solvente etilenoglicol.

Preparo	Amostra	Área Superficial (m^2/g) $\pm 5\%$	d_{BET} (nm)	Rendimento (%)
1min/1000rpm	2.1	8,62	145-160	17
2min/1000rpm	2.2	31,12	40-44	55
3min/1000rpm	2.3	33,68	37-41	16
5min/1000rpm	2.4	33,50	37-41	5
10min/1000rpm	2.5	33,06	38-42	4
20min/1000rpm	2.6	38,24	33-36	3
30min/1000rpm	2.7	30,89	40-44	2
60min/1000rpm	2.8	25,21	49-54	0,5

Tabela 22 - Tamanho de partículas obtidos após a primeira tentativa de separação pelo processo de centrifugação utilizando como solvente glicerol.

Preparo	Amostra	Área Superficial (m ² /g) ±5%	d _{BET} (nm)	Rendimento (%)
1min/1000rpm	3.1	29,77	42-46	47
2min/1000rpm	3.2	29,34	43-47	20
3min/1000rpm	3.3	28,85	43-48	10
5min/1000rpm	3.4	29,82	42-46	7
10min/1000rpm	3.5	29,07	43-47	7
10min/1500rpm	3.6	29,01	43-47	6
10min/2000rpm	3.7	27,41	45-50	3
20min/2500rpm	3.8	24,48	51-57	2
60min/3000rpm	3.9	24,86	50-56	1

Nessa primeira tentativa de separar as partículas obtemos um melhor resultado utilizando como solvente o isopropanol, obtendo diferentes intervalos de tamanhos como 50-60 (amostras 1.0, 1.1, 1.2, e 1.3), 40-50 (amostra 1.4) e de aproximadamente 10nm (amostra 1.5). Quando utilizamos o etilenoglicol e o glicerol como solventes não observamos uma separação efetiva dos pós.

A segunda tentativa de separação das partículas foi baseada numa separação em duas etapas utilizando o isopropanol como solvente. As partículas que decantaram formaram o grupo “a”, e as partículas que permaneceram em solução o grupo “b”. Os tamanhos de partículas obtidos com esse método são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Tamanho de partículas obtidos após a segunda tentativa de separação pelo processo de centrifugação.

Preparo	Amostras “a”	Área Superficial (m ² /g) ±5%	d _{BET} (nm)	Rendimento (%)
1min/1000rpm	1.a1	26,80	46-51	64
2min/1000rpm	1.a2	35,24	35-39	0,5
1min/1000rpm	1.b1	26,66	47-52	34
2min/1000rpm	1.b2	88,76	14-15	2
5min/1000rpm	1.b3	54,24	23-25	1

Nessa segunda tentativa obtivemos uma melhor separação das partículas, notando que as partículas pertencentes ao grupo “a” e as partículas separadas em 1.b1 apresentam

tamanho médio maior do que as partículas 1.b2 e 1.b3, em que obtivemos tamanhos médios de 14 e 24nm. No terceiro ensaio de centrifugação realizado obtivemos a seguinte separação, mostrada na Tabela 24.

Tabela 24 - Tamanho de partículas obtidos após a segunda tentativa de separação pelo processo de centrifugação.

Preparo	Amostra	Área Superficial (m^2/g) $\pm 5\%$	d_{BET} (nm)	Rendimento (%)
2500rpm/min	1.c1	30,91	40-45	11
1000rpm/min	1.c2	19,56	64-71	4
500rpm/min	1.c3	33,25	38-42	5
300rpm/min	1.c4	25,96	48-53	32
Ppt restante	1.c5	23,94	52-57	49

Nessa terceira tentativa de separação utilizando de diferentes velocidades de rotação obtivemos intervalos de tamanhos médios de partículas 64-70, entre 40-50 e entre 50-60nm.

4.6 Separação de partículas pelo processo de sedimentação

O resultado obtido pela sedimentação das partículas é mostrado na Tabela 24Tabela 25, juntamente com o tempo de decantação da amostra.

Tabela 25 - Tamanho de partículas obtidos pelo processo de sedimentação dos pós de YAG

Amostra	Tempo decantação (min)	Área Superficial (m^2/g) $\pm 5\%$	d_{BET} (nm)	Rendimento (%)
S1	3	29,00	43-48	64
S2	5	25,60	49-54	34
S3	10	24,65	51-56	0,5
S4	20	22,28	56-62	2
S5	40	54,92	23-25	0,2
S6	80	42,13	29-32	0,1
S7	320	54,78	23-25	0,2
S8	840	45,94	27-30	0,1
S9	ppt restante	50,06	25-28	0,1

Através do processo de sedimentação é possível observar uma separação das partículas de tamanhos compreendidos entre 43-62nm, primeiras partículas decantadas, e entre 23-30nm, entre as últimas sedimentações.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível desenvolver uma metodologia para obter diferentes tamanhos de nanopartículas usando de três rotas químicas, método Pechini, rota glicerol e coprecipitação, e de processos de separações mecânicas em fase líquida (decantação e centrifugação).

Em cada rota química foi possível definir intervalos de tamanho das nanopartículas, usando da metodologia proposta. No Método de Pechini observamos que ao aumentarmos o pH da solução precursora obtivemos partículas de maiores dimensões. As partículas obtidas em pH1 apresentaram tamanho entre 45-50nm, enquanto que em pH 4 obtivemos nanopartículas de 48-53nm, e em pH7 e pH9 entre 50-60nm, e em pH 11 entre 60-67nm. Sendo assim, podemos afirmar que em pHs ácidos obtivemos partículas menores, com tamanhos próximos a 50nm, e em pHs básicos tamanhos próximos a 60nm.

Pela Rota do Glicerol as partículas obtidas possuem tamanhos próximos a 40nm, enquanto que pelo Método de coprecipitação o tamanho médio alcançado foi de 65nm. Em ambas as sínteses a presença da fase intermediária YAH estava presente, enquanto que no método de coprecipitação também verificou-se a presença da fase do composto YAM, sendo portanto o método que apresentou a maior dificuldade para se manter a homogeneidade química do composto desejado.

Ao compararmos os métodos utilizados verificamos que a adição de hidróxido de amônia tem influência direta no tamanho das partículas, uma vez que quando utilizamos o reagente as partículas obtidas apresentaram maiores tamanhos de diâmetros. No caso das sínteses que não foram utilizados NH_4OH , método Pechini pH1 e método glicerol, as partículas variaram entre 40-50nm, e no caso em que seu uso foi feito, o tamanho das partículas obtidas variaram entre 50-70nm.

Nos processos realizados de centrifugação obtivemos dimensões distintas dos pós para os diferentes meios usados para dispersão. Quando utilizamos etilenoglicol e o glicerol a separação não foi eficiente. Já a separação utilizando o isopropanol permitiu obter nanopartículas próximas de 10, entre 40-50 e 50-60nm. Ao separarmos a centrifugação em duas etapas, na segunda tentativa, obtivemos uma separação das partículas compreendidas entre 45-60, 35-40 e 15-25nm. Na terceira tentativa de centrifugação foram obtidas partículas na faixa de tamanho de 40-45, 50-60 e acima de 65nm.

Com o processo de sedimentação verificamos a separação de duas regiões de

tamanhos, as maiores partículas (45-60nm) que sedimentaram até 20 minutos e as menores (25-30nm) que sedimentaram após os 20 minutos.

Podemos assim concluir que partículas em diferentes faixas de tamanhos foram obtidas através da junção das diferentes rotas químicas e dos distintos processos de separação, conseguindo obter nanopartículas nos intervalos de 40-50nm, 15-30nm e 50-65nm, como foi estabelecido com objetivo deste trabalho. Em trabalhos posteriores, pode-se avaliar o efeito dos tamanhos médios na produção de cerâmicas de $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) transparentes. Ainda como sugestão para trabalhos futuros pode-se medir a luminescência das nanopartículas e procurar correlacionar com os métodos experimentais e os intervalos de tamanho.

REFERÊNCIAS

- 1) NATIONAL RESEARCH COUNCIL. (1985). **Advanced ceramic materials**: technological and economic assessment. New Jersey: Noyes Publications.
- 2) PARTHASARATHY, T. A.; MAH, T.; KELLER, K. (1991). High-temperature deformation behavior of polycrystalline yttrium aluminium garnet (YAG). **Ceramic Engineering and Science Proceedings**, v. 12, p. 1767-1733.
- 3) GAO, G. (2004). **Nanostructures and nanomaterials**: synthesis, properties and applications. London: Imperial College Press.
- 4) CAIN, M.; MORRELL, R. (2001). Nanostructured ceramics: a review of their potential. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 15, p. 321-330.
- 5) VALIEV, R. (2002). Nanomaterial advantage. **Nature**, v. 419, p. 887-888.
- 6) TOMA, H. E. (2004). **O mundo nanométrico**: a dimensão do novo século. São Paulo: Oficina de Textos. 120 p.
- 7) MELO, C.; PIMENTA, M. (2004). **Boletim 008/2004** - Texto informativo sobre nanotecnologia. Disponível em: <http://www.sbf1.sbfisica.org.br/boletim1/bol_008_2004.htm>. Acesso em: 01 fev. 2011.
- 8) GLEITER, H. (1992). Materials with ultrafine microstructures: retrospective and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 1, p. 1-19.
- 9) JESUS, F. A. A.; ALCÂNTARA, M. C.; MACEDO, Z. S. (2005). Novas propostas de síntese para cerâmicas nanoestruturadas de Bi₄GeO₁₂. **Scientia Plena**, v. 1, n. 5, p. 132-137.
- 10) YODER, H. S.; KEITH, M. L. (1951). Complete substitution of aluminum for silicon: The system 3MnO - Al₂O₃ - 3SiO₂ - 3Y₂O₃ - 5Al₂O. **American Mineralogist**, n. 36, p. 519-533.
- 11) BRANCO, P. M. (2008). **Dicionário de mineralogia e gemologia**. São Paulo: Oficina de Textos. 608 p.
- 12) PILLAI, K. T. et al. (1996). Synthesis of yttrium aluminium garnet by glycerol route. **Materials Chemical and Physics**. v. 44, p. 255-260.
- 13) IKESUE, A.; FURASATO, I.; KAMATA, K. (1995). Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, p. 225-228.

- 14) IKESUE, A. et al. (1995). Fabrication and optical-properties of high-performance polycrystalline Nd: YAG ceramics for solid-state lasers. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, p. 1033- 1995.
- 15) KANG, Y. C.; LENGGORO, I. W.; PARK, S. B. (1999). Photoluminescence characteristics of YAG: Tb phosphor particles with spherical morphology and non-agglomeration. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p. 1855-1858.
- 16) ZHOU, Y. et al. (2002). Synthesis-dependent luminescence properties of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Re}^{3+}$ (Re = Ce, Sm, Tb) phosphors. **Materials Letters**, v. 56, p. 628-633.
- 17) KHANNA, S. N. (1997). Effect on properties of reduced size and dimensions. In: GOLDSTEIN, A. N. **Handbook of nanophase materials**. New York: Marcel Deckker Inc.
- 18) AVERBACK, R S. et al. (1992). Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics. **Nanostructured Materials**, v. 1, n. 1, p. 173-178.
- 19) SCHMID, G. (2004). **Nanoparticles: from theory to application**. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- 20) RAO, C.N.R.; MULLER , A.; CHEETHAM, A. K. (Ed.). (2007). **Nanomaterials chemistry: recent developments and new directions**. New York: Jwe - John Wiley.
- 21) RECHIGNAC, C. P.; LAHMANI, H. M. (2006). **Nanomaterials and nanochemistry**. New York: Springer.
- 22) BINNER, J. J. G. P. (1990). **Advanced ceramic processing and technology**. New Jersey: Noyes Publications. v. 1.
- 23) RING, T. A. (1996). **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. EUA: Academic Press Inc. 961 p.
- 24) YOLDAS, B. E. (1992). Effect of ultrastructure on crystallization of mullite. **Journal Materials of Science**, v. 27, p. 6667-6672.
- 25) BARBOUX, P. et al. (1995). Homogeneity related problems in solution derived powders. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 117, n. 2, p. 343-350.
- 26) NONO, M. C. A. (2006). Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 461-466.
- 27) FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. (2006). Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and micro sized particles. **Materials Science Forum**, v. 530, p. 661-664.

- 28) MACEDO, M. I. F. (1999). **Síntese de alumina por processo sol-gel: cinética e morfologia**. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- 29) HALLORAN, J. W. (1994). Agglomerates and agglomeration in ceramic processing. In: HENCH, L. L.; ULRICH, D.R. **Ultrastructure processing of ceramic, glasses and composites**. New York: John Willey & Sons Inc., p. 404-417.
- 30) LUAN, W.-L.; GAO, L.; GUO, J.-K. (1999). Study on drying stage of nanoscale powder preparation. **NanoStructured Materials**, v. 10, n. 7, p. 1119-1125.
- 31) TANAKA, S. et al. (2003). Direct observation of aggregated and agglomerated in alumina granules. **Powder Technology**, v. 29, p. 153-155.
- 32) MIZUNO, M.; NOGUCHI, T. (1967). **Reports of the Government Industrial Research Institute, Nagoya**, n. 16, p. 171-174.
- 33) ABELL, J. S. et al. (1974). An investigation of phase stability in the $Y_2O_3-Al_2O_3$ system. **Journal of Materials Science**, v. 9, n. 4, p. 527-537.
- 34) WARSHAW, I.; RAY, R. (1959). Stable and metastable equilibria in the systems $Y_2O_3-Al_2O_3$, and $Gd_2O_3-Fe_2O_3$. **Journal of American Ceramic Society**, v. 1, n. 42, p. 434-438.
- 35) GELLER, S.; WOOD, E. A. Crystallographic studies of perovskita-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and $YFeO_3$, $YCrO_3$, $YAlO_3$. **Acta Crystallographica**, n.9, p.563-568, 1956.
- 36) YAMAGUCHI, O.; TAKEOKA, K.; HAYASHIDA, A. (1990). Formation of alkoxy-derived $Y_3Al_5O_{12}$. **Journal of Materials Science Letters**, v. 2, n. 10, p. 101-103.
- 37) COCKAYNE, B. J. (1985). The uses and enigmas of the $Al_2O_3-Y_2O_3$ phase system. **Journal of the Less Common Metals**, n. 114, p. 119-206.
- 38) VERNEUIL, A. (1904). Memoiro on the artificial reproduction of ruby by fusion. **Annales de Chimie et de Physique**, v. 3, p. 20-48.
- 39) COCKAYNE, B.; CHESSWAS, M.; GASSON, D. B. (1967). Single-crystal growth of sapphire. **Journal of Materials Science**, v. 2, n. 1, p. 7-11.
- 40) GASSON, D. B.; COCKAYNE, B. (1970). Oxide crystal growth using gas lasers. **Journal of Materials Science**, v. 5, n. 2, p. 100-104.
- 41) SCHNEIDER, S. J.; ROTH, R. S.; WARING, S. J. (1961). **Journal of Research of the Natural Bureau of Standards A**, v. 65, p. 345-350.
- 42) OLDS, L. E.; OTTO, H. E. (1969). In: LEVIN, E. M. et al. **Phase Diagrams for Ceramicists**.

Columbus: American Ceramics Society, p. 311.

- 43) TOROPOV, N. A.; BONDER, I. A.; GALADHOV, Ya. F. NIKOGASYAN, Kh. S., VINOGRADOVA, N. V. (1969). *Izvestiya akademii nauk SSSR - Seriya Khimicheskaya*, n. 7, p. 1158-1165.
- 44) CLASS, W. (1968). Growth of yttrium aluminate and yttrium aluminum garnet by a hollow cathode floating-zone method. **Journal of Crystal Growth**, v. 3, n. 4, p. 241-245.
- 45) COCKAYNE, B.; PLANT, J. G.; VERE, W. (1972). Crucible-base cooling: an aid to Czochralski crystal growth. **Journal of Crystal Growth**, v. 15, p. 167-170.
- 46) IKESUE, A. (1995). Fabrication and optical-properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers. **Journal of American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 1033-1040.
- 47) KRELL, A.; KLIMKE, J.; HUTZLER, T. (2009). Transparent compact ceramics: inherent physical issues. **Optical materials**, v. 31, n. 8, p. 1144-1150.
- 48) CASOLCO, S. R.; XU, J.; GARAY, J. E. (2008). Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. **Scripta materialia**, v. 58, n. 6, p. 516-519.
- 49) MALDONADO, E. P. **Fundamentos de física de lasers**: laser de neodímio. Disponível em: <<http://puig.pro.br/Laser/FundFisLas.pdf>>. Acesso em: 30 jan. 2011.
- 50) Figura ilustrativa da estrutura garnet. Disponível em: <<http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/garnet.html>>. Acesso em: 30 jan. 2011.
- 51) WEN, L. et al. (2004). Synthesis of nanocrystalline yttria powder and fabrication of transparent YAG ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, n.24, p. 2681–2688.
- 52) GUO, X.; SAKURAI, K. (2000). Formation of yttrium aluminum perovskite and yttrium aluminum garnet by mechanical solid-state reaction. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 39, p. 1230-1234.
- 53) CHUNG, B.; PARK, J.; SIM, S. (2003). Synthesis of yttrium aluminum garnet powder by a citrate gel method. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 4, n. 3, p. 145-150.
- 54) KONG, L. B.; MA, J.; HUANG, H. (2002). Low temperature formation of yttrium aluminum garnet from oxides via a high-energy ball milling process. **Materials Letters**, v. 56, p. 344-348.
- 55) GOWDA, G. J. (1986). Synthesis of yttrium aluminates by the sol-gel process. **Journal of Materials Science Letters**, v. 5, n. 10, p. 1029-1032.

- 56) KAMAT, R.V. (1996). Synthesis of yttrium aluminum garnet by the gel entrapment technique using hexamine. **Materials Chemistry and Physics**, v. 46, p. 67-71.
- 57) INOUE, M. (1995). Glycothermal synthesis of rare earth aluminum garnets. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 226, p. 146-151.
- 58) SU, J. et al. Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) nanopowders by co-precipitation method. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 8, p. 1279-1285.
- 59) TONG, S.; LU, T.; GUO, W. (2007). Synthesis of YAG powder by alcohol-water co-precipitation method. **Materials Letters**, v. 61, p. 4287-4289.
- 60) PAN, L. (2008). Synthesis of monodispersed nanometer-sized YAG powders by a modified coprecipitation method. **Journal of Rare Earth**, v. 26, n. 5, p. 674-677.
- 61) UNITED STATES PATENT. Maggio P. Pechini. (1967). **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**, 3330697, 330.697, 11 jul. 1967.
- 62) SILVA, R. S. (2006). **Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0,30$) sinterizadas a laser**. 185 f. Tese (Doutorado em Ciências, Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- 63) KAMAT, R. V. (1991). Preparation of high grade YBCO powders and pellets through the glycerol route. **Physica C**, v. 181, p. 245.
- 64) WANG, H.; GAO L.; NIIHARA, K. (2000). Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method. **Materials Science and Engineering: A**, v. 288, p. 1-4.
- 65) WUNDERLICH, B. (1990). **Thermal Analysis**. Boston: Academic Press Inc.
- 66) POPE, M. I.; JUDD, M. D. (1980). **Differential thermal analysis**. London: Heyden & Son Ltd.
- 67) HOHNE, G. W. H.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. J. (1996). **Differential Scanning Calorimetry**. Berlin: Springer-Verlag.
- 68) BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. (2000). **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará. Apostila DRX.
- 69) KLUG, H. P.; LEROY, E. A. (1966). **X-ray diffraction procedures** – for polycrystalline and amorphous materials. 2. ed. New York: Wiley & Sons.
- 70) OSBORNE, B. G.; FEARN, T. (1986). **Near infrared spectroscopy food analysis**. Harlow:

Longman Scientific and Technical. 200 p.

- 71) SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. (2002). **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Editora Bookman.
- 72) SKOOG, D. A. et al. (2006). **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning. 1124 p.
- 73) VICENTE, F. S. (2004). **Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a base de polifosfatos de antimônio**. Tese (Doutorado) - Programa de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.
- 74) BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, n. 60, p. 309-319.
- 75) BROOK, R. J. (1996). **Processing of ceramics**. Weinheim: Wiley. v. 17A, part 1.
- 76) LIMA, E. S. et al. (2007). Sinterização do carbetto de Si com adições de Al_2O_3 -YAG e Al_2O_3 - Y_2O_3 . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador. **Anais...** Salvador: Associação Brasileira de Cerâmica.
- 77) FOUST, A. S. et al. (1960). **Principles of unit operations**. New York: John Wiley & Sons.
- 78) FORD, T. C.; GRAHAM, J. M. (1991). **An introduction to centrifugation**. Oxford: BIOS Scientific Publishers. 118 p.
- 79) SEDIMENTAÇÃO. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Sedimentação>>. Acesso em: 23 fev. 2011.
- 80) VEITCH, C. D. (1991). Synthesis of polycrystalline yttrium iron garnet and yttrium aluminium garnet from organic precursors. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 6527-6532.
- 81) CINIBULK, M. K. (1998). Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3157-3168.
- 82) SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. (2007). **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LCT. 490 p.
- 83) HAN, K. R.; KOO, H. J.; LIM, C. S. (1999). A simple way to synthesize yttrium aluminum garnet by dissolving yttria powder in alumina sol. **Journal of American Ceramic Society**, v. 82, n. 6, p. 1598-1600.
- 84) LI, J. et al. (2007). Synthesis of nanosized Nd: YAG powder via gel combustion.

Ceramics International, v. 33, p. 1047-1052.

- 85) LU, Q. et al. (2002). A novel way to synthesize yttrium aluminum garnet from metal-inorganic precursors. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 2, p. 490-492.
- 86) JIA, P. Y. et al. (2005). Pechini sol-gel deposition and luminescence properties of $Y_3Al_5-xGa_xO_{12}:Ln^{3+}$ ($Ln^{3+}=Eu^{3+}, Ce^{3+}, Tb^{3+}$; 0VxV5) thin films. **Thin Solid Films**, v. 483, p. 122–129.
- 87) XIE, C. N.; YANG, Z. M. (2011). Synthesis and characterization of mono-dispersed $Y_3Al_5O_{12}:Er^{3+}$ -coated SiO_2 nanoparticles by co-precipitation process. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 13, p. 347-354.
- 88) WEBSPECTRA. Disponível em
<<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/index.html>>. Acesso em: 29 fev. 2011.
- 89) ALLINGER, M. L. et al. (1976). **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A. 961 p.
- 90) Molécula de Glicerol. Disponível em:
<http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/glycerinep.htm>. Acesso em: 9 mar. 2011.
- 91) MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. (2009). Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648.
- 92) LI, J. G. et al. (2000). Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2395-2405.
- 93) HOLCOMBE, C. E. (1978). Yttria hydroxy-salt binders. **Journal of the American Society**, v. 61, n. 11/12, p. 481-486.
- 94) RASMUSSEN, M. D.; AKINE, M.; HUNTER, O. (1985). Processing of yttria powders derived from hydroxide precursors. **Ceramics International**, v. 11, n. 2, p. 51-55.
- 95) NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. (1971). **Infrared spectra of inorganic compounds**. New York: Academic Press.
- 96) SU, J. et al. (2005). Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) nano-powder by co-precipitation method. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 1279-1285.