

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE  
QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Elena Iraê Almeida Hummel Pimenta Santos**

**Síntese e Caracterização de Silicato de Cádmio  
dopado com íons de Metais de Transição e ou  
Terras Raras para obtenção de materiais com  
luminescência persistente**

**VERSÃO CORRIGIDA**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:  
**25/07/2022**

Elena Iraê Almeida Hummel Pimenta Santos

**Síntese e Caracterização de Silicato de Cádmio  
dopado com íons de Metais de Transição e ou  
Terras Raras para obtenção de materiais com  
luminescência persistente**

*Dissertação/Tese*

*apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de  
São Paulo para obtenção do  
Título de Mestre*

*Orientador: Prof. Dr. Flávio Maron Vichi*

São Paulo  
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:  
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

S237s Santos, Elena Iraê Almeida Hummel Pimenta  
Síntese e Caracterização de Silicato de Cádmio dopado com íons de Metais de Transição e ou Terras Raras para obtenção de materiais com luminescência persistente / Elena Iraê Almeida Hummel Pimenta Santos. - São Paulo, 2022.  
121 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.  
Orientador: Vichi, Flavio Maron

1. Luminescência Persistente. 2. Metassilicato de cádmio. 3. Rotas sintéticas. 4. Terras Raras. I. T. II. Vichi, Flavio Maron, orientador.

"Síntese e caracterização de silicato de cádmio dopado com íons de metais de transição e ou Terras Raras para obtenção de materiais com luminescência persistente"

**ELENA IRAÊ ALMEIDA HUMMEL PIMENTA SANTOS**

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestra em Ciências - no Programa de Química.

**APROVADO(A) POR:**

---

**Prof. Dr. Flavio Maron Vichi  
(Orientador e Presidente)**

---

**Prof. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves (por videoconferência)  
FFCLRP - USP**

---

**Prof. Dr. André Sarto Polo  
UFABC**

**SÃO PAULO  
22 de novembro de 2022**

## **AGRADECIMENTO(S)**

Agradeço ao programa de pós-graduação pela oportunidade de concretizar o trabalho. E aos órgãos públicos CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Flávio Maron Vichi, pelo compartilhamento de seu conhecimento, compreensão e paciência. Por ter me auxiliado da melhor maneira possível dentro das dificuldades enfrentadas

Agradeço aos meus pais, Genivaldo e Daniele, que sempre me apoiam e me ajudam quando mais preciso

Agradeço a minha irmã, Marina, pelo apoio emocional.

Ao Prof.Dr. Hermi Brito, pelo auxílio na obtenção dos espectros de emissão e excitação das amostras.

Agradeço ao Welber por me socorrer quando eu mais precisava e ao Israel, pela paciência e auxílio

Gostaria de agradecer a todos que me auxiliaram de forma direta ou indireta na construção desta dissertação. Aos funcionários e professores do Instituto de Química da USP São Paulo.

Por fim, agradeço a Deus pela presença durante os momentos mais difíceis

## RESUMO

Santos, Elena Iraê Almeida Hummel, **Síntese e Caracterização de Silicato de Cádmiio dopado com íons de Metais de Transição e ou Terras Raras para obtenção de materiais com luminescência persistente**. 2022.121p. Dissertação de mestrado- Programa de Pós-Graduação em química fundamental. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Materiais com luminescência persistente são materiais que emitem luz por longos períodos de tempo após cessada a excitação. Conhecer fatores que influenciam a luminescência, tanto na cor quanto no tempo de duração, são de extrema importância para ajustar esta propriedade conforme a aplicação. Assim, propôs-se a síntese de metassilicato de cádmio( $\text{CdSiO}_3$ ) variando o método de síntese para estudo dos efeitos na luminescência. Os métodos foram precursor fundido, hidrotermal e sol-gel. Alterações nas condições de síntese foram conduzidas no pH e na temperatura de calcinação. Também foram conduzidas dopagens com manganês, praseodímio e térbio. Os materiais obtidos foram analisados por difratometria de raio X (DRX), adsorção de nitrogênio (BET). Espectros de emissão e excitação foram obtidos, assim como medidas de tempo de vida. Os materiais sintetizados no meio ácido foram obtidos e confirmados pela difratometria, enquanto no meio básico só foi possível a obtenção com boa pureza pelo método sol-gel a  $800^\circ\text{C}$ . As amostras possuem uma variação de tamanho de cristalito entre 20-31 nm, com as amostras puras variando de 27-31 nm. As isotermas de adsorção de nitrogênio revelam uma maior área superficial para as amostras obtidas pelo método sol-gel, enquanto no método hidrotermal aparenta existir uma relação com a temperatura, possivelmente a formação de partículas maiores. Os espectros de emissão mostram cenários distintos para as amostras puras obtidas. A dopagem com manganês apresentou alterações no comprimento de onda da emissão, enquanto amostras com praseodímio apresentaram alterações na intensidade relativa de picos de transição, o que pode estar associado com alterações na rede cristalina devido às rotas sintéticas. As amostras com maior tempo de vida foram obtidas pelo método hidrotermal, seguido pelo sol-gel e por último precursor fundido. As de maior intensidade foram obtidas pelo método hidrotermal, a  $800^\circ\text{C}$ .

**Palavras-chave:** luminescência persistente, metassilicato de cádmio, rotas sintéticas, terras raras.

## ABSTRACT

Santos, E.I.A.H.P, **Synthesis and Characterization of Cadmium Silicate doped with Transition Metal and/or Rare Earth ions to obtain materials with persistent luminescence.** 2022. Masters Thesis- Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Materials with persistent luminescence are materials that emit light for long periods of time after the excitation is ceased. Knowing factors that influence luminescence, both in color and duration, are extremely important to adjust this property according to the application. Thus, to study the effects on luminescence the synthesis of cadmium metasilicate ( $\text{CdSiO}_3$ ) with different synthetic methods was proposed. The methods were molten precursor, hydrothermal and sol-gel. Changes in the synthesis conditions were carried out in the pH and calcination temperature. Dopings with manganese, praseodymium and terbium were also carried out. The resulting materials obtained were analyzed by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET). Emission and excitation spectra were obtained, as well as lifetime measurements. Doped and undoped materials were obtained in acidic medium and confirmed by diffractometry, whereas in the basic medium it was only possible to obtain them with good purity by the sol-gel method at  $800^\circ\text{C}$ . The samples have crystallite sizes varying between 20 and 31 nm, with non-doped samples ranging from 27-31 nm. Nitrogen adsorption shows samples with large surface area for those obtained by the sol-gel method, while in the hydrothermal method there appears to be a relationship with temperature, possibly due to precursor particle size. The emission spectra show different scenarios for undoped samples obtained, possibly due to the types of defects formed. Manganese doping leads to a shift in the emission wavelength, while samples with praseodymium showed changes in the relative intensity of transition peaks, which may be associated with changes in the crystal lattice due to synthetic pathways. The samples with the longest lifetime were obtained with the hydrothermal method, followed by sol-gel and finally the molten precursor method. The highest intensity was obtained by the hydrothermal method followed by calcination; at  $800^\circ\text{C}$ .

**Keywords:** persistent luminescence, cadmium metasilicate, synthetic routes, rare earth.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formação de uma banda pela sobreposição de níveis de energias de um cristal, adaptado de [11].	18
Figura 2. Representação de bandas para sólidos. a) isolantes b) semicondutor c) condutor, adaptado de [11].	18
Figura 3. Possíveis mecanismos de luminescência persistente, adaptado de [15,16 e 17].	20
Figura 4. Defeitos pontuais na rede cristalina tipo Schottky e Frenkel, adaptado de [18 e 19]	21
Figura 5. Relação entre raio iônico e número atômico, adaptado de [23]	24
Figura 6. a) Energia de ionização de Terras Raras b) Relação entre densidade de carga e raio atômico adaptado de [24]	24
Figura 7. Transições em função da energia. Figura adaptada da referência [28].	25
Figura 8. Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais de um íon em um campo de simetria octaédrica e tetraédrica, adaptado da referência [29].	26
Figura 9. a) Distribuição eletrônica de Mn <sup>2+</sup> e b) Diagrama de Tanabe Sugano para d <sup>5</sup> em um campo octaédrico: transições em azul são permitidas por spin e em vermelho proibidas por spin.	27
Figura 10. Diagrama de Dieke simplificado dos níveis de energia para íons de terra rara na matriz TRCl <sub>3</sub> , adaptado de [4 e 31].	28
Figura 11. Transições LMCT e 4f <sup>n</sup> -1-5d de terras raras, adaptado de [31].	30
Figura 12. Estrutura do CdSiO <sub>3</sub> adaptado de [38].	31
Figura 13. Possíveis defeitos em silicatos de cádmio, adaptado de [37]	33
Figura 14. Relação entre Entalpia e Caminho da Reação, adaptado de [11 ].	35
Figura 15. Esquema da mistura de reagentes sólidos.	36
Figura 16. Esquema processo Sol-gel e Reação para Alcóxido tetraetilortosilicato (TEOS) R= -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> .	38
Figura 17. Esquema da reação de condensação com Cd <sup>2+</sup> no meio.	39
Figura 18. Mecanismos de síntese pelo Método Sol-Gel; (a) catálise ácida e (b) e catálise básica, adaptado [66].	39
Figura 19. Estruturas de gel resultantes de hidrólise por catálise ácida e catálise básica, adaptado de [67].	40
Figura 20. Diagrama de pressão versus temperatura para água pura com o fator de preenchimento da autoclave. Temperatura crítica T <sub>c</sub> = 374,1°C, adaptado de [68].	41
Figura 21. Esquema do procedimento experimental para o método Cerâmico/Precursor Fundido.	46



- Figura 22. Esquema do procedimento experimental para o método Sol-Gel. 47
- Figura 23. Esquema do procedimento experimental para o método Hidrotermal. 48
- Figura 24. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e carbonato de Cádmio ( $\text{CdCO}_3$ ) a  $800^\circ\text{C}$ . Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho. Contaminantes com a formação de ortossilicato de cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) e óxido de cádmio ( $\text{CdO}$ ) e # silicato de sódio não reagido. 51
- Figura 25. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e nitrato de Cádmio ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ) a  $800^\circ\text{C}$ . Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho e 2:1 em azul. Com formação de fases do silicato de cádmio e contaminante óxido de cádmio com #silicato de sódio não reagido. 52
- Figura 26. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e Acetato de Cádmio ( $\text{CdAc}$ ) a  $800^\circ\text{C}$ . Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho e 2:1 em azul. Com formação de fases do silicato de cádmio e contaminante óxido de cádmio com #silicato de sódio não reagido. 54
- Figura 27 Amostra produzida a partir do acetato de cádmio ( $\text{CdAc}$ ), estequiometria 2:1 a  $800^\circ\text{C}$  55
- Figura 28. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e Cloreto de Cádmio a  $800^\circ\text{C}$ . Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho e 2:1 em azul com formação de metasilicato de cádmio e ortossilicato de Cádmio  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ . 56
- Figura 29. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e Cloreto de Cádmio a  $800^\circ\text{C}$  dopadas com a) 1%Mn, b) 0,5%Pr, c) 0,5%Tb, d) 1%Mn0,5%Tb e e) 1%Mn0,5%Pr. 58
- Figura 30. Caracterização da amostra obtida pelo método de precursor fundido a partir de sílica mesoporosa e cloreto de cádmio sem dopagem. a) Isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  e b) Difratoograma de raio X da sílica amorfa sintetizada. 59
- Figura 31. Difratoogramas de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método de precursor fundido a partir de sílica mesoporosa e cloreto de cádmio sem dopagem a  $800^\circ\text{C}$ . Em preto sílica mesoporosa (amorfa) e estequiometrias dos precursores; 1:1 em vermelho e 3:1 em azul, com formação de ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ). 59
- Figura 32. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor de nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  em temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  (preto) e  $800^\circ\text{C}$  (vermelho) : a) meio ácido e b) meio básico com a formação ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) . 61
- Figura 33. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor de nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  em temperatura de  $800^\circ\text{C}$  ; meio ácido (azul) e meio básico (vermelho) com dopantes com a) 1%Mn, b) 0,5%Pr, c) 1%Mn0,5%Pr . 62
- Figura 34. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor de acetato de cádmio ( $\text{CdAc}$ ), 2:1 e em temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  (preto) e  $800^\circ\text{C}$  (vermelho) a) meio ácido e b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio com picos associados a presença de  $\text{CdO}_2$  e a fase ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ), predominante em meio básico 63
- Figura 35. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 2:1 e em temperaturas de (preto) e  $800^\circ\text{C}$  (vermelho): (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio e presença de halo amorfo (sílica não reagida) a  $600^\circ\text{C}$ . 64
- Figura 36. DRX das amostras produzidas por sol-gel com o precursor cloreto. 64
- Figura 37. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 2:1 e em temperaturas de  $600^\circ\text{C}$  (preto) e  $800^\circ\text{C}$  (vermelho): (a) meio ácido (b) meio básico dopadas com 1%Mn, 0,5%Pr, 0,5%Pr e 1%Mn. 66

- Figura 38. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de 600 °C: (a) meio ácido (b) meio básico dopadas com 1%Mn, 0,5%Pr, 0,5%Pr e 1%Mn. 67
- Figura 39. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de 800 °C: (a) meio ácido (b) meio básico dopadas com 1%Mn (Mn),0,5%Pr (Pr), 0,5%Pr e 1%Mn (MnPr). 68
- Figura 40. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método hidrotermal com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de 600 °C (vermelho) e 800 °C (azul), não calcinadas (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio 69
- Figura 41. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método hidrotermal em ph ácido com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de (a) 800 °C e (b) 600 °C dopadas com 1%Mn (Mn),0,5%Pr (Pr), 0,5%Pr e 1%Mn (MnPr). 70
- Figura 42 Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método hidrotermal com precursor nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  1:1 em temperaturas de 600 °C (vermelho) e 800 °C (azul) , não calcinadas (preto): (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de metasilicato, e fase amorfa em 600 °C. 71
- Figura 43. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método hidrotermal com precursor nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  1:1 em temperaturas de 900 °C (verde), 800 °C (azul) ,600 °C (vermelho) e não calcinadas (preto) dopadas com 1%Mn): (a) meio ácido (b) meio básico com a contaminação ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) em meio básico. 72
- Figura 44. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método hidrotermal com precursor acetato de cádmio ( $\text{CdAc}$ ) 1:1 em temperaturas de 800 °C (azul) ,600 °C (vermelho) e não calcinadas (preto): (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de CdO. 73
- Figura 45. Isotermas obtidas por adsorção de nitrogênio das amostras sintetizadas pôr a) Precursor fundido a 800 °C b) Sol-gel a 800 °C e 600 °C , meio ácido e a 800 °C, meio básico e c) Hidrotermal a 800 °C e 600 °C. 76
- Figura 46. Histograma da distribuição dos poros versus o volume de amostras sintetizadas pôr a) Precursor fundido a 800 °C b) Sol-gel a 800 °C, meio básico e meio ácido; e sol-gel a 600 °C meio ácido, (c) Hidrotermal a 800 °C e 600 °C. 79
- Figura 47. Espectros de a) excitação e b) emissão do silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$  produzido pelo método precursor fundido com o cloreto de cádmio como fonte de Cd e o silicato de sódio. 80
- Figura 48. Comparação dos espectros de emissão do silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$  produzido pelo método precursor fundido com sílica mesoporosa como fonte de Cd e o silicato de sódio para amostra pura (vermelho  $\text{ex}=240\text{nm}$ ) e (preto  $\text{ex}=283\text{nm}$ ) e amostra dopada com 1% Mn (verde  $\text{ex}=240\text{nm}$ ) e (azul  $\text{ex}=283\text{nm}$ ). 82
- Figura 49. Comparação de espectros de excitação do silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$  produzido pelo método precursor fundido com  $\text{CdCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ . para amostra dopadas com (a) 0,5%Pr e (b) 1%Mn 0,5%Pr (MnPr). 83
- Figura 50. Espectros de excitação das amostras obtidas com 0,5%Tb e 1%Mn 0,5%Tb 83
- Figura 51. Comparação de espectros das amostras dopadas obtidas pelo método precursor fundido. 84
- Figura 52. Identificação das transições na amostra dopada com 0,5%Pr. 85
- Figura 53. Identificação das transições na amostra dopada com 1%Mn e 0,5%Pr 85
- Figura 54. Identificação das transições na amostra de 0,5%Tb 86
- Figura 55. Identificação das transições na amostra de 1%Mn 0,5%Tb 86

Figura 56. Espectros de excitação das amostras obtidas via sol-gel nitrato.	87
Figura 57. Espectros de emissão das amostras produzidas via sol-gel nitrato	88
Figura 58. Espectros de excitação das amostras obtidas via sol-gel cloreto a 600°C	89
Figura 59. Espectros de excitação das amostras produzidas via sol-gel cloreto a 800°C	89
Figura 60. Espectro de emissão das amostras não dopadas obtidas via sol-gel. Temperaturas de 800°C (meio ácido e meio básico), 600°C( meio ácido e meio básico), e a partir do nitrato em meio ácido.	90
Figura 61. Espectros de emissão para as amostras produzidas via sol-gel cloreto de cádmio a) 600°C e b)800°C em meio ácido.	91
Figura 62. Espectro de emissão das amostras obtidas via sol-gel cloreto de cádmio em meio básico a 800°C	92
Figura 63. Espectros de a) excitação e b) emissão dos materiais obtidos por hidrotermal antes da calcinação.	93
Figura 64. Espectros de excitação das amostras produzidas via hidrotermal a 600°C e 800°C	94
Figura 65. Espectro de emissão das amostras obtidas via hidrotermal a 600°C	95
Figura 66. Espectros de emissão das amostras obtidas pelo método hidrotermal a 800°C	95
Figura 67. Comparação da emissão das amostras puras obtidas pelo método hidrotermal.	96
Figura 68. Comparação a) luminescência das amostras não dopadas b) relação entre tamanho do cristalito e intensidade.	97
Figura 69. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras não dopadas e b) Registros visuais das amostras não dopadas.	99
Figura 70. Comparação das emissões no material dopada com 1% Mn	100
Figura 71. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras dopadas com 1% Mn b) Relação entre tamanho do cristalito e intensidade c) Registros visuais das amostras não dopadas.	100
Figura 72. Espectro dos materiais dopados com a) Tértbio e b) Manganês e Tértbio.	101
Figura 73. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras contendo Tértbio b) Registros das amostras não dopadas.	102
Figura 74. Comparação das emissões de Praseodímio.	102
Figura 75. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras de Praseodímio e b) Relação entre intensidade e tamanho de partícula e c) Registros visuais das amostras não dopadas.	104
Figura 76. Comparação das a) emissões de 1% Mn 0,5% Pr, b) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras dopadas com Manganês a 1% e Praseodímio 0,5%, c) Relação com cristalito e d) Registros visuais das amostras não dopadas.	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de fenômenos de luminescência quanto a Fonte de Excitação	16
Tabela 2. Tipos de fenômenos de luminescência quanto ao Mecanismo de Emissão	16
Tabela 3. Propriedades físicas de fontes de cádmio, adaptado de [63]	37
Tabela 4. Fontes de cádmio e silício empregadas em cada método	44
Tabela 5. Condições analisadas em cada método	45
Tabela 6. Estimativa do pico amorfo	60
Tabela 7. Estimativas do pico amorfo das amostras sol-gel 1:1 cloreto de cádmio.	65
Tabela 8. Estimativas do pico amorfo das amostras sol-gel 2:1 cloreto de cadmio.	66
Tabela 9. Tamanho do cristalito calculado para as amostras dopadas obtidas	74
Tabela 10. Tamanho do cristalito calculado para as amostras dopadas obtidas	75
Tabela 11. Valores de área superficial obtidos para as diferentes amostras.	77
Tabela 12. Picos de emissão registrados para as amostras não dopadas via sol-gel	90
Tabela 13. Tempo de vida $\tau$ médios calculados para o método precursor fundido	107
Tabela 14. Tempo de vida $\tau$ médios calculados para amostras não dopadas	108
Tabela 15. Tempo de vida $\tau$ médios calculados para amostras dopadas	108

## LISTA DE SIGLAS

DRX	difratometria de raio X
BET	adsorção de nitrogênio
Nm	Nanômetro
°C	Grau Celsius
LMCT	Transição de transferência de carga de ligante para Metal
TEOS	Alcóxido tetraetilortosilicato
T <sub>c</sub>	temperatura crítica
BV	Banda de valência
BC	banda de condução
E <sub>g</sub>	energia ou tamanho do band gap
kT	ganho de energia térmica
V	vacância na Notação de Kroger-Vink
(ΔS)	Entropia
(ΔH)	Entalpia
Δr	raios dos íons dopantes
(TR ou RE)	terras raras
(MT)	metais de transição
UV-Vis	Espectroscopia ultra-violeta-visível
Oh	Octaédrica
Td	Tetraédrica
cm <sup>-1</sup>	Unidade de número de onda
Å	Angstrom
eV	unidade de band gap
h	Hora
E <sub>a</sub>	energia de ativação de um processo
kbar	Unidade de pressão kilobar
CTAB	brometo de hexadeciltrimetilamônio
ml	Mililitros
TEOS	Tetraetilortosilicato
BET	Metodo Brunauer, Emmet e Teller
JCPDS	biblioteca JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).
τ	tempo de vida da luminescência
TGA	Termogravimetria
m <sup>2</sup> /g	área superficial
DFT	Método teoria de funcional de densidade
CIE	Diagrama de cromaticidade
H	Hidrotermal
SG	Sol-Gel
PR	Precursor/Cerâmico

## SUMARIO

<b>1. Introdução</b> .....	<b>15</b>
1.1. Luminescência .....	15
1.2. Luminescência persistente .....	17
1.3. Defeitos .....	21
1.4. Dopantes terras raras e metais de transição.....	23
1.5. Espectroscopia de terras raras e metais de transição.....	25
1.6. Silicato de cadmio ( $\text{CdSiO}_3$ ).....	30
1.7. Rotas de Síntese.....	34
1.7.1. Rota Cerâmico/Precursor fundido .....	34
1.7.2. Rota Sol-gel.....	37
1.7.3. Rota Hidrotermal .....	40
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>43</b>
<b>3. Metodologia</b> .....	<b>44</b>
3.1. Amostra .....	44
3.1.1. Precursores .....	44
3.1.2. Elementos Dopantes .....	44
3.1.3. Variações nas condições de síntese; estequiometria, temperatura e acidez do meio .....	44
3.2. Método de Síntese .....	45
3.2.1. Cerâmico/Precursor fundido.....	45
3.2.2. Sol-gel .....	46
3.2.3. Hidrotermal.....	47
3.3. Caracterização .....	48
3.3.1. Difractometria de raio X .....	48
3.3.2. Área Superficial e Adsorção de nitrogênio .....	48
3.3.3. Espectrofluorimetria .....	49
<b>4. Resultados e Discussão (Caracterização)</b> .....	<b>51</b>
4.1. Síntese pelo método Cerâmico/Precursor fundido .....	51
4.1.1. $\text{CdCO}_3$ .....	51
4.1.2. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .....	52
4.1.3. $\text{CdAc}$ .....	53
4.1.4. $\text{CdCl}_2$ .....	56
4.2. Síntese pelo método Sol-gel .....	61
4.2.1. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .....	61
4.2.2. $\text{CdAc}$ .....	63
4.2.3. $\text{CdCl}_2$ .....	64
4.3. Síntese pelo método Hidrotermal.....	69

4.3.1. CdCl <sub>2</sub> .....	69
4.3.2. Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	71
4.3.3. CdAc .....	72
4.4. Tamanho do cristalito.....	73
4.5. Area Superficial e Absorção de nitrogênio .....	75
<b>5. Resultados e Discussão (Luminescência).....</b>	<b>80</b>
5.1. Emissão e Excitação .....	80
5.1.1. Cerâmico/Precursor fundido .....	80
5.1.1.1 <b>Amostra não dopada e dopada com 1%Mn</b> .....	80
5.1.1.2 Amostras dopadas com terras raras .....	83
5.2. Sol-gel .....	87
5.2.1. Fonte de Nitrato .....	87
5.2.2. Fonte de Cloreto.....	98
5.3. Hidrotermal .....	93
5.4. Comparação das emissões .....	97
5.5. Tempo de vida da luminescência .....	107
<b>6. Conclusão .....</b>	<b>110</b>
<b>7. Perspectiva e trabalhos futuros .....</b>	<b>112</b>
<b>8. Bibliografia .....</b>	<b>113</b>
<b>Anexos .....</b>	<b>119</b>
<b>Sumula Curricular .....</b>	<b>121</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1 Luminescência**

O termo luminescência tem origem do latim (lumen=luz) e, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define “o processo de uma espécie excitada eletronicamente ou vibracionalmente, em não-equilíbrio térmico com o meio, emitir radiação espontaneamente” [1].

Este termo foi primeiramente introduzido por Eilhard Wiedemann em 1888, definindo qualquer fenômeno de luz que não resulta somente do aumento de temperatura de um corpo [2]. Ambas as definições procuram diferenciar o processo de luminescência do processo de incandescência, no qual a luz resulta do aquecimento vigoroso de um corpo.

O fenômeno de luminescência se relaciona com a conversão da energia de excitação em emissão de radiação, normalmente como luz na região do visível. A luminescência pode ser definida pela fonte de excitação, fornecendo o prefixo relacionado com o tipo de processo [3,4]. Por exemplo, fotoluminescência: “luminescência gerada pela luz”. Da mesma forma, o mecanismo com que a radiação é emitida pode ser diferenciado, resultando sobretudo em tempos de vida diferentes para a luminescência.



Tabela 1. Tipos de fenômenos de luminescência definidos quanto a Fonte de Excitação

<b>Fonte de Excitação</b>	<b>Definição</b>
Bioluminescência	luminescência produzida por organismos vivos [1]
quimioluminescência	emissão de luz produzida por uma reação química [1]
eletroluminescência	energia excitadora provém de corrente elétrica [1]
Fotoluminescência	fotoexcitação do material emissor [1]
radioluminescência	luminescência proveniente da radiatividade [1]
Sonoluminescência	emissão induzida por ondas de som [1]
termoluminescência	processo de emissão de luz de um isolante ou semicondutor previamente exposto à radiação através de estímulo térmico [1]
piezoluminescência	luminescência observada quando alguns sólidos sofrem diferença de pressão [1]
Triboluminescência	luminescência gerada pela fricção de certos sólidos [1]

Tabela 2 Tipos de fenômenos de luminescência definidos quanto a Mecanismos de Emissão

<b>Mecanismo de Emissão</b>	<b>Definição</b>
fluorescência	decaimento eletrônico entre estados permitidos singleto-singleto. Curta duração.[3]
fosforescência	transição proibida por spin $\Delta S \neq 0$ de um estado tripleto para um estado singleto Longa duração.[3]
luminescência persistente	Aprisionamento de elétrons resultando no prolongamento da luminescência. Longa duração [5]

Os materiais com luminescência são materiais que despertam interesse desde sua primeira observação na antiguidade com corpos de ocorrência natural, como fungos e larvas bioluminescentes. O primeiro sólido com luminescência persistente, por sua vez, foi registrado em um poema durante a dinastia Song, (960 a 1279), que relata uma pintura de uma vaca descansando no pasto, a qual poderia ser vista mesmo de noite. [5,6]

Os primeiros estudos registrados de sólidos com luminescência se dão em 1603 com a produção da pedra de Bolonha, na Itália, obtida pelo aquecimento da mistura de sulfato de bário, na forma de barita, e carvão. O sólido obtido apresentava uma cor azulada durante a noite que podia ser recriada com a exposição ao sol. Isto conferiu o nome *lapis solaris* (pedra solar) a esta pedra pelos alquimistas, posteriormente se modificando para *phosphorus* ou “fósforo” (portador de luz) termo que passou a definir qualquer material com brilho no escuro. [5,6,7]

Hoje o nome *phosphorus* é reservado ao elemento fósforo, enquanto o termo *phosphor* define sólidos com luminescência. Em português o termo “fosforo” define tanto o elemento quanto um sólido luminescente, porém o termo “luminóforo” é mais comumente empregado.

Estes materiais apresentam potencial de aplicação em diversas áreas, como por exemplo elementos de sinalização e segurança, fontes de luz como na produção de “*Light emitting diodes*” LEDs e elementos decorativos [3,4]. Também se estuda o uso destes em química forense na identificação de impressões digitais e como nanossondas em biomedicina [5,8,9].

## 1.2 Luminescência persistente

Emissão de luz que perdura por longos períodos, indo de segundos até dias após cessada a excitação, é o que define a luminescência persistente [1,5]. Este fenômeno é relatado no geral em sólidos inorgânicos, porém, devido ao nome genérico, esta propriedade é muitas vezes confundida com a fosforescência de materiais orgânicos, a qual apresenta um mecanismo distinto [3,5] sendo fosforescência o fenômeno que ocorre com a emissão de luz entre estados de energia com multiplicidade distinta de spin, sendo o cruzamento Inter sistema o responsável pelo prolongamento da vida. No caso da luminescência persistente o aprisionamento de elétrons e conseqüente desprendimento é o que resulta no prolongamento do decaimento.

Na prática os dois fenômenos podem ser diferenciados em dois fatores: Relação com temperatura e duração da emissão. A fosforescência tende a prolongar o tempo de decaimento em baixas temperaturas, enquanto a luminescência persistente é um processo termo estimulado. Da mesma forma, a duração das emissões por fosforescência se dão em segundos, enquanto a luminescência persistente perdura por horas ou dias.[10]

Em sólidos cristalinos os níveis de energia dos átomos se encontram muito próximos entre si, resultando em um comportamento quase contínuo onde bandas discretas deveriam existir, constituindo o que se entende por bandas de energia. A Banda de valência (BV) é a banda de maior energia encontrada ocupada por elétrons no zero absoluto ( $T=0K$ ) e a banda de condução (BC) é a banda mais baixa com estados eletrônicos vazios [11].

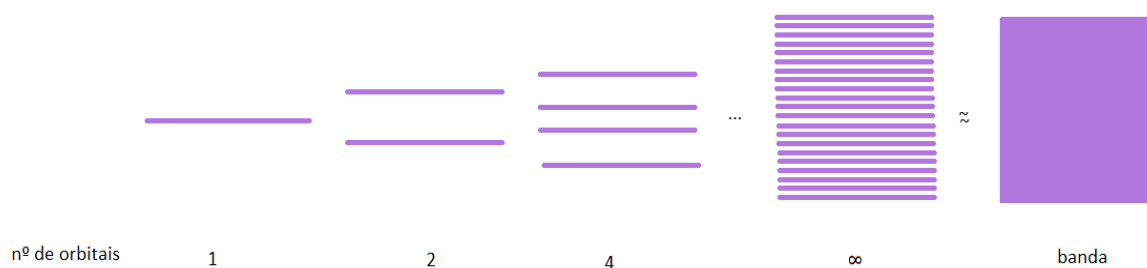


Figura1. Formação de uma banda pela sobreposição de níveis de energias de um cristal, adaptado de [12].

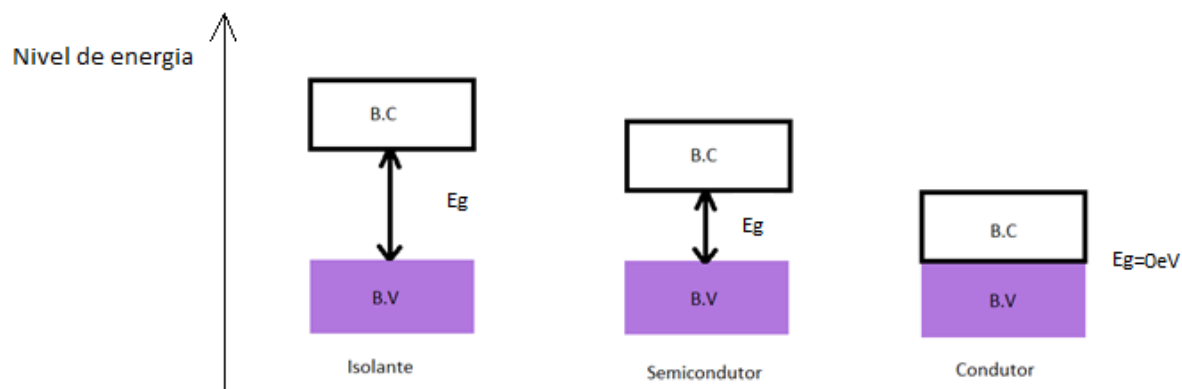


Figura 2. Representação de bandas para sólidos. a) isolantes b) semicondutor c) condutor, adaptado de [12].

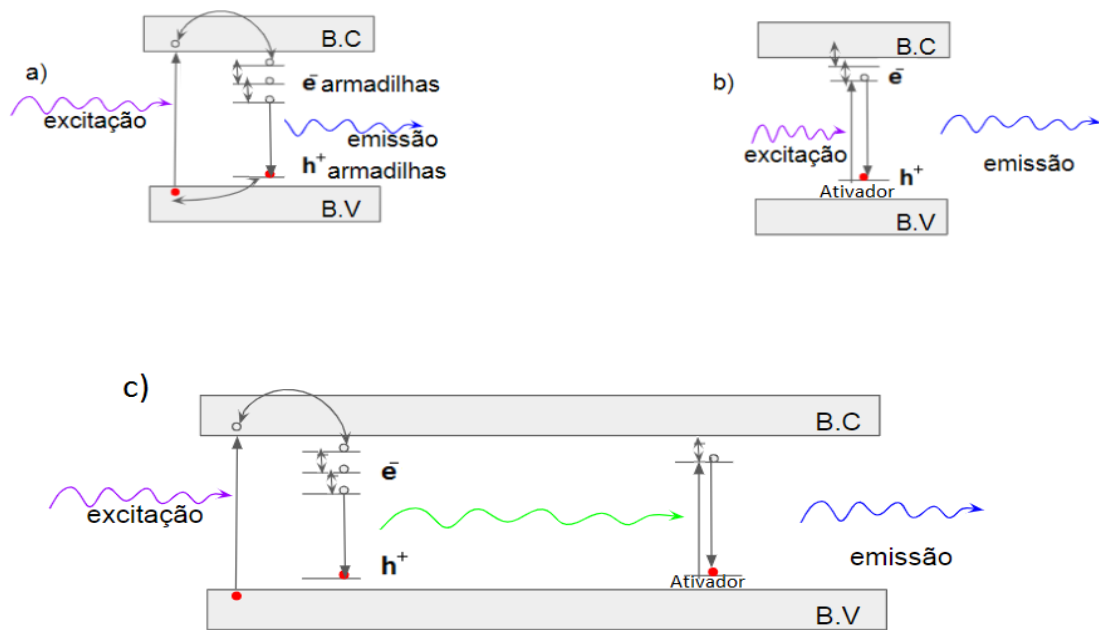
A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução determina o *band gap* ou banda proibida, assim chamada pela ausência de estados de energia permitidos, em um sólido perfeito. A energia ou tamanho do band gap ( $E_g$ )

determina se o material é isolante, semicondutor ou condutor, dependendo da proximidade ou sobreposição entre os dois níveis (figura 2.) [12]

Transições eletrônicas interbanda ocorrem quando elétrons da banda de valência absorvem energia, levando-os a serem promovidos para estados de maior energia na banda de condução. Neste processo são criados o par elétron-buraco, sendo que o buraco o resulta do espaço deixado pelo elétron. A recombinação deste par com o retorno do elétron ao estado inicial resulta em dois possíveis processos: emissão radiativa (fóton) ou emissão não radiativa (fônon) [12-14]

Por outro lado, em um sólido real, a presença de defeitos e impurezas na rede cristalina - defeitos pontuais- pode gerar níveis de energia na banda proibida. Estes podem ser ocupados tanto por elétrons quanto por buracos. Desta maneira esses níveis são chamados de armadilhas ou centros de cor quando participam do processo de emissão.[14]

Vários mecanismos de luminescência persistente são apresentados na literatura. Em todos eles existe a dependência da presença de armadilhas no material. Estas são responsáveis pelo prolongamento do tempo de vida da emissão pelo armazenamento da energia. [5,16-18] Os elétrons armadilhados não podem se recombinar diretamente, dependendo de uma pequena energia térmica de ativação. Isso faz com que os elétrons sejam liberados lentamente, retardando o processo[10]. Quanto mais profundas as armadilhas mais energia é necessário, podendo chegar a um ponto em que a temperatura ambiente não é suficiente para promover o desarmadilhamento. Sendo assim, a necessidade de energia térmica para ocorrer a liberação de elétrons trapeados evidencia que a luminescência persistente também é um fenômeno termoestimulado.



1

Figura 3. Possíveis mecanismos de luminescência persistente, adaptado de [16,17 e 18].

Os mecanismos apresentados pela figura 3 são a imaginação de 3 possíveis cenários para a luminescência persistente, baseados em mecanismos sugeridos na literatura [16-18]. Na figura 3.a a excitação é direta no band gap do material, seguido pelo processo de armadilhamento. Este material poderia ser uma matriz sem dopantes, somente com os defeitos intrínsecos.

Em 3.b, por outro lado, a luminescência persistente estaria ocorrendo devido a presença de um íon ativador, o qual seria o principal responsável pela emissão do material. E 3.c, a excitação daria na matriz e posteriormente esta seria transmitida para o íon ativador, se tratando de uma excitação indireta para o centro de cor.

Val ressaltar que mesmo que o princípio da luminescência persistente seja bem entendido, detalhes sobre os mecanismos ainda geram debates. Um bom entendimento do sistema de armadilhas e do posicionamento dos níveis de energia dos defeitos no band-gap do material é necessário para o entendimento desses sistemas.[10]

### 1.3 Defeitos

Os defeitos intrínsecos são defeitos da formação do cristal, sendo estes classificados de acordo com sua extensão em defeitos pontuais e defeitos extensivos. Este trabalho se foca nos defeitos pontuais que são principais responsáveis pelas alterações na luminescência.

Os defeitos pontuais incluem principalmente defeitos do tipo Schottky e Frenkel. No defeito tipo Schottky há vacâncias de ânions e cátions na rede cristalina geradas pelo deslocamento para a superfície do material. No defeito tipo Frenkel um íon é deslocado de sua posição inicial para um interstício entre átomos da rede. [19,20]

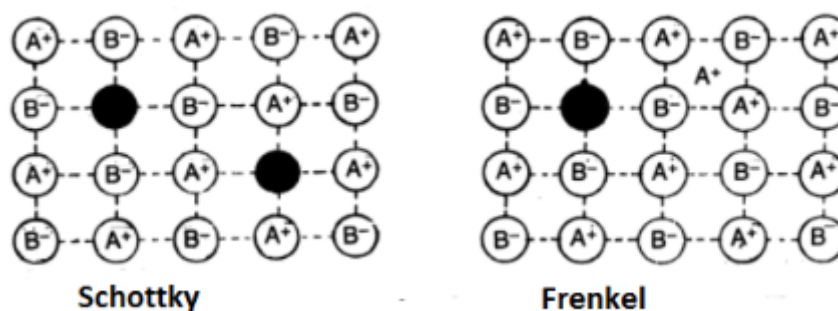


Figura 4. Defeitos pontuais na rede cristalina tipo Schottky e Frenkel, adaptado de [19 e 20]

Outros exemplos de defeitos pontuais são os defeitos do tipo anti-Schottky, onde ocorre o processo inverso de saída de íons da superfície do material para posições intersticiais e o pseudo-Schottky, em que a formação de vacâncias se dá devido aos reagentes do composto. [22]

A notação dos defeitos pode-se utilizar da Notação de Kroger-Vink [21] em que:

- Símbolo principal – denota a espécie envolvida, isto é, o símbolo químico de um elemento, ou a letra V no caso de uma vacância.
- Subscrito – A posição cristalográfica ocupada pelas espécies envolvidas ou a letra i no caso de uma posição intersticial.
- Sobrescrito – Carga elétrica efetiva do defeito (diferença entre a carga real da espécie de defeito e a espécie que teria ocupado o mesmo sítio em um cristal perfeito).

- uma linha ou sinal de apóstrofo (') para cada carga negativa, um ponto (•) para cada carga positiva, ou um x (x) para cargas efetivas nulas ou zero.

Os defeitos podem atuar de duas maneiras em um sólido com luminescência persistente: Armadilhamento de elétrons e buracos e/ou como centros de cor. Os defeitos podem envolver os elementos constituintes do material, descritos anteriormente, ou pela incorporação de outras substâncias, chamadas de defeitos extrínsecos ou dopantes. [19] Sendo assim a presença de defeitos pode levar tanto ao processo de emissão, quanto a variação de cor, tempo e intensidade da luminescência.

Os defeitos são chamados de ativadores da luminescência quando estes são os centros luminescentes [20]. Normalmente a matriz ou uma combinação entre a matriz e o ativador incorporado absorvem a excitação. O ativador então re-emite a excitação como um fóton. A cor e intensidade comumente são dependente de alguns fatores: da natureza do ativador, da configuração eletrônica de íons dopantes e da posição do centro de emissão no band-gap do material. [15,19,20] A duração da luminescência, por sua vez, dependerá da posição das armadilhas no material.

Desta forma cada combinação destes fatores pode levar a cenários diferentes. Em alguns casos o ativador não possui configuração adequada para absorver energia, sendo necessário um sensibilizador. [20]

É possível também que a luminescência seja resultado da recombinação direta entre as bandas da matriz, não necessitando de um ativador. Neste caso existem somente os defeitos intrínsecos do material se comportando como armadilhas e centros de cor, sendo a variação da cor da emissão nestes casos uma variação do tipo de defeito. No caso do  $\text{CdSiO}_3$ , isso ocorre por exemplo variando a cor do azul, defeitos na rede de Silício, para o vermelho, defeitos de vacância de CdO.

Outro possível cenário que pode ocorrer tanto com defeitos intrínsecos quanto extrínsecos é a presença destes levar a inibição de luminescência, sendo neste caso chamados de supressores. [20] Isto pode ocorrer quando a presença do defeito leva a uma emissão não-radiativa.

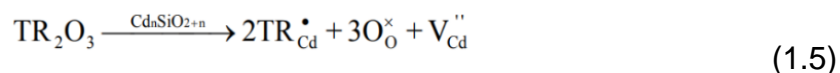
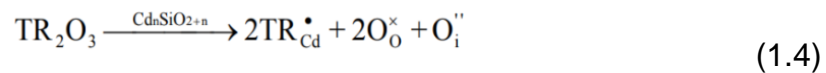
#### 1.4 Dopantes terras raras e metais de transição

A inclusão de defeitos extrínsecos, como a inclusão de dopantes é uma das maneiras de ativar a emissão. Para se obter uma solução sólida é necessário que a *Regra de Vegard* [24] seja obedecida:

- i) A diferença entre os raios iônicos dos íons dopantes dos íons a serem substituídos não pode ser maior que 15%.  $\Delta r < 15\%$
- ii) Os íons devem possuir a mesma valência
- iii) As estruturas devem ser similares

A utilização de íons com raios muito diferentes pode levar a distorções na rede cristalina, possivelmente resultando em segregação de fases. [24] A diferença de valência entre o dopante e o íon, por outro lado, pode gerar defeitos para manter a neutralidade do sistema, os quais podem se comportar como armadilhas.

No caso de silicatos de cádmio, a dopagem com íons  $TR^{3+}$  pode gerar os seguintes defeitos mais prováveis em um silicato de cádmio  $Cd_nSiO_{2+n}$  resultante da compensação de carga [27]:



Pela equação (1.4) é possível que a entrada de dois íons  $TR^{3+}$  em sítios de  $Cd^{2+}$  resultem em uma carga relativa positiva e um oxigênio em posição intersticial. De outra forma a entrada de dois íons  $TR^{3+}$  pode gerar uma vacância de cádmio, descrito pela equação (1.5)

Com o silicato de cádmio é relatado na literatura sucesso na dopagem com materiais que obedecem a regra de Vegard na diferença de raios iônicos, como terras raras (TR) com raios entre  $0,081 \text{ nm} < TR < 0,109 \text{ nm}$  (Figura 5) e metais de transição (MT) como  $Mn^{2+}$  ( $0,096 \text{ nm}$ , coordenação octaédrica), com raios próximos ao  $Cd^{2+}$  ( $0,095 \text{ nm}$ ).



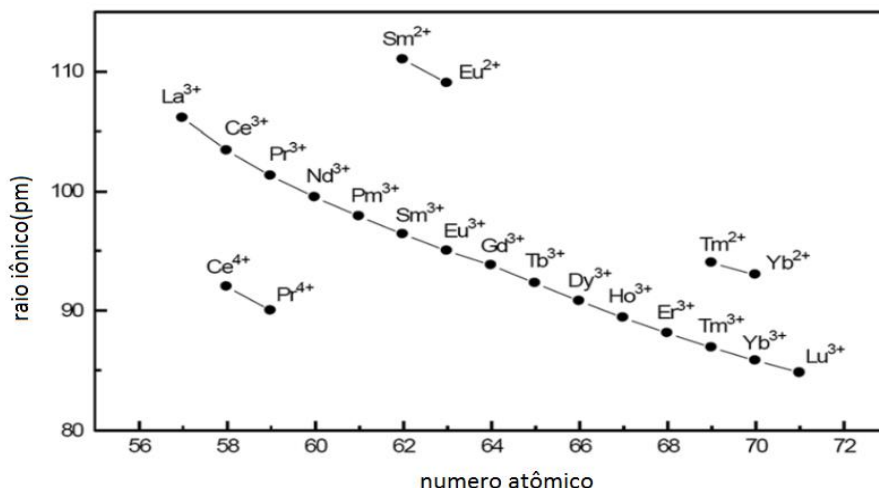


Figura 5. Relação entre raio iônico e número atômico, adaptado de [25]

O grupo das terras raras compreende os elementos da tabela periódica do grupo dos lantanídeos (La-Lu) com configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^{n+1}6s^2$  ou  $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ . Estes são assim chamados pois eram de difícil obtenção. O íon mais comumente estável é o íon trivalente com configuração  $[\text{Xe}] 4f^n \text{TR}^{3+}$ , porém configurações bivalentes e tetravalentes são possíveis para certos íons. A estabilidade destes íons pode ser estudada pela energia de ionização [27].

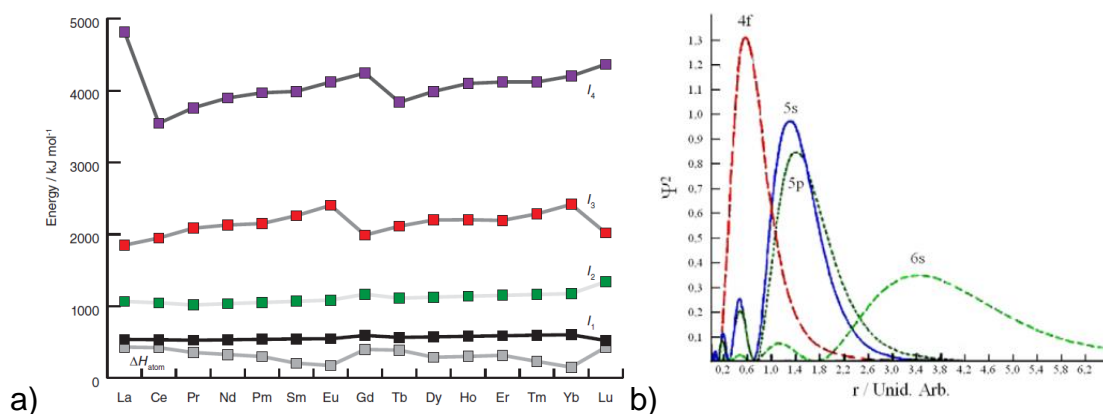


Figura 6. a) Energia de ionização de Terras Raras b) Relação entre densidade de carga e raio atômico [26]

Nota-se que a primeira e segunda energia de ionização não sofrem muitas alterações. Entretanto a terceira energia de uma transição entre  $\text{TR}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$  e a quarta entre  $\text{TR}^{3+} \rightarrow \text{TR}^{4+}$  apresentam diferenças significativas.

As energias de ionização maiores mostram que o processo de transição  $TR^{n+} \rightarrow TR^{(n+1)+}$  é menos favorável, indicando o estado inicial como o mais estável. Da mesma forma, energias menores indicam que a ionização é mais favorável, e o estado final mais estável.

Os íons tetravalentes estáveis são encontrados para os átomos cério  $Ce^{4+}$  e bivalente para o európio  $Eu^{2+}$ , por exemplo, com configurações eletrônicas  $[Kr] 4d^{10} 5s^2 5p^6$  e  $[Xe]4f^7$  que se justificam devido aos orbitais totalmente preenchidos do Cério e a relativa estabilidade do orbital semipreenchido  $4f^7$  do európio.

O tamanho dos íons diminui com o aumento do número atômico. Isso também é notado para os átomos do lantânio (número atômico 57) ao lutécio (número atômico 71). Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica, e se caracteriza pela blindagem imperfeita dos elétrons presentes no orbital  $4f$  de caráter mais difuso, implicando em maior carga efetiva sentida por cada elétron, atraindo a nuvem eletrônica e resultando em redução sucessiva dos raios iônicos e atômicos com o aumento da carga nuclear.[12]

### 1.5 Espectroscopia de terras raras e metais de transição

As transições eletrônicas ocorrem devido a absorção de energia. A Espectroscopia estuda os fenômenos de interação entre energia de ondas eletromagnéticas e a matéria, o que pode resultar em vários fenômenos como descritos na figura 7.

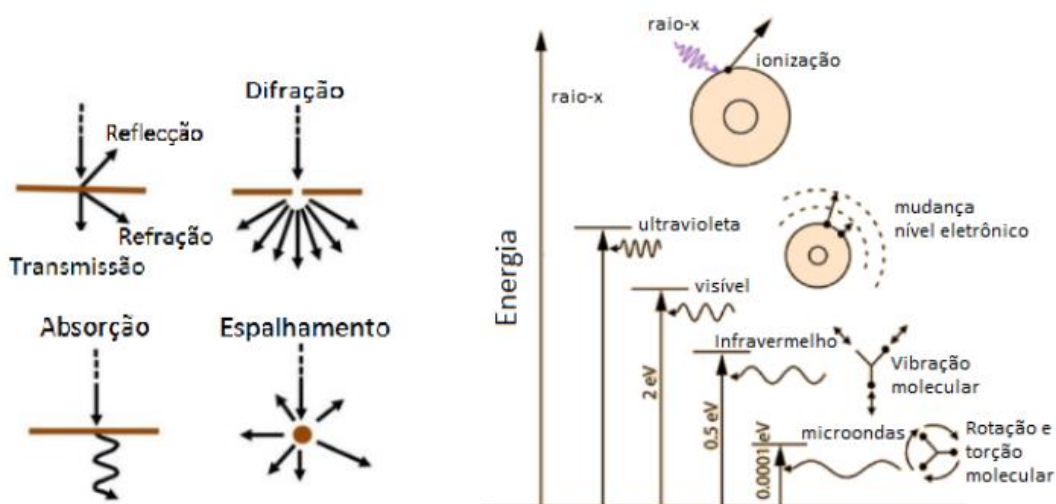


Figura 7. Transições em função da energia. Figura adaptada da referência [30].

A energia necessária para alterar o estado eletrônico se encontra na região do visível ao ultravioleta. Radiações mais energéticas, como raios X, podem causar a ejeção de elétrons, enquanto radiações menos energéticas causam transições rotacionais e vibracionais. Existem casos específicos que fogem a esse exemplo, como os cintiladores, que convertem energias ionizantes em fótons e por isso são usados na detecção de radiação. [5]

Cada estudo espectroscópico é vulgarmente conhecido pelo tipo de energia envolvida, como espectroscopia UV-Vis que auxilia a estudar os fenômenos de transição eletrônica, podendo explicar fenômenos como a cor dos objetos e reações como fotossíntese [30]. Equipamentos específicos com detectores adequados, como um fluorímetro, auxiliam a analisar transições radiativas como a luminescência.

Os níveis de energia dos íons de metais de transição, como o  $Mn^{2+}$  utilizado neste trabalho, sofrem desdobramento principalmente nos níveis dos orbitais  $d$ . Isto ocorre pela maior influência do campo cristalino devido à externalidade do orbital  $d$  e a blindagem fraca consequente [12].

As simetrias mais comuns para metais de transição em materiais cerâmicos são a simetria octaédrica ( $O_h$ ) e tetraédrica ( $T_d$ ), representada pela figura 8.

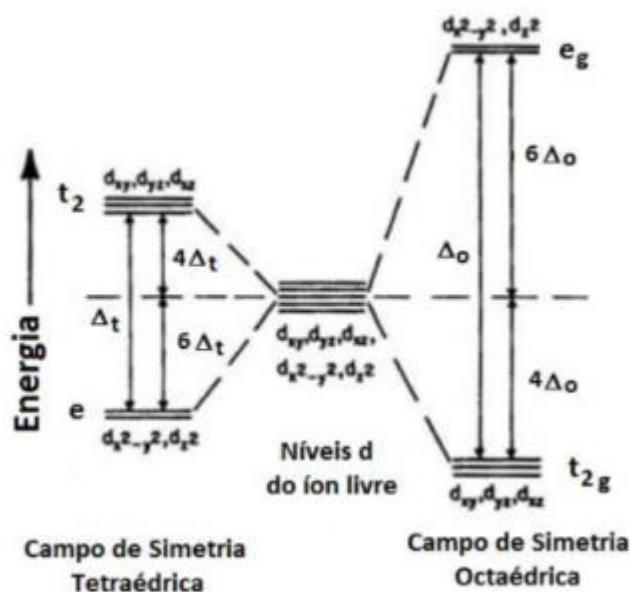


Figura 8. Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais de um íon em um campo de simetria octaédrica e tetraédrica, adaptado da referência [31].

Como afirmado anteriormente, a influência do campo cristalino quebra a degenerescência dos orbitais, sendo separados em dois grupos,  $e_g$  e  $t_{2g}$  para o caso do campo octaédrico, e  $t_2$  e  $e$  para o campo tetraédrico. A separação entre estes níveis é dependente de  $\Delta$ , que se relaciona com a força do campo ligante. Da mesma forma, a distribuição eletrônica também é dependente da força do campo ligante [31]. O  $Mn^{2+}$ , de configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$  considerando simetria octaédrica pode apresentar duas formas de emparelhamento: spin alto com todos os elétrons desemparelhados ocupando um orbital e spin baixo com um elétron desemparelhado.

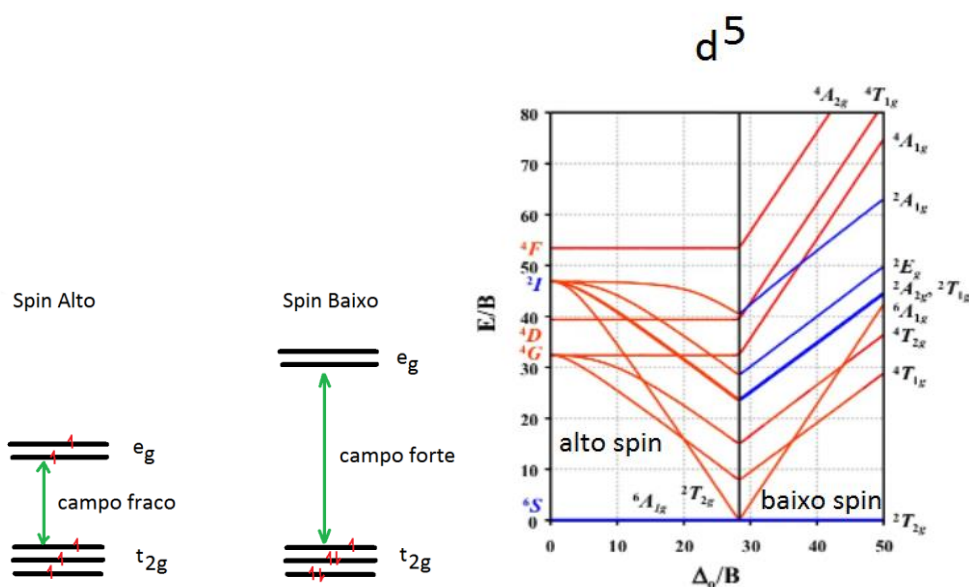


Figura 9. a) Distribuição eletrônica de  $Mn^{2+}$  e b) Diagrama de Tanabe Sugano para  $d^5$  em um campo octaédrico: transições em azul são permitidas por spin e em vermelho proibidas por spin.

O diagrama de Tanabe-Sugano na figura 9 mostra os estados eletrônicos que podem existir de acordo com o desdobramento dos níveis de energia do orbital  $d$ . Este é definido pelos termos espectroscópicos  $(2S+1)L$ , que descrevem os acoplamentos spin-spin (S), orbital-orbital (L). O estado de menor energia, denominado estado fundamental, seria  ${}^2T_{2g}$  em preenchimento de baixo spin e  ${}^6S$  ( ${}^6A_{1g}$ ) para alto spin [31].

Ao considerar a interação spin-órbita (J) pode-se prever o desdobramento dos termos espectroscópicos em níveis espectroscópicos,  $(2S+1)L_J$ , que podem ser desdobrados ainda nos subníveis  $(2S+1)L_J M_J$ , que consideram a interação com o campo ligante ( $M_J$ )[31]

Pela distribuição de densidade de carga nas terras raras, nota-se que o orbital  $4f$  tem um caráter mais interno em relação aos orbitais  $5s$  e  $5p$  que, preenchidos, dificultam a interação entre ligantes e os íons  $TR^{3+}$ . Esta blindagem conduz um efeito direto na interação com o campo ligante, de forma que o desdobramento dos subníveis  $^{2S+1}L_J M_J$  se dá em torno de  $10^2 \text{ cm}^{-1}$ , o que é bem menor se comparado com a interação e desdobramento dos subníveis de metais de transição com configurações  $3d$  ( $15000 \text{ cm}^{-1}$ ). Desta maneira as transições  $4f$  são linhas de absorção e excitação estreitas e características ao subnível de energia, com baixa influência na posição.[28]

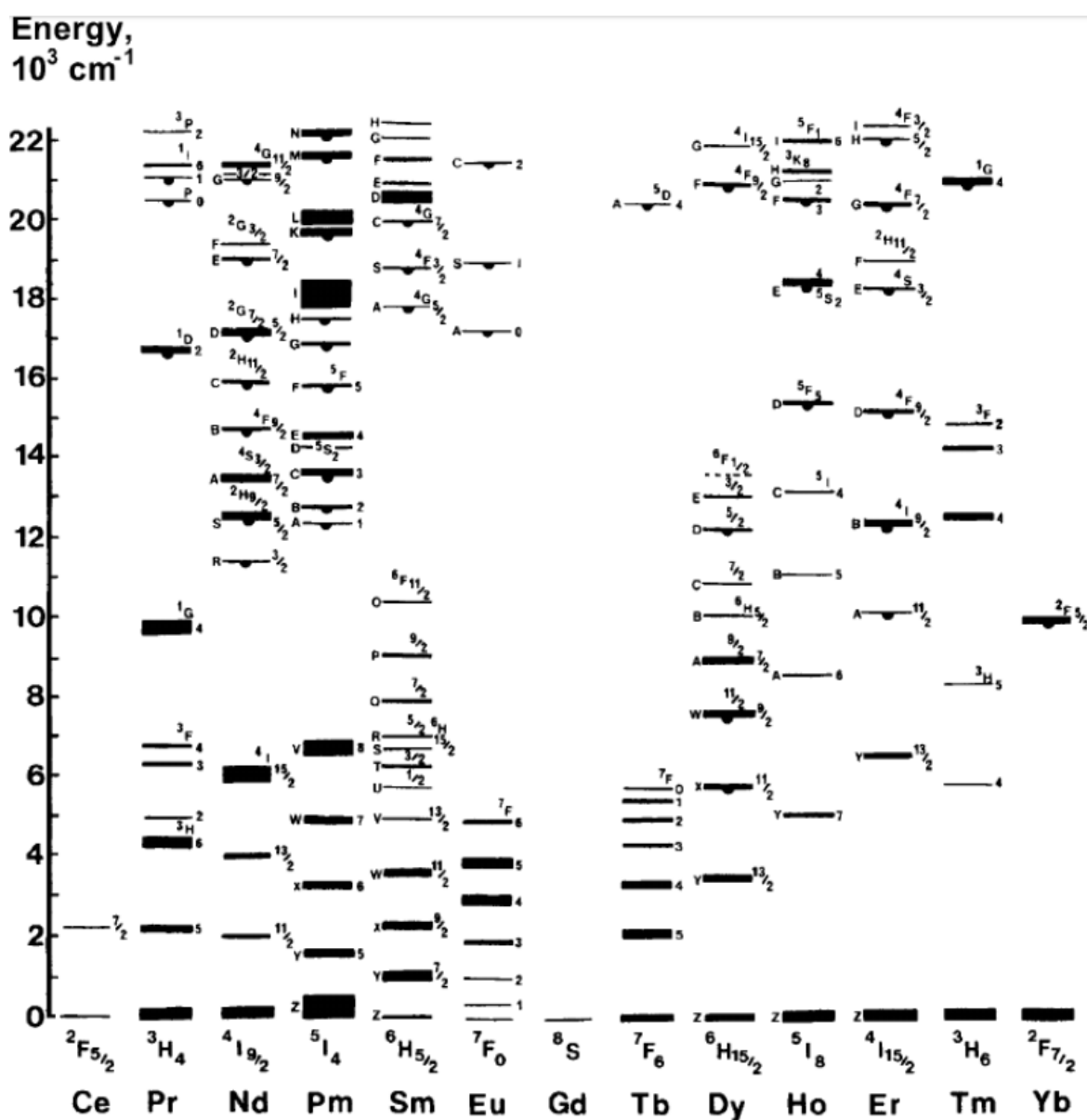


Figura 10. Diagrama de Dieke simplificado dos níveis de energia para íons de terra rara na matriz TRCl<sub>3</sub>, adaptado de [4 e 33].

Devido a baixa influência do campo ligante é possível utilizar o Diagrama de Dieke, figura 10, para auxiliar na identificação dos níveis envolvidos nas emissões observadas.

As regras de seleção na mecânica quântica se baseiam no valor da integral de momento de transição.

$$\int \psi_1^* \mu \psi_2 d\tau, \quad (1.6)$$

Onde  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  representam duas funções de onda envolvidas na transição e  $\mu$  é o operador do momento de dipolo elétrico [32]. Essa transição representa a probabilidade de ocorrer a transição entre os estados 1 e 2; se o valor da integral for zero a transição é proibida. Disso surgem as seguintes considerações:

- Transição proibida por spin: Transições entre duas multiplicidades distintas,  $\Delta S \neq 0$  são proibidas. Esta pode relaxar se houver acoplamento spin-órbita
- Transição proibida por Laporte: em moléculas centros simétricas as transições são proibidas entre estados de mesma paridade,  $\Delta L = 0$ . Esta regra pode relaxar se não houver centro de inversão.

Assim as transições entre f-f e d-d são transições proibidas por Laporte. Isso significa que a intensidade da absorção e emissão são baixas em relação a intensidade de transições permitidas. Porém, por serem transições proibidas, a volta ao estado fundamental será lenta e o tempo de vida da emissão será elevado, da ordem de milissegundos.(28-32).

Além dessas transições, as terras raras analisadas (Pr e Tb) também podem apresentar transições  $4f^{n-1}-5d$ , que são transições permitidas. Por serem transições permitidas são largas devido ao acoplamento vibrônico, possuindo maior intensidade em relação as transições  $4f-4f$  proibidas e tempos de vida na escala de ns(28-32).

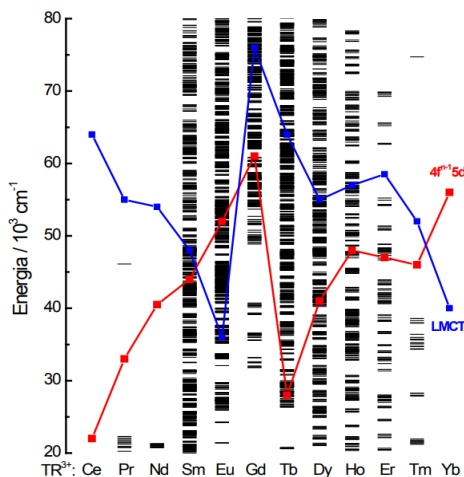


Figura 11. Transições LMCT e  $4f^{n-1}5d$  de terras raras, adaptado de [33].

Outro grupo de transições permitidas por Laporte, representadas na figura 11, são as transições de transferência de carga ligante-metal (LMCT). Estas se encontram na região do visível principalmente para Terras Raras com estado de oxidação IV e são transições que contribuem para a presença de cor. Ambas as transições LMCT e  $4f^{n-1}5d$  são transições que se mostram pouco dependentes da matriz hospedeira [33].

## 1.6 Silicato de cádmio

Os silicatos são materiais de grande interesse, não só pela sua abundância natural, como pela alta resistência à água, estabilidade térmica e estrutura cristalina estável. [34]

O cádmio na forma elementar é tóxico para o meio ambiente, pois apresenta grande mobilidade e biodisponibilidade, sendo prontamente absorvido por plantas. Da mesma maneira ele se mostra tóxico no consumo e contato humano, podendo causar câncer e outros problemas [35].

Entretanto, a reação com sílica é utilizada para remediar a presença de cádmio no meio, produzindo principalmente metassilicatos de cádmio  $CdSiO_3$ , uma substância menos tóxica do cádmio, muito estável a intempéries e a ataques ácidos. Assim, a utilização deste material não é prejudicial ao meio ambiente e pode ser um método de aproveitamento do material obtido por um dos métodos de remoção de Cd do meio ambiente [35].

O silicato de cádmio se apresenta em três formas estáveis: metassilicato de cádmio ( $\text{CdSiO}_3$ ), ortossilicato de cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) e oxi-ortossilicato de cádmio ( $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ ) [36,37]

O sólido  $\text{CdSiO}_3$  se cristaliza em um sistema monoclinico de grupo espacial P21/c, semelhante à Parawollastonita, ( $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]\cdot 2\text{M}$ ) devido, entre outros fatores, à proximidade dos raios iônicos de cálcio  $\text{Ca}^{2+}$  (1,00 Å) e do cádmio  $\text{Cd}^{2+}$  (0,95 Å). Na estrutura, cada  $\text{Cd}^{2+}$  se encontra rodeado por seis oxigênios formando octaedros distorcidos, arranjados em placas paralelas [010] separados entre si pelas cadeias simples de  $\text{SiO}_4$  tetraédricos, figura 12 [36]

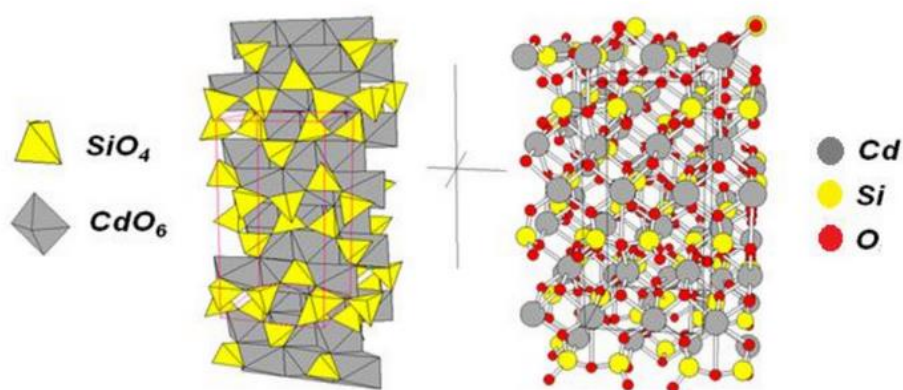


Figura 12. Estrutura do  $\text{CdSiO}_3$  adaptado de [40].

A natureza da ligação do  $\text{Cd}^{2+}$  com os oxigênios da estrutura é muitas vezes considerada como uma interação iônica, enquanto os silícios e oxigênios interagem covalentemente, o que pode contribuir para a dopagem, permitindo a modificação do comprimento de onda da emissão, da duração e da intensidade do brilho. [36,37]

O ortossilicato de cádmio  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ , possui estrutura ortorrômbica semelhante à do  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  com o qual foram efetuados estudos sobre a luminescência e armazenamento de energia, obtendo-se o material com luminescência persistente  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  dopado com Praseodímio [29,38] também é notado que este material apresenta um menor band gap(...) O Oxi-Ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ ) de mais difícil obtenção possui a estrutura semelhante a  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , e estudos teóricos sobre a inclusão de defeitos intrínsecos e extrínsecos foram realizados para esta matriz, não sendo identificado experimentalmente a existência de luminescência persistente para o oxi-ortossilicato.[39, 40]



O método de síntese mais empregado na literatura para a síntese do metassilicato é o método do estado sólido, ou método cerâmico, que consiste na mistura dos precursores sólidos e submetê-los a calcinação. As temperaturas e tempos mais usados para este processo são 1050°C e tempos entre 3h-10h, sendo 5h o mais aplicável[44-50] Outros métodos de síntese empregados para a obtenção deste material foram: Sol-Gel [41,42,57,58] e método por Combustão[59,60]

É relatado que o silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$ , sólido de estudo deste trabalho, apresenta um band gap experimentalmente determinado em torno de 5,28 eV por absorção óptica. [42,43] Este material também apresenta luminescência persistente intrínseca ao material quando excitado em comprimentos de onda próximos a 240 nm [44-50]. Para o material produzido pelo método cerâmico emissões entre 400 e 450 nm) e emissões muito intensa em 590 nm são relatadas. Observando os espectros do material  $\text{CdSiO}_3$  não dopado obtido por diferentes métodos de síntese é notado diferenças de intensidade entre estas emissões. No caso do método por combustão outras emissões ainda são constatadas em torno de 540 nm. Isto indica existir um efeito da rota de síntese na emissão do material.[42,58,59]

No trabalho de Abreu [58] é demonstrado existir uma relação entre a emissão e condições de síntese do método sol-gel. Com isso seria possível alterar a emissão da amostra não dopada somente com alterações no pH da síntese.

O sólido  $\text{CdSiO}_3$  foi obtido na literatura dopado com terras raras obtendo fósforos com emissão de cores vareadas por mecanismos distintos. Por exemplo têm-se as transições indicadas no índigo claro (La, Gd ou Lu) onde são atribuídas praticamente a matriz de metassilicato[17] a dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  na cor do vermelho [17,56] assim como o  $\text{Pr}^{3+}$  [17,45], o verde do  $\text{Tb}^{3+}$  [17,44,56] e o branco de  $\text{Dy}^{3+}$  [50,56] em que as emissões são resultantes dos dopantes.

A dopagem foi realizada também com outros elementos. O bismuto, por exemplo, que apresenta emissões no UV [46] e dopagens com metais de transição como  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  [48]. A dopagem com manganês  $\text{Mn}^{2+}$  em específico forma um fósforo com emissão no laranja [47]. Esta é uma dopagem promissora devido ao seu longo tempo de duração e evidências que a codopagem com Terras Raras leva ao prolongamento do tempo de emissão[47,48].

Várias concentrações também foram analisadas constatando-se existir efeitos de supressão de luminescência em altas concentrações de dopantes [44-50].

Entretanto, ainda existem poucos estudos sobre a relação entre a rota de síntese e efeitos na luminescência, principalmente de materiais dopados. Neste contexto este trabalho se insere para explorar estas possíveis diferenças

Ainda existe debate sobre o mecanismo da luminescência do  $\text{CdSiO}_3$  [42]. Estudos teóricos têm sido desenvolvidos para a identificação dos tipos de defeito intrínsecos que compõem o silicato de cádmio, sendo que defeitos pseudo-Schottky de vacância de  $\text{CdO}$  têm se mostrado como os defeitos de maior probabilidade de ocorrência, devido a baixa energia do processo [39]. Isso confirma algumas observações experimentais sobre vacâncias de cádmio em sínteses de altas temperaturas plausível pela alta pressão de vapor do  $\text{CdO}$ , além da formação de fases contaminantes de  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$  mesmo quando as razões estequiométricas são  $[\text{CdO}]/[\text{SiO}_2] = 1$ , figura 13.

Schottky	Anti-Schottky
$\text{Cd}_{\text{Cd}} + \text{Si}_{\text{Si}} + \text{O}_O \rightarrow V''_{\text{Cd}} + V''''_{\text{Si}} + V_O^{\bullet\bullet} + \text{CdSiO}_3$	$\text{CdSiO}_3 \rightarrow \text{Cd}_i^{\bullet\bullet} + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3\text{O}_i'$
$2\text{Cd}_{\text{Cd}} + \text{Si}_{\text{Si}} + 4\text{O}_O \rightarrow 2V''_{\text{Cd}} + V''''_{\text{Si}} + 4V_O^{\bullet\bullet} + \text{Cd}_2\text{SiO}_4$	$\text{Cd}_2\text{SiO}_4 \rightarrow 2\text{Cd}_i^{\bullet\bullet} + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 4\text{O}_i'$
$3\text{Cd}_{\text{Cd}} + \text{Si}_{\text{Si}} + 5\text{O}_O \rightarrow 3V''_{\text{Cd}} + V''''_{\text{Si}} + 5V_O^{\bullet\bullet} + \text{Cd}_3\text{SiO}_5$	$\text{Cd}_3\text{SiO}_5 \rightarrow 3\text{Cd}_i^{\bullet\bullet} + \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 5\text{O}_i'$
Pseudo-Schottky	Frenkel
$\text{Cd}_{\text{Cd}} + \text{O}_O \rightarrow V''_{\text{Cd}} + V_O^{\bullet\bullet} + \text{CdO}$	$\text{O}_O \rightarrow \text{O}_i' + V_O^{\bullet\bullet}$
$\text{Si}_{\text{Si}} + 2\text{O}_O \rightarrow V''''_{\text{Si}} + 2V_O^{\bullet\bullet} + \text{SiO}_2$	$\text{Si}_{\text{Si}} \rightarrow \text{Si}_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + V''''_{\text{Si}}$
	$\text{Cd}_{\text{Cd}} \rightarrow \text{Cd}_i^{\bullet\bullet} + V''_{\text{Cd}}$

Figura 13. Possíveis defeitos em silicatos de cádmio, adaptado de [39]

Entretanto, outros tipos de defeitos não podem ser totalmente descartados devido a processos de fabricação, irradiação e mudança de temperatura podem causar a formação de defeitos ou levar à transformação dos defeitos existentes em outros [42].

## 1.7 Rotas de síntese

A rota de síntese é o método a ser seguido para a obtenção de materiais mais complexos partindo de materiais mais simples. Aplicação de diferentes rotas de síntese podem variar:

- Precursores utilizados
- Estado físico dos precursores
- Meio da reação
- Condições de síntese

Desta maneira é de se esperar que diferentes rotas de síntese causem diferentes morfologias e tamanhos de partículas. Da mesma forma, a criação de defeitos no cristal pode ser afetada pela rota de síntese e com essa, as propriedades ópticas do material [42].

O silicato de cádmio já foi obtido por uma grande gama de métodos: método cerâmico [44-50], Sol-Gel [41,42,57,58], Combustão [59,60], Hidrotermal [52,53,55], Surfactante auxiliado por Ultrassom[61,62], Precursor fundido que é uma variação do método do estado sólido, dentre outros [63].

Dentre estes o que apresenta menor temperatura registrada para a formação do  $\text{CdSiO}_3$  é o precursor fundido, a  $570^\circ\text{C}$  por 1h [63], seguido do hidrotermal ( $600^\circ\text{C}$  por 4h) [52,53] e do sol-gel a  $700^\circ\text{C}$  no meio neutro [42]. Por análises de microscopia é notado também diferenças nas dimensões e formas das partículas formadas por cada um destes métodos.

O estudo detalhado das rotas de síntese permite o melhor entendimento destas propriedades, viabilizando maior controle e mais gamas de aplicação. Desta forma este projeto se encaixa para melhor entender os efeitos das rotas de síntese no metassilicato de cádmio puro e dopado com terras raras ou metais de transição.

### 1.7.1 Rota cerâmica/Precursor fundido

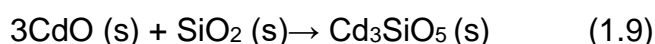
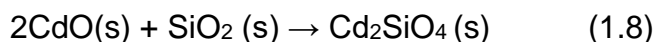
A rota de síntese do estado sólido é classicamente empregada na obtenção de materiais cerâmicos, inclusive sendo denominada como rota cerâmica em algumas referências. Esta também é uma das técnicas mais utilizadas na obtenção de silicato de cádmio. Ela se baseia na mistura dos precursores sólidos e submetê-los a calcinação. As temperaturas e tempos mais usados para este processo são  $1000^\circ\text{C}$  -  $1050^\circ\text{C}$  e tempos entre 3h-10h, sendo 5h o mais aplicável [44-50]. A menor temperatura registrada para este método foi de  $950^\circ\text{C}$  por 7h utilizando como fonte o

acetato de cádmio. Esta alteração de temperatura com a alteração da fonte de cádmio implica na possibilidade da influência da fonte na síntese [64].

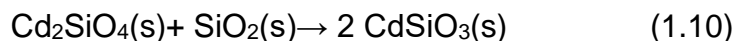
As reações que ocorrem no método cerâmico, considerando CdO como fonte de cádmio são para a produção de silicatos de cádmio:



É possível ocorrer as fases Ortosilicato,  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ , e menos comum, oxiorortosilicato de cádmio,  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$  como contaminantes da fase metassilicato de cádmio.

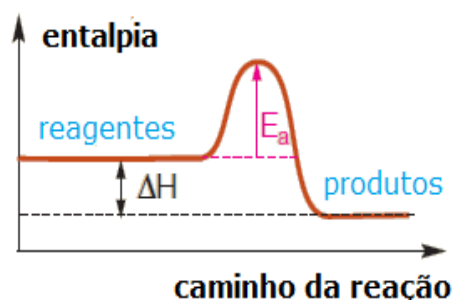


Isto se deve pela formação e desprendimento de CdO, o que causa uma alteração na estequiometria entre Cd e Si, que pode ser compensado pela adição de excesso de cádmio. Reações de conversão entre as fases também podem ocorrer no meio:



Assim, processos de recalcinação são utilizados para converter contaminantes de fase no metassilicato desejado. As reações do estado sólido são dependentes da efetividade da mistura, distribuição de tamanho das partículas dos reagentes e a temperatura. De acordo com a equação de Arrhenius.

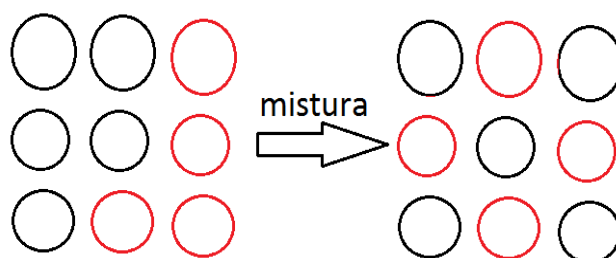
$$k_c = A \exp \left( - \frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (1.11)$$



**Figura 14.** Relação entre Entalpia e Caminho da Reação, adaptado de [12].

Nota-se que existe uma relação exponencial entre a temperatura e a energia de ativação de um processo ( $E_a$ ), figura 14. Assim, a temperatura é fator da maior importância no processo, pois permite superar a barreira cinética entre reagentes e produtos. É constatado que temperaturas mais baixas favorecem a formação predominante da fase  $Cd_2SiO_4$  para esses precursores, sendo que somente em temperaturas mais altas (950-1050°C) seria observada a formação da fase metassilicato [37,64]. Entretanto, temperaturas muito altas, além de levarem à perda de cádmio devido ao desprendimento deste por sublimação, podem levar à formação da fase vítrea da amostra ( $t \approx 1100^\circ C$ ).

Da mesma forma, a natureza dos reagentes sólidos e a baixa mobilidade gera a necessidade de que o número dos pontos de contato entre as substâncias, ou seja, a efetividade da mistura, seja grande o suficiente para a reação ocorrer, uma vez que o contato dos reagentes depende da presença inicial destes, figura 15 [66].



**Figura 15.** Esquema da mistura de reagentes sólidos

Por último, a distribuição de tamanhos das partículas é um fator que influencia a velocidade da reação, já que partículas menores levam a um maior número de pontos entre os reagentes [66]. Uma variação do método cerâmico se dá pela utilização de  $CdCl_2$  que sob as temperaturas comumente empregadas se encontra fundido.

A Tabela 3. resume algumas propriedades das fontes de cádmio mais utilizadas. Nota-se que a temperaturas superiores a  $564^\circ C$  o cloreto de cádmio se encontra na fase líquida, enquanto os outros compostos sofrem processos de decomposição.

Tabela 3. Propriedades físicas de fontes de cádmio, adaptado de [65]

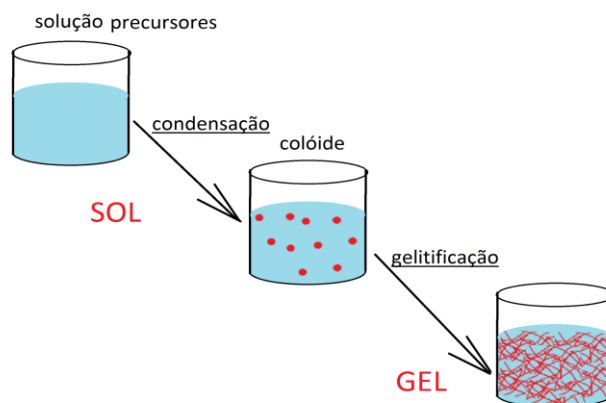
Fonte de cádmio	Ponto de fusão (°C)	Decomposição (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solúvel em água
CdO	-----	900-1000 forma amorfa	1559 (sublimação)	não (meio ácido)
CdCO <sub>3</sub>	500	330-375	-----	não
Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	255	235-286	-----	sim
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	59,5°C (tetrahidratado)	400	-----	sim
CdCl <sub>2</sub>	564	-----	960	sim

Neste caso, a reação ocorre não por meio de interações solido-solido como no método cerâmico, mas sim por uma Interação sólido-líquido. Com isso, propriedades como a mobilidade e efetividade da mistura, mesmo que ainda significativas, vão ser facilitadas pela presença da fase líquida, implicando em uma melhor interação entre os reagentes.

### 1.7.2 Rota sol-gel

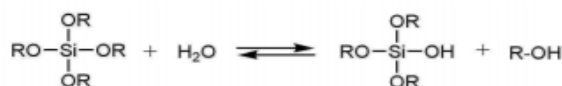
O método Sol-Gel é uma estratégia de síntese bottom-up, onde os átomos se organizam em estruturas maiores, iniciando-se de uma solução coloidal (sol) passando pelo processo de gelificação (gel). Uma solução coloidal é uma dispersão de partículas de tamanhos nanométricos (1 nm a 100 nm), com o aspecto de uma solução homogênea [67]. Um gel é uma fase sólida formada por uma rede que aprisiona no interior o solvente. A remoção deste implica na formação de um xerogel.

Na maioria das vezes, os precursores são sais inorgânicos e alcóxidos dissolvidos no solvente, e as reações são reações de hidrólise e condensação de hidróxido resultando na polimerização e criação da rede polimérica, figura 16.



Esquema do processo Sol-Gel

### Etapa 1. Hidrólise



### Etapa 2. Condensação

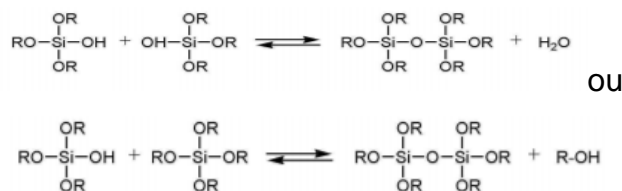


Figura 16. Esquema do processo Sol-Gel e Reação para Alcóxidos tetraetilortosilicato (TEOS) R= -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>.

A reação de hidrólise produz os intermediários silanóis "Si-OH". Se a reação de hidrólise fosse completa, seria produzido o ácido silícico Si(OH)<sub>4</sub>, que é instável em relação à condensação, produzindo oxigênio em ponte entre Si-O-Si ou grupos siloxanos, com a eliminação de moléculas de água [67,68,69].

A utilização de um precursor de Cd leva a uma etapa de dissociação para o sal de cádmio. O cátion Cd<sup>2+</sup> sofre então solvatação no meio aquoso [41]. De um modo geral, pode-se imaginar a formação de um precursor em que os íons de cádmio estão contidos entre as redes de silício sendo formadas pela condensação, figura17:

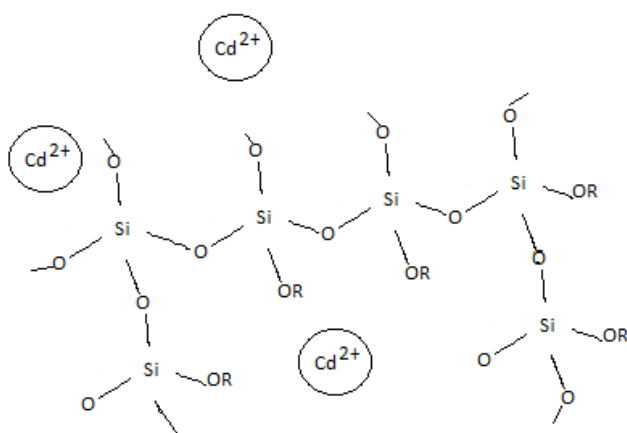
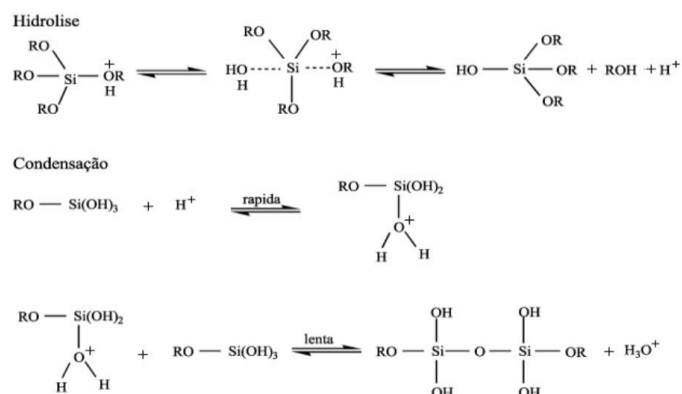


Figura 17. Esquema da reação de condensação com Cd<sup>2+</sup> no meio.

Estas etapas podem ser catalisadas pela alteração de pH, tanto para o meio ácido quanto meio básico. A catálise implica na modificação da velocidade de reação pela criação de intermediários mais reativos, por exemplo na figura 18:

### a) Catálise ácida



### b) Catálise básica

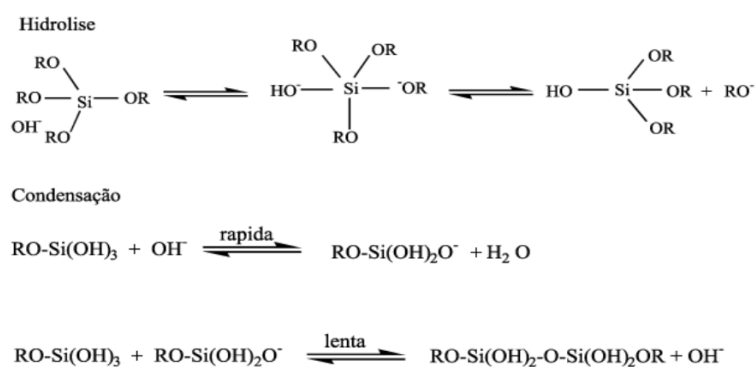


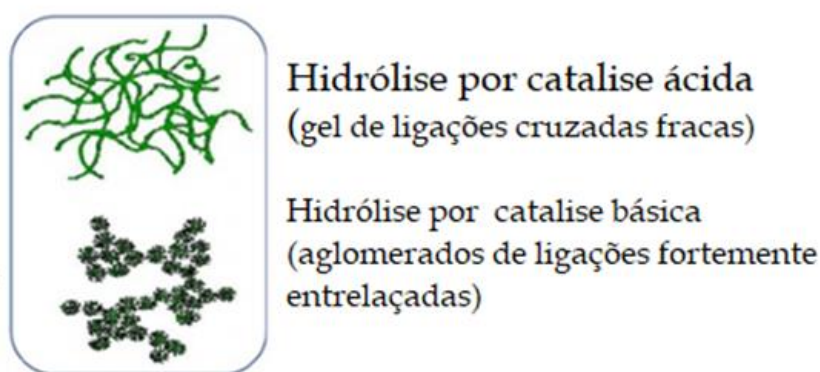
Figura 18. Mecanismos de síntese pelo Método Sol-Gel; (a) catálise ácida e (b) e catálise básica, adaptado [68].



A catálise ácida mostrada pela figura 18a mostra que a presença da espécie  $H^+$  cria um grupo de saída  $H_3O^+$  melhor que a água  $H_2O$ , diminuindo a velocidade tanto do processo de condensação quanto de hidrólise.

A catálise básica, figura 18b, por outro lado, resulta em uma substituição nucleofílica do tipo  $SN_2$  no processo de hidrólise. No processo de condensação, a presença de  $OH^-$  gera ânions do tipo  $RO-Si(OH)_2O^-$ , que posteriormente sofrem condensação, formando as cadeias Si-O-Si.

Alguns estudos apontam que o tipo de catálise também influencia o formato das redes e, conseqüentemente, na porosidade do material formado, figura 19 [68,69].



**Figura 19.** Estruturas de gel resultantes de hidrólise por catálise ácida e catálise básica, adaptado de [69].

Geralmente, os dióxidos de silício formado pela catálise ácida apresentam cadeias poliméricas lineares, com menos ligações cruzadas entre as cadeias, enquanto a catálise básica favorece a formação de ligações cruzadas entre as cadeias, levando a aglomerados com maior porosidade. Isto se deve pela competição entre os processos de hidrólise e condensação. Alguns autores atribuem menores graus de condensação ao processo de catálise ácida, e sabe-se que quanto menor o pH, mais lento o processo de hidrólise e por isso a estrutura mais linear [68,69].

### 1.7.3 Rota hidrotermal

A síntese hidrotermal se refere à reação heterogênea em meio aquoso empregando temperaturas acima de  $100^{\circ}C$  e pressões maiores que 1bar.

Os casos em que a água não é o solvente utilizado são denominados como solvothermal e são dependentes das condições de ebulição do solvente [70].

Exemplos de reações hidrotermais são encontradas na natureza na formação de vários minerais, sendo que as maiores aplicações ocorrem na síntese de minerais de ocorrência natural, síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos e na obtenção de materiais microporosos [71].

A água se comporta em uma maneira peculiar quando submetida ao tratamento hidrotermal, como descrita por Franck (1978) [72]. Alguns cenários conhecidos são: a baixa viscosidade da água a 500°C e 100bar, implicando em maior mobilidade molecular; a constante dielétrica da água, ou permissividade elétrica relativa, diminui em altas pressões e temperaturas, implicando na associação de eletrólitos que em condições normais estariam dissociados; a 1000°C e 150-200 kbar existem evidências que a água se encontra totalmente dissociada e se comporta como um sal fundido [70].

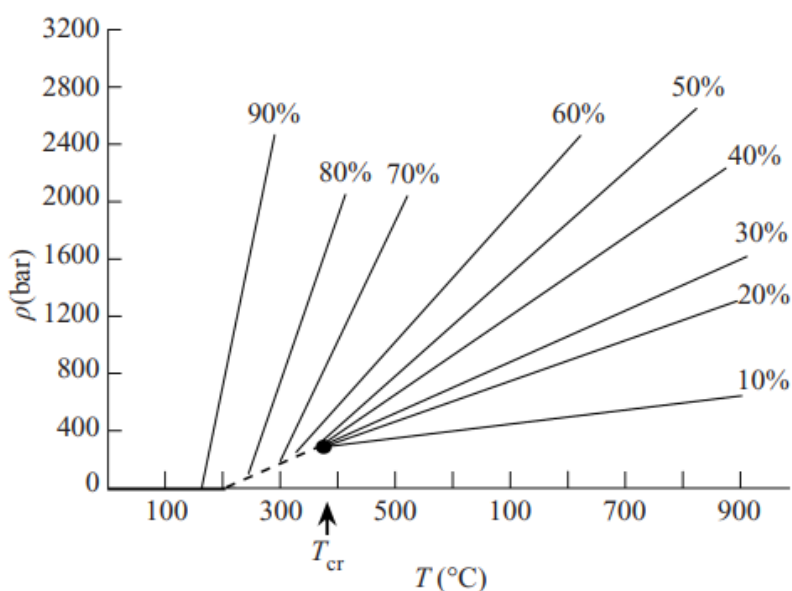


Figura 20. Diagrama de pressão versus temperatura para água pura com o fator de preenchimento da autoclave. Temperatura crítica  $T_c = 374,1^\circ\text{C}$ , adaptado de [70].

Para lidar com as pressões muito elevadas, autoclaves são utilizadas no processo. A pressão é sensível, além da temperatura, ao preenchimento. Estudos mostram que quanto maior o preenchimento, mais rápido o aumento da pressão no

interior do recipiente. Pela figura 20 nota-se que preenchimentos acima de 70% implicam em um aumento de pressão vigoroso acima de 100°C [70].

A principal diferença entre reações hidrotermais e no estado sólido está na reatividade, que se reflete em seus diferentes mecanismos de reação. Enquanto as reações no estado sólido dependem da difusão dos precursores, as reações hidrotermais ou solvotermiais dependem da solubilidade e da reação em solução. A diferença de mecanismos de reação pode levar a diferentes estruturas finais de produtos, mesmo que os mesmos reagentes sejam usados [70,71]. Em alguns casos, a reação hidrotérmica ou solvotérmica oferece um método sintético alternativo e suave para reações em estado sólido, diminuindo a temperatura da reação.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção do metassilicato  $\text{CdSiO}_3$ , usando rotas de síntese não convencionais, e sua dopagem com íons de metais de transição e/ou terras raras (TR) visando a obtenção de fósforos de longa duração ( $\text{CdSiO}_3:\text{TR}$ ).

Neste contexto, os objetivos específicos do projeto são:

- Obtenção de  $\text{CdSiO}_3$  e  $\text{CdSiO}_3$  dopado com metais divalentes e íons de terras raras por diferentes rotas de síntese: precursor fundido, sol-gel, hidrotérmico.
- Estudo do efeito da rota na intensidade e duração da luminescência.
- Estudo do efeito do dopante: íon e concentração na luminescência de longa duração (cor e duração) de  $\text{CdSiO}_3:\text{TR}$
- Estudo do efeito da co-dopagem na luminescência de longa duração (cor e duração) de  $\text{CdSiO}_3:\text{TR}_A\text{TR}_B$

### **3. METODOLOGIA**

#### **3. 1. Amostra**

As amostras de silicato de cádmio foram obtidas segundo os métodos de síntese empregados; Cerâmico, Precursor Fundido, Sol-gel e Hidrotermal. Estes métodos foram escolhidos visando etapas de calcinação de menor energia e a possibilidade da síntese de estruturas diferentes das obtidas pelo método cerâmico tradicional. Foram efetuadas variações de precursores como fonte de Cádmio e Fonte de Silício, assim como diferentes dopantes, variações de estequiometria, temperatura e variações de acidez do meio.

##### **3.1.1. Precursores**

Foram efetuadas variações nos precursores utilizados em cada método e de síntese, resumido na tabela 4 a seguir:

Tabela 4. Fontes de cádmio e silício empregadas em cada método

<b>Método de Síntese</b>	<b>Fonte de Cádmio</b>	<b>Fonte de Silício</b>
<b>Cerâmico</b>	CdCO <sub>3</sub> ,Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
<b>Precursor fundido</b>	CdCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> (meso), Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
<b>Sol-Gel</b>	CdCl <sub>2</sub> ,Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	TEOS
<b>Hidrotermal</b>	CdCl <sub>2</sub> ,Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ,Cd(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>

##### **3.1.2. Elementos Dopantes**

As dopagens foram realizadas nos métodos que resultaram no metasilicato de cádmio puro sem contaminantes de fase. Foram utilizados para dopagem em proporção molar dos elementos Metal de transição 1% Mn<sup>2+</sup> e as terras raras 0,5% Pr<sup>3+</sup> e 0,5% Tb<sup>3+</sup>. Os precursores dos dopantes foram cloretos: MnCl<sub>2</sub>, PrCl<sub>3</sub> e TbCl<sub>3</sub>.

##### **3.1.3. Variações nas condições de síntese; estequiometria, temperatura e acidez do meio.**

Foram empregadas diferentes proporções estequiométricas entre os precursores para resultar no metasilicato (CdSiO<sub>3</sub>). Teoricamente a estequiometria 1:1 entre a fonte Cádmio e fonte de Silício resulta no CdSiO<sub>3</sub>. Entretanto, a produção de fases secundárias devido ao desprendimento de óxido de CdO durante a reação. Assim, analisou-se também duas outras estequiometrias com excesso de Cádmio (1,5:1 e 2:1).

As diferentes temperaturas foram escolhidas devido ‘as menções na literatura sobre a obtenção de metasilicato a temperatura de 600 °C no método hidrotermal e a temperatura de 800 °C no método sol-gel. Assim para efeitos de comparação empregamos esta duas temperaturas para os dois métodos. Apenas para o método precursor fundido sob dopagem foi empregado somente a temperatura de 800 °C.

Para alteração de pH do meio, foram empregados amônia (NH<sub>3</sub>) para alterar o pH para 8 e ácido clorídrico HCl para alterar para pH 6. Essas alterações foram conferidas com um pHmetro.

Tabela 5. Condições analisadas em cada método

<b>Método</b>	<b>Estequiometria</b>	<b>Temperatura</b>	<b>pH</b>
Cerâmico / Precursor fundido	1:1; 1,5:1 e 2:1	800°C	—
Sol-Gel	1:1 e 2:1	600°C e 800°C	pH 6 e pH 8
Hidrotermal	1:1	600°C e 800°C	pH 6 e pH 8

Portanto, estas condições geraram um número suficiente de amostras que foram caracterizadas por técnicas de DRX , BET e Decaimento de Luminescência. Mapa de amostras no Anexo 1.

### **3.2. Métodos de síntese**

#### **3.2.1 Precursor fundido ou Cerâmico**

O método cerâmico, ou precursor fundido para o caso do cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>), foi efetuado misturando-se intimamente a fonte de silício, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, com as fontes de cádmio estudadas: carbonato de cádmio, CdCO<sub>3</sub>, acetato de cádmio, Cd(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ou CdAc, nitrato de cádmio, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ou cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>). Para se atingir uma mistura efetiva, os sólidos foram triturados m almofariz por cerca de 15 minutos, utilizando-se gotas de etanol anidro para se obter uma pasta durante a trituração. O esquema a seguir ilustra o procedimento seguido, figura 21:

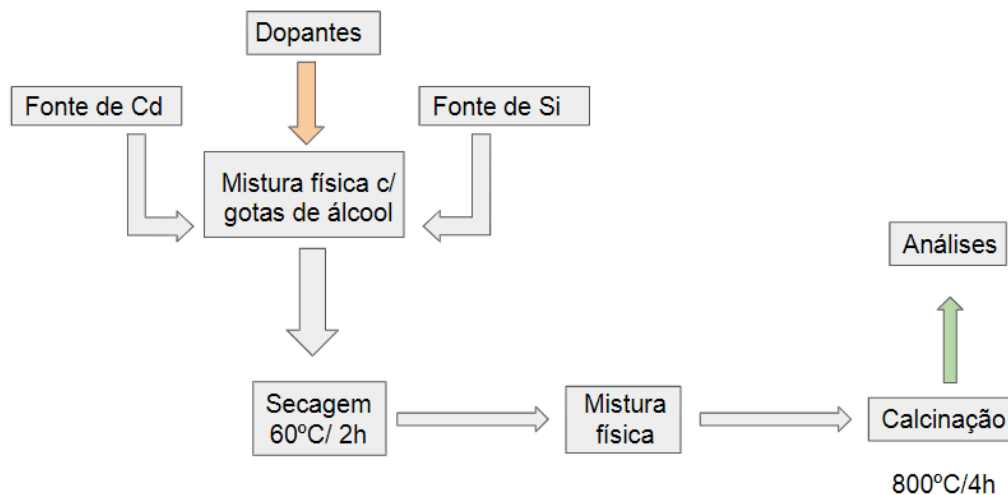


Figura 21. Esquema do procedimento experimental para o método Cerâmico/Precursor Fundido.

A temperatura empregada para a calcinação foi de 800°C por 4h. Também foi efetuado uma variação na proporção estequiométrica da fonte de Cd em relação à fonte de Si. Para o  $\text{CdCl}_2$  foram feitas também variações da fonte de silício, sendo utilizados o silicato de sódio perolado,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3(\text{pearl})$ , e a sílica mesoporosa sintetizada pelo protocolo a seguir [73]:

Cerca de 0,6 g de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) foram adicionados a 288 ml de água deionizada. Em seguida, 3 ml de tetraetilortosilicato (TEOS) foram adicionados lentamente e a mistura foi mantida sob agitação constante por 2h a 80°C, controlando-se o pH utilizando 2,1 ml de hidróxido de sódio  $2\text{mol.L}^{-1}$ . A mistura foi então permitida esfriar até temperatura ambiente. Posteriormente foi submetida à filtração e lavagem do filtrado. Este foi seco em estufa por 3h a 80°C. Por último o material foi levado a calcinação a 550°C por 4h para a eliminação do CTAB restante. O material resultante foi analisado por DRX e por absorção de nitrogênio (BET).

### 3.2.2 Sol-Gel

O método sol-gel aplicado foi baseado no método de síntese da sílica mesoporosa descrito anteriormente [73], porém com a fonte de cádmio já incorporada ao meio reacional. As fontes de cádmio a serem analisadas são fontes solúveis em água, solvente utilizado para a reação. Desta forma estas foram nitrato de cádmio

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , acetato de cádmio,  $\text{CdAc}$  e cloreto de cádmio,  $\text{CdCl}_2$ . Os materiais resultantes foram então calcinados por 4h a  $600^\circ\text{C}$  ou 4h a  $800^\circ\text{C}$ , figura 22.

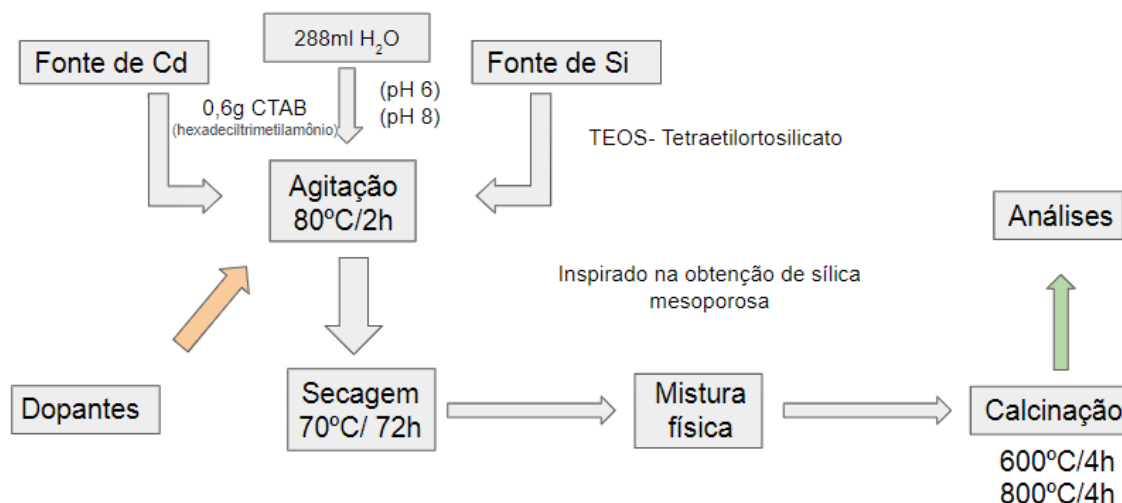


Figura 22. Esquema do procedimento experimental para o método Sol-Gel

Foram analisados, além das temperaturas de calcinação, os efeitos do pH ácido e básico na reação, junto com a variação de estequiometria.

### 3.2.3 Hidrotermal

O processo hidrotermal é um processo interessante muito empregado para a síntese de silicatos de cálcio, inclusive com dopagens. Devido à proximidade estrutural entre os metassilicatos de cálcio e cádmio resolveu-se utilizar este método [52-56].

Foram preparadas duas soluções de 50 ml de ambos os precursores nas proporções molares desejadas, e a mistura das duas foi feita ajustando-se o pH em 6 ou 8, utilizando ácido clorídrico ou amônia, mantendo-se a mistura sob agitação por 20 minutos. A mistura é então levada a uma autoclave com preenchimento de 70% e submetida ao tratamento hidrotermal por 24h a  $180^\circ\text{C}$ . O material resultante é filtrado e seco para então ser calcinado, figura 23.





Figura 23. Esquema do procedimento experimental para o método Hidrotermal.

De forma semelhante ao método sol-gel também foram analisadas duas temperaturas de calcinação, 600°C e 800°C, assim como o pH e a estequiometria.

### 3.3 Caracterização

#### 3.3.1 Difratometria de raio X

A difratometria de raio X (DRX) é uma técnica utilizada para esclarecer a estrutura cristalina e utilizada neste estudo para determinar a pureza das amostras sintetizadas. O equipamento utilizado foi Shimadzu Máxima XRD-7000, CuK $\alpha$  (15.418nm), com varredura de 2° por minuto. As amostras foram analisadas de 10° a 60°, e os picos foram comparados utilizando a biblioteca JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

A largura e altura dos picos pode ser relacionada com o tamanho das partículas ou com a presença de fase amorfa, enquanto a intensidade relativa e posição se relaciona com a estrutura cristalina [74,75]. Isto pode ser explorado levando em conta as larguras dos picos pela equação de Scherrer, o qual demonstrou que a largura dos picos formados pelo padrão de difração de um pó de cristal organizado randomicamente se relaciona com o tamanho do cristalito. A equação (3.1):

$$B = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos(x/2)} \quad (3.1)$$

Onde  $B$  é a largura a meia altura,  $\lambda$  o comprimento de onda do raio-x incidente (Cu  $K\alpha=0,154\text{nm}$ ),  $L$  a dimensão linear da partícula,  $\theta/2$  o ângulo de Bragg e  $K$  a constante de Scherrer dependente da estrutura cristalina, observado os valores de 0,68 a 2,08, sendo 0,94 o valor associado a partículas esféricas. Para efeitos de comparação, o valor de  $K=0,94$  foi utilizado, levando em consideração que apesar do formato não ser esférico, o tamanho do cristalito deve seguir a mesma tendência observada. O pico de maior intensidade foi utilizado, a  $30,4^\circ\text{C}$ , empregando o material altamente cristalino NaCl para eliminar distorções do equipamento

### 3.3.2 Area Superficial e Adsorção de Nitrogênio

A adsorção de nitrogênio é uma técnica utilizada para determinar a área superficial, distribuição do tamanho e volume de poros de um sólido. [76]

As amostras sintetizadas foram analisadas no equipamento Inova 1000e Quantachrome. A etapa de purga foi efetuada sob vácuo, a  $300^\circ\text{C}$  por 4h para as amostras obtidas pelo método precursor fundido e por 10h para as amostras obtidas por sol-gel e hidrotermal. A análise foi conduzida sob a temperatura do nitrogênio líquido, 77 K, e o gás nitrogênio foi o gás adsorvido. O método BET foi aplicado para o cálculo da área superficial.

A análise de adsorção resulta em uma isoterma construída entre a pressão relativa do sistema e o volume de gás adsorvido. O formato da isoterma pode revelar informações sobre a formação de monocamadas e multicamadas e são dependentes da porosidade do material [77]

A análise das isotermas foi inicialmente descritas por Brunauer, Emmet e Teller (BET), os quais propõe estender a teoria de adsorção de monocamadas, descrita por Langmuir, para sistemas mais complexos. A partir deste modelo se assume a não interação entre as camadas de adsorção e que a teoria é aplicável para cada camada [77].

### 3.3.3 Espectrofluorimetria

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos para permitir a comparação entre as amostras sintetizadas pelos métodos diferentes. A emissão e excitação foram registradas a temperatura ambiente ( $\sim 298\text{ K}$ ) na região de 240-750 nm. O equipamento utilizado foi o fluorímetro Fluorolog Horiba. A fonte contínua foi

uma lâmpada de xenônio de 450W, enquanto a pulsada foi de 150W. As fendas empregadas foram de 7mm.

Dois tipos de experimento são possíveis de serem feitos pela condição da fonte de excitação: fotoestacionário e pulsado. O fotoestacionário permite determinar tanto a emissão quanto a excitação de uma amostra, enquanto o experimento pulsado relaciona estas propriedades ao tempo. Desta forma é possível obter curvas de decaimento da luminescência.

O termo  $\tau$  pode ser determinado a partir de um ajuste bi-exponential

$$I(t)=A_1e^{-t/t_1}+A_2e^{-t/t_2} \quad (3.9)$$

Sendo  $\tau$  uma média ponderada entre  $t_1$  e  $t_2$ .

$$\tau = \frac{A_1 \cdot t_1^2 + A_2 \cdot t_2^2}{A_1 \cdot t_1 + A_2 \cdot t_2} \quad (3.10)$$

A relação bi-exponential já foi utilizada para determinar o tempo de vida da luminescência em amostras de metassilicato de cádmio contendo os dopantes analisados (Mn, Tb e Pr) [43]. Desta maneira este tipo de abordagem será utilizado.

Vale ressaltar que o tempo de vida é uma propriedade dependente do tempo de excitação, devido a processos como o preenchimento de armadilhas, sendo os resultados na literatura apresentados de diferentes maneiras, dificultando a análise e comparação. Entretanto, de um modo geral, apesar do valor de  $\tau$  ser variado, o comportamento analisado se mantém proporcional. Por exemplo, materiais dopados com manganês apresentam no geral maior tempo de vida do que o material não dopado, e esta relação se mantém desde que analisada nas mesmas condições.

## 4.RESULTADOS E DISCUSSÃO (CARACTERIZAÇÃO)

### 4.1 Síntese pelo método Cerâmico/Precursor fundido

#### 4.1.1 CdCO<sub>3</sub>

Foram utilizadas duas proporções distintas para avaliar a reação em 800°C por 4h, sendo estas uma relação estequiométrica de 1:1 com relação a Cd:Si e a relação 1,5:1. Os compostos resultantes foram analisados por difratometria de raios X. As fases de metassilicato de cádmio e ortossilicato de cádmio e oxiortossilicato de cádmio foram identificadas utilizando o JCPDS card número 00-035-0810, 01-089-0218 e 03-065-0466 respectivamente, figura 24.

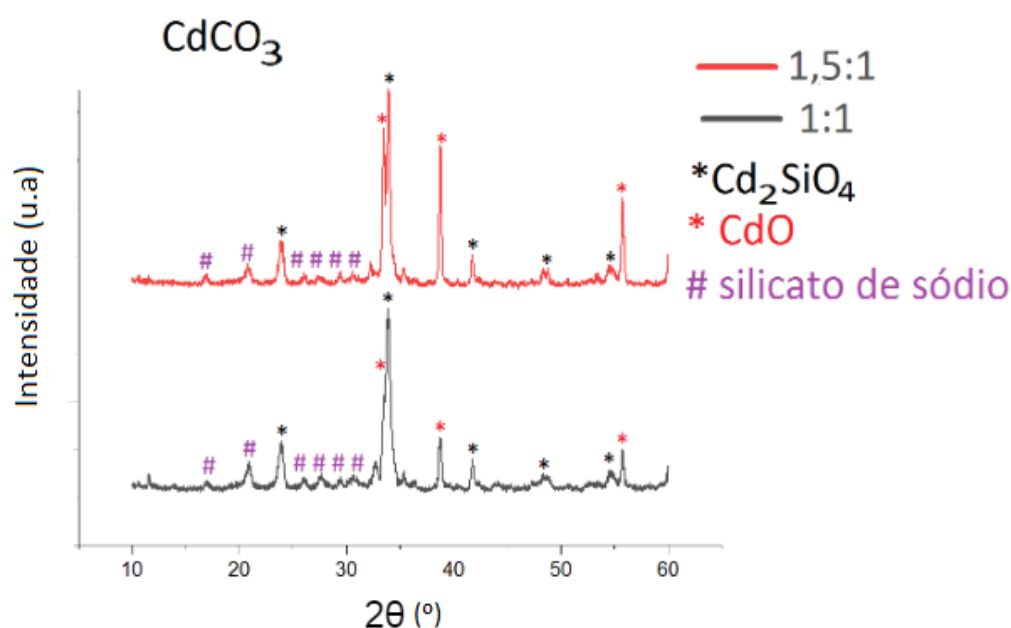


Figura 24. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e carbonato de Cádmio (CdCO<sub>3</sub>) a 800°C. Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho. Contaminantes com a formação de ortossilicato de cádmio (Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e óxido de cádmio (CdO) e # silicato de sódio não reagido.

Nota-se a formação do ortossilicato de cádmio (Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e do óxido de cádmio (CdO) como as substâncias principais. Picos entre 15° e 30° estão presentes e podem se relacionar com o silicato de sódio não reagido.

O carbonato de cádmio apresenta etapas de decomposição conhecidas associadas a alta temperatura, o que leva a formação de óxido de cádmio no meio

reacional. O carbonato de cádmio se decompõe em temperaturas superiores a 330 °C produzindo CdO e CO<sub>2</sub> [78].



Com o aumento da concentração de CdCO<sub>3</sub> no meio reacional é notado o aumento de CdO em relação a fase de ortossilicato, enquanto não são observadas outras fases de silicato de cádmio. A ausência de picos que podem ser relacionados com carbonato de cádmio evidencia que a temperatura utilizada favorece a decomposição. A formação do ortossilicato de cádmio como a única fase é de encontro com a menor temperatura utilizada.

#### 4.1.2 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Da mesma forma que o CdCO<sub>3</sub>, foi feita a reação no estado sólido a 800°C por 4h para o Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> usando as proporções 1:1 e 1,5:1. Os difratogramas estão apresentados na figura 25.

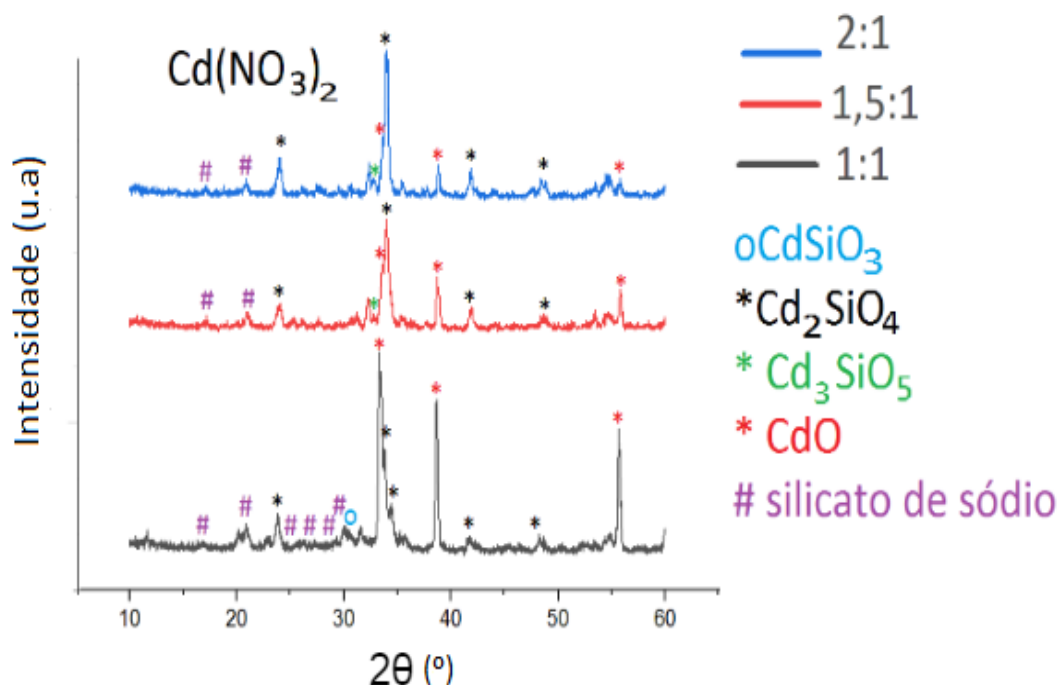
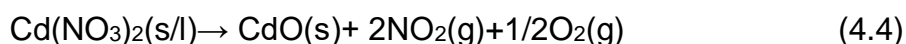
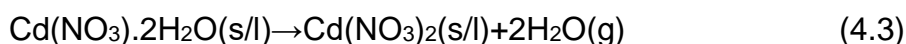
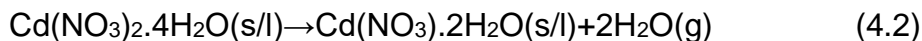


Figura 25. Difratograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e nitrato de Cádmio( Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) a 800°C. Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho e 2:1 em azul. Com formação de fases do silicato de cádmio e contaminante óxido de cádmio com #silicato de sódio não reagido.

A formação de CdO no meio reacional, sendo esta a fase predominante na proporção 1:1, pode ser entendido pelos processos de decomposição deste composto.

O aquecimento do nitrato de cádmio gera primeiramente etapas de desidratação, quando hidratado, seguidas pela decomposição formando CdO no meio reacional. Para o caso do nitrato de cádmio tetrahidratado [79].



Conseqüentemente, após a decomposição deste composto a reação segue de forma parecida com o CdO sólido junto com a fonte SiO<sub>2</sub>.

Nesta mesma proporção nota-se um pico em 30,4° que possivelmente se relaciona à substância CdSiO<sub>3</sub>. O pico em 33,8° seria relacionado com Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Por último a região de 15° a 30° se relaciona com os picos do silicato de sódio não reagido.

Aumentando-se a concentração de cádmio e mantendo a temperatura de calcinação constante em 800°C percebe-se ao contrário da fonte de cádmio CdCO<sub>3</sub> a diminuição dos picos relativos a CdO em relação a Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> e a formação da fase de oxi-ortossilicato, Cd<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>. A proporção de 2:1 de Cd:Si favorece a formação do ortossilicato conforme o esperado pela estequiometria, e não se observam picos atribuídos ao metassilicato.

Ao contrário do carbonato, o aumento da concentração de nitrato de cádmio no meio reacional favorece a formação da fase Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, porem com mistura de fases, que pode estar relacionada a processos de difusão e homogeneidade do sistema.

#### 4.1.3 CdAc

Para a fonte acetado de cádmio, foram feitas reações com o silicato de sódio a 800°C por 4h usando as proporções de 1:1, 1,5:1 e 2:1. Os difratogramas estão apresentados na figura 26.

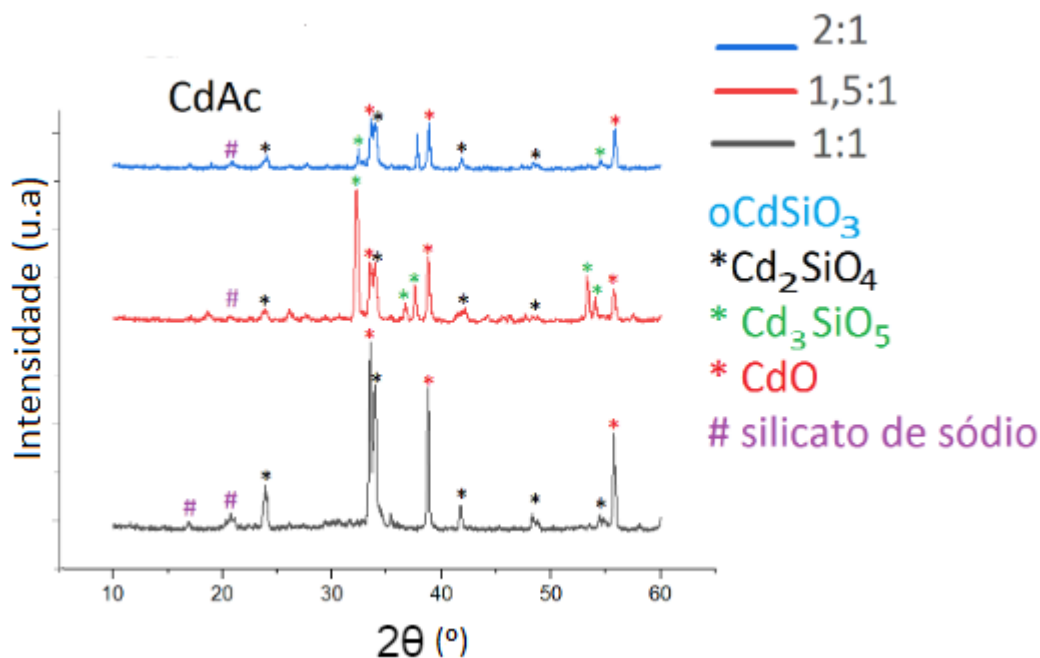


Figura 26. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e Acetato de Cádmiu ( $\text{CdAc}$ ) a  $800^\circ\text{C}$ . Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho e 2:1 em azul. Com formação de fases do silicato de cádmio e contaminante óxido de cádmio com #silicato de sódio não reagido.

O acetato de cádmio, por sua vez, sofre processos de decomposição que geram um grande volume de produtos gasosos, como acetona e dióxido de carbono e água. Os produtos sólidos formados são  $\text{CdO}$  e  $\text{Cd}(\text{CO}_3)$ . Assim pode-se esperar que a reação ocorra de maneira semelhante ao  $\text{CdO}$  com  $\text{SiO}_2$ , porém com a possibilidade de contaminação de carbono resultante da decomposição incompleta do acetato [80].

A formação dos produtos gasosos não é possível ser percebida pela análise de raio X, porém a aparência esponjosa das amostras evidencia este processo, figura 27.



Figura 27. Amostra produzida a partir do acetato de cádmio (CdAc), estequiometria 2:1 a 800°C

Observa-se a presença de picos entre  $15^\circ$  e  $30^\circ$  atribuídos à presença de silicato de sódio não reagido. Para a estequiometria de 1:1 e 2:1, o ortossilicato de cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) é a fase predominante junto com CdO. Nas estequiometrias 1,5:1 e 2:1 nota-se a presença do  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ , sendo que esta é a fase predominante da proporção 1,5:1.

Nota-se ainda uma diminuição da cristalinidade dos materiais com aumento da concentração de Cd, evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos para maiores concentrações de Cd.

Neste caso não é observado nenhum pico que possa ser associado ao metassilicato de cádmio desejado, comprovando a necessidade do emprego de maiores temperaturas de calcinação para a obtenção desta fase quando se utiliza deste precursor. A estequiometria também se mostra um fator decisivo para a formação dos silicatos de cádmio, sendo que a proporção 2:1 levou à formação da fase ortossilicato, enquanto a proporção 1,5:1 levou à obtenção de oxi-ortossilicato. Processos de difusão podem ser facilitados pelo desprendimento gasoso no meio, possibilitando maior mobilidade no meio reacional, possibilitando a formação da fase  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ .



#### 4.1.4 CdCl<sub>2</sub>

Da mesma forma que as outras fontes, foi feita a reação com o silicato de sódio utilizando a temperatura de calcinação de 800°C por 4h. Foram utilizadas as diferentes estequiometrias de 1:1, 1,5:1 e 2:1, figura 28.

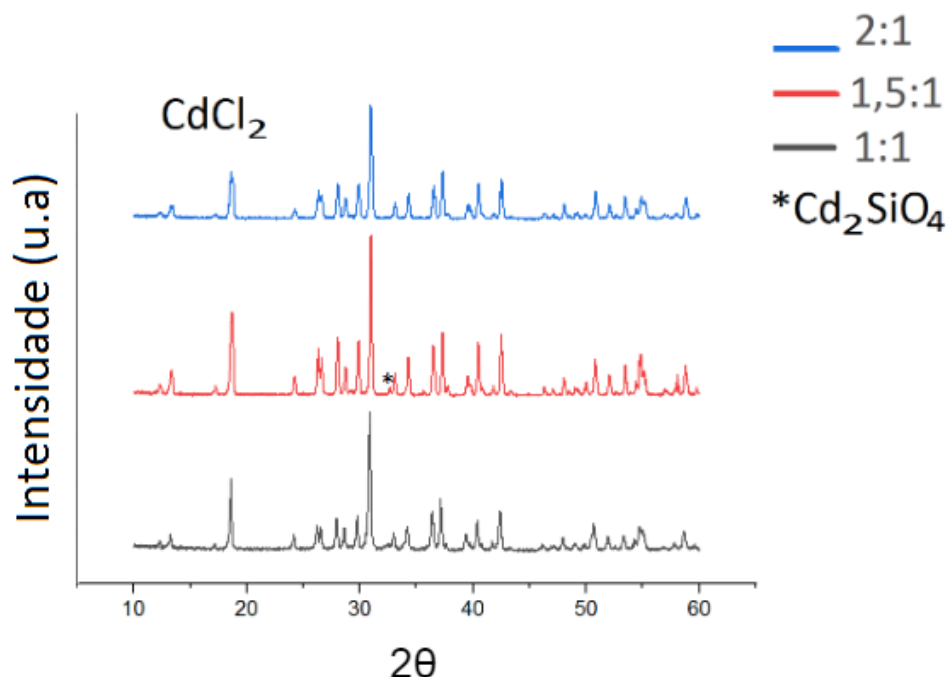
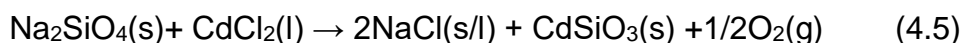


Figura 28. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método de precursor fundido a partir de silicato de sódio (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) e Cloreto de Cádmiio a 800°C. Estequiometrias; 1:1 em preto e 1,5:1 em vermelho e 2:1 em azul com formação de metasilicato de cádmio e ortossilicato de Cádmiio Cd<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Com a análise de raio X confirma-se a formação do metassilicato de cádmio em todas as estequiometrias analisadas como a fase majoritária. Nota-se uma pequena contaminação da fase ortossilicato somente na proporção 1,5:1.

Dentre as fontes de cádmio analisadas, o cloreto de cádmio não apresenta estudos sobre possíveis processos de decomposição. Deste modo espera-se que ele sofra alteração da fase sólida para a fase líquida na temperatura empregada. Isto leva à maior mobilidade

A reação poderia ser pensada como:



A confirmação da formação de produtos gasosos poderia ser feita analisando a perda de massa da reação, por exemplo por termogravimetria(TGA), para que o mecanismo seja confirmado.

A presença do sal líquido  $\text{CdCl}_2$ , além de levar a melhor mobilidade devido a uma interface sólido-líquido em relação a reação sólido-sólido, leva a uma melhor distribuição e armazenamento de calor [81]. Este é um processo conhecido de sais fundidos, que permite a utilização destes para a armazenagem de energia e como reatores. Isto pode contribuir para que a fase obtida seja o metassilicato, o qual precisa de mais energia para ser obtido pelo método convencional.

Apesar da utilização de diferentes estequiometrias a tendência foi a formação do  $\text{CdSiO}_3$ , podendo-se afirmar que o cloreto de cádmio utilizado com a fonte de silicato de sódio é seletivo para a formação do metassilicato de cádmio. Excesso de precursor e o cloreto de sódio formado foram retirados da amostra durante a etapa de lavagem. Porém, nota-se que conduzir a reação com excesso de cloreto de cádmio leva a uma diminuição da intensidade dos picos, portanto a materiais menos cristalinos.

Pode-se imaginar também que a formação da estrutura  $\text{CdSiO}_3$  preferencialmente com o cloreto de cádmio se daria devido a simplicidade da estrutura. Como pode ser observado pela figura 12, a estrutura do metassilicato pode ser entendida como cadeias lineares de  $\text{SiO}_4$  intercalada com  $\text{Cd}^{2+}$ . Assim, quando se usa um precursor fundido, no qual os íons  $\text{Cd}^{2+}$  estão livres para se movimentar, forma-se a fase mais simples que, a princípio, é a fase termodinamicamente favorecida.

Seguindo as condições reacionais de  $800^\circ\text{C}$  por 4h utilizando  $\text{CdCl}_2$  como fonte de cádmio e  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  como fonte de silício foram conduzidas as dopagens com 1% em mol de manganês (II) utilizando  $\text{MnCl}_2$ , 0,5% Tb ( $\text{TbCl}_3$ ) e 0,5% Pr ( $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ). A codopagem também foi realizada entre o Mn e as terras raras, figura 29.

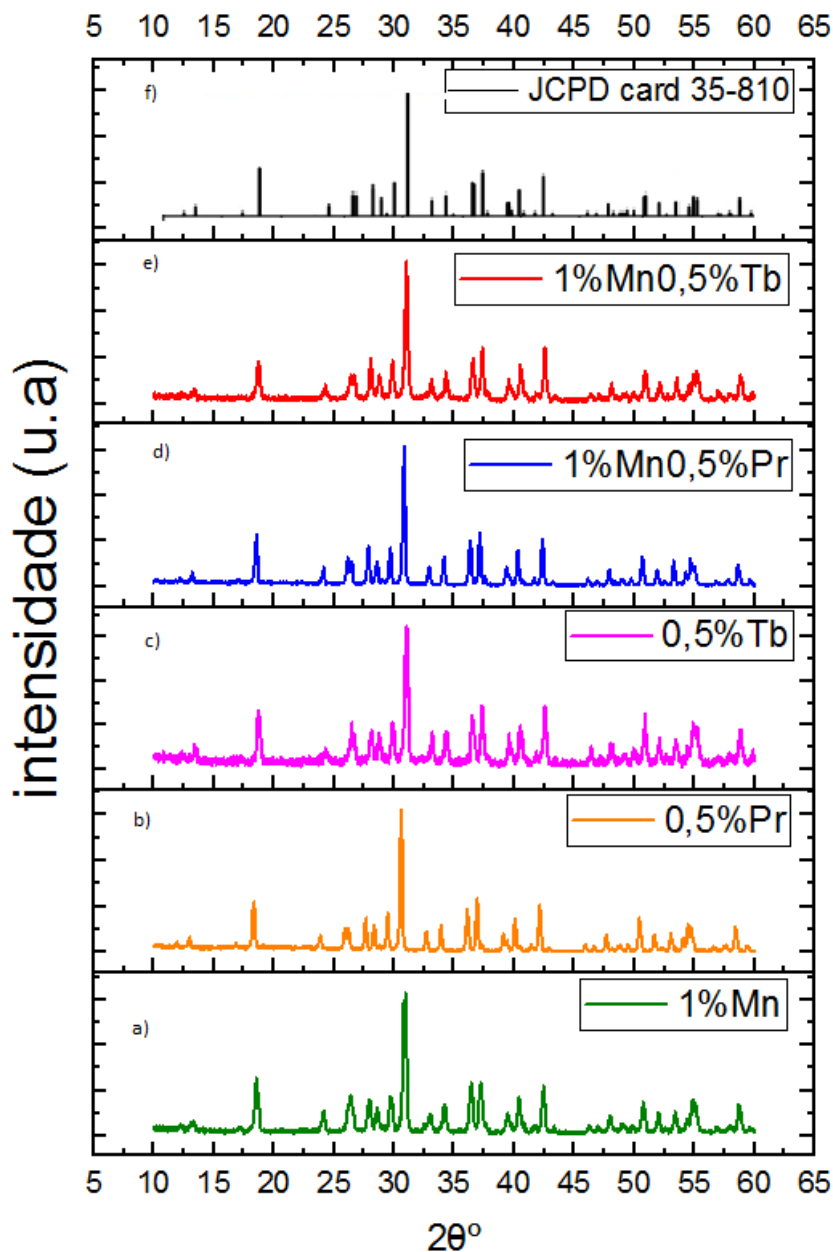


Figura 29. Difratoograma de raio X da amostra pura obtida pelo método precursor fundido a partir de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) e Cloreto de Cádmiu a  $800^\circ\text{C}$  dopadas com a) 1%Mn, b) 0,5%Pr, c) 0,5%Tb ,d) 1%Mn0,5%Pr e) 1%Mn0,5%Tb e f) JCPD card 35-0810.

Os difratogramas mostram que o material obtido pela dopagem apresenta uma fase única referente ao metassilicato  $\text{CdSiO}_3$ . Estas amostras foram então analisadas por espectrofluorimetria.

A síntese também foi conduzida utilizando cloreto de cádmio com sílica mesoporosa. A sílica foi caracterizada por DRX e adsorção de nitrogênio, figura 30.

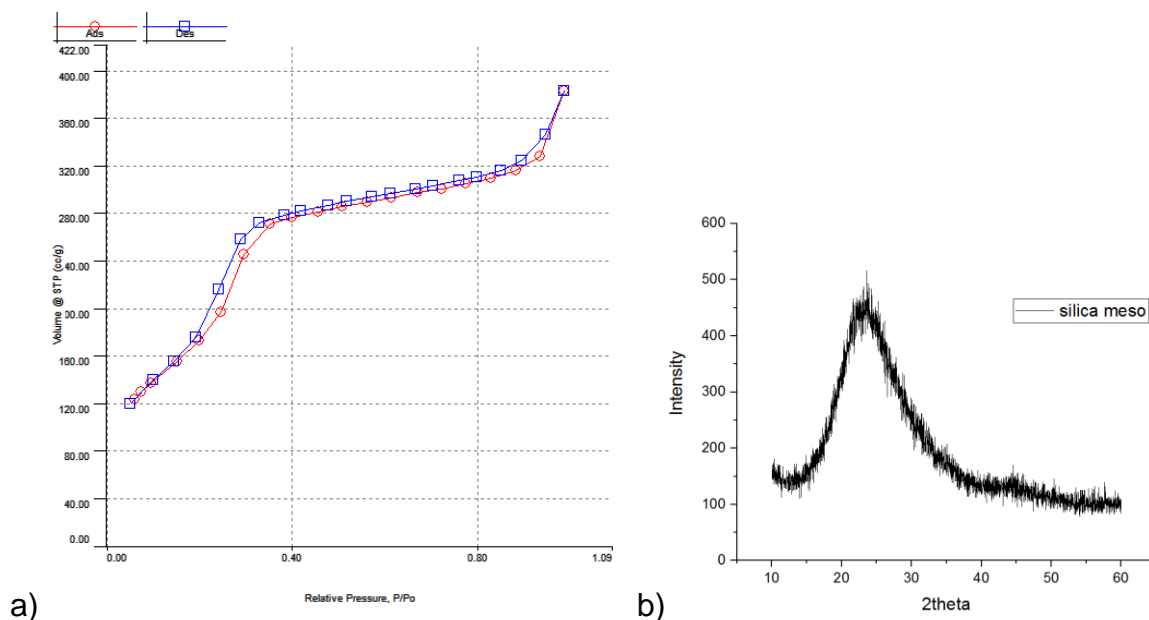


Figura 30. Caracterização da amostra obtida pelo método de precursor fundido a partir de sílica mesoporosa e cloreto de cádmio sem dopagem. a) Isotherma de adsorção de N<sub>2</sub> e b) Difratoograma de raio X da sílica amorfa sintetizada.

Pela análise de DRX nota-se a sílica amorfa sintetizada devido ao pico largo obtido. A área superficial encontrada foi de 770 m<sup>2</sup>/mg [73]. Assim, seguiu-se para a síntese com o CdCl<sub>2</sub> e conduzida a análise de raio X. Também foi feita a síntese com a estequiometria de 3:1 para analisar o comportamento da área formada entre 20° e 30° referente a sílica amorfa não reagida, figura 31.

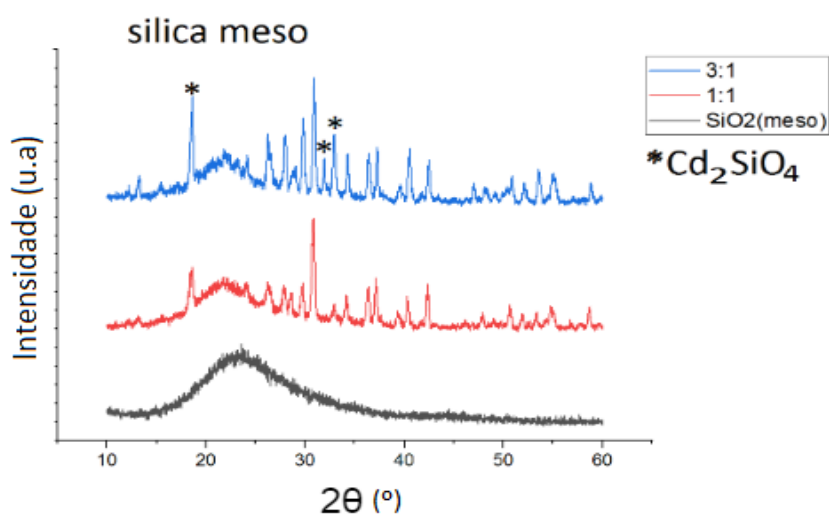


Figura 31. Difratoogramas de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método de precursor fundido a partir de sílica mesoporosa e cloreto de cádmio sem dopagem a 800°C. Em preto sílica mesoporosa (amorfa) e

estequiometrias dos precursores; 1:1 em vermelho e 3:1 em azul, com formação de ortossilicato de Cádmiio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ).

Tabela 6. Estimativa do pico amorfo

<b>Amostra</b>	<b>Intensidade relativa ao pico mais intenso</b>
$\text{SiO}_2$ (meso)	100%
1:1	50,46%
3:1	41,80%

Nota-se uma pequena diminuição do halo amorfo entre a realização da síntese com 1:1 e 3:1, além da formação da fase indesejada de  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ . Desta forma confirma-se a dificuldade da reação entre a  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CdCl}_2$ , permanecendo uma parte da sílica não reagida mesmo com a adição de excesso de cádmio.

Comercialmente, o silicato de sódio é comumente descrito como  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ , ou seja, uma sílica atacada por  $\text{Na}_2\text{O}$ . Este ataque prévio pode auxiliar na reação com  $\text{CdCl}_2$ . Este poderia ser o fator que leva a maior reatividade entre as fontes. Mais trabalhos devem ser realizados para esclarecer o mecanismo desta reação.

Esta mesma síntese foi conduzida com uma sílica mesoporosa de área superficial de  $1139\text{m}^2/\text{g}$ , superior à aqui empregada resultando em um halo amorfo reduzido em relação ao obtido[63].

A síntese com o silicato de sódio perolado foi realizada seguindo as mesmas condições estabelecidas:  $800^\circ\text{C}$  por 4h. A análise de DRX só mostra a formação de  $\text{NaCl}$  antes da lavagem com água. Posteriormente o material restante não é suficiente para análise. A síntese com o silicato de sódio perolado não forma quantidades detectáveis do silicato de cádmio esperado.

A principal diferença entre o silicato de sódio perolado e o silicato de sódio comercial é a área superficial, e conseqüentemente a área de contato entre os reagentes. Assim, com estas evidências observa-se que um dos fatores determinantes para a formação do  $\text{CdSiO}_3$  pelo cloreto de cádmio é a área superficial do precursor de sílica.

## 4.2 Síntese pelo método Sol-Gel

### 4.2.1 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

O  $\text{CdSiO}_3$  foi sintetizado utilizando o método descrito anteriormente com a fonte  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , figura 32.

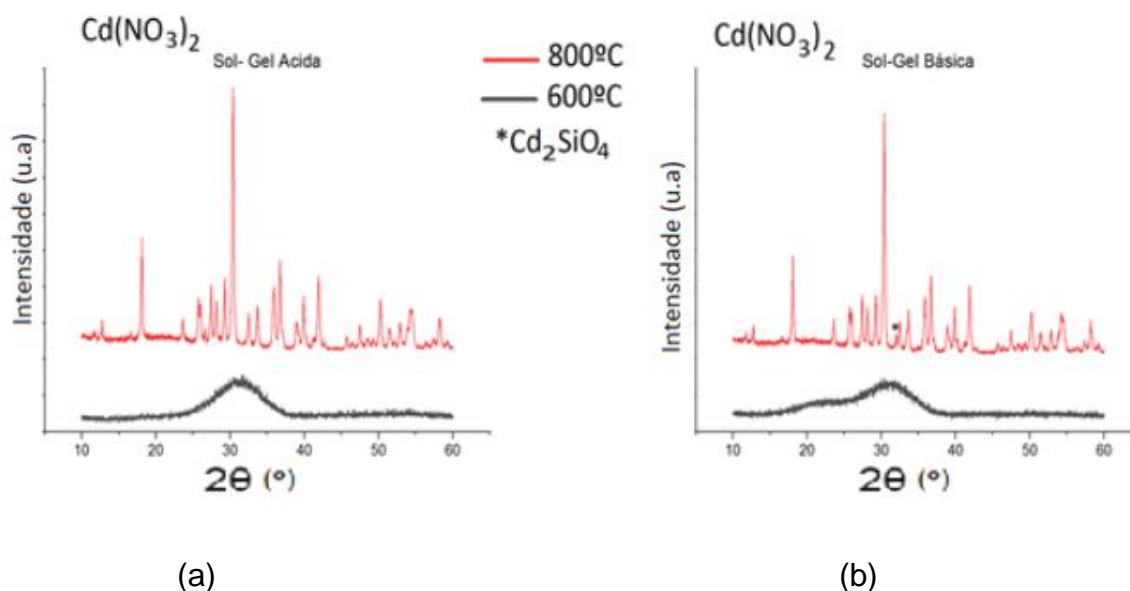


Figura 32. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor de nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  em temperaturas de 600 °C (preto) e 800 °C (vermelho) a) meio ácido e b) meio básico com a formação ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) ..

Como descrito na literatura[41,42] o metassilicato de cádmio foi sintetizado a 800°C utilizando o nitrato como fonte. Em 600°C é notado uma fase amorfa do material, centrado em  $\approx 30^\circ$ . A utilização da temperatura maior gera o material cristalino com o pico de maior intensidade em  $30,4^\circ$ . A utilização do pH 8, por outro lado, leva a à formação de  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  como contaminante.

A formação deste contaminante de fase pode estar relacionada a dois fatores: velocidade dos processos de gelificação e hidrólise e disponibilidade do cádmio. No meio básico existe a competição entre a formação de hidróxido de cádmio, pouco solúvel [68]. Da mesma forma, o processo de gelificação é acelerado no meio básico, resultando em aglomerados, que dificultam a interação entre os precursores [68].

A dopagem foi conduzida utilizando o Pr e o Mn em meio ácido e básico, figura 33.

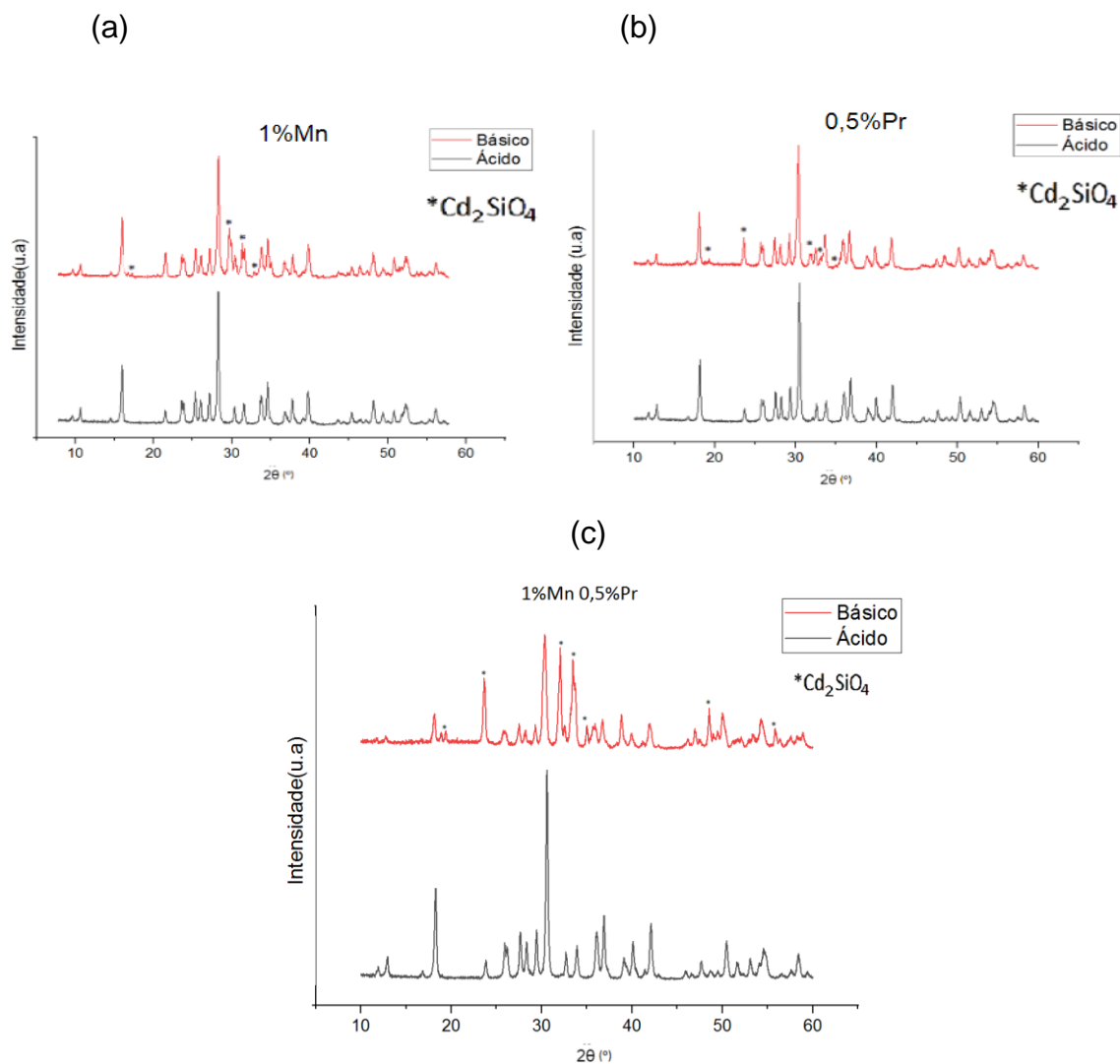


Figura 33. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor de nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  em temperatura de 800 °C ; meio ácido (azul) e meio básico (vermelho) com dopantes com a) 1%Mn, b) 0,5%Pr, c) 1%Mn0,5%Pr .

Nota-se que a inclusão de dopantes favorece a formação da fase  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  no meio básico. A inclusão de dopantes na rede cristalina faz com que o cádmio seja deslocado da rede. Este cádmio deslocado pode então reagir formando a fase indesejada.

#### 4.2.2 CdAc

Com o acetato de cádmio foram feitas também as reações utilizando pH ácido e pH básico obtendo na estequiometria 1:1 os seguintes difratogramas, figura 34:

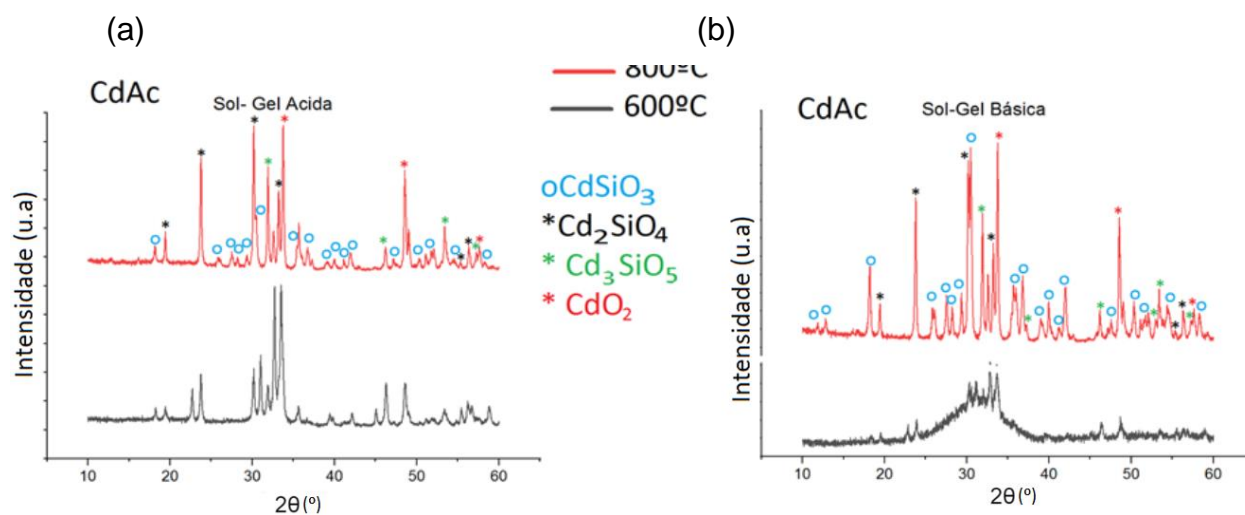


Figura 34. Difratograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor de acetato de cádmio (CdAc), 2:1 e em temperaturas de 600 °C (preto) e 800 °C (vermelho) a) meio ácido e b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio com picos associados a presença de  $\text{CdO}_2$  e a fase ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ), predominante em meio básico.

Assim como o nitrato de Cádmio, em 600°C é notado uma fase amorfa a 600°C. Aplicando mais temperatura para a organização ocorrer percebe-se a formação de uma mistura das três possíveis fases do silicato de cádmio. Existe também a presença de picos em 33,7°, 48,5° e 58,3°. Estes picos podem estar associados com a presença de  $\text{CdO}_2$ , o qual já foi sintetizado com acetato de cádmio na presença de amônia [82].

O acetato de cádmio, ao contrário dos outros precursores, é um composto de coordenação com dois ligantes acetato muito volumosos. Além disso, este depende de uma etapa de hidrólise, diferente dos outros casos.

A presença deste ligante dificulta a aproximação do cádmio com a rede de sílica, podendo então gerar estas reações alternativas. Por outro lado, nota-se que a intensidade relativa da fase metossilicato se mostra maior no meio básico do que no meio ácido. Resolveu-se investigar a proporção 2:1 para o acetato, tanto no meio ácido quanto no meio básico, figura 35.



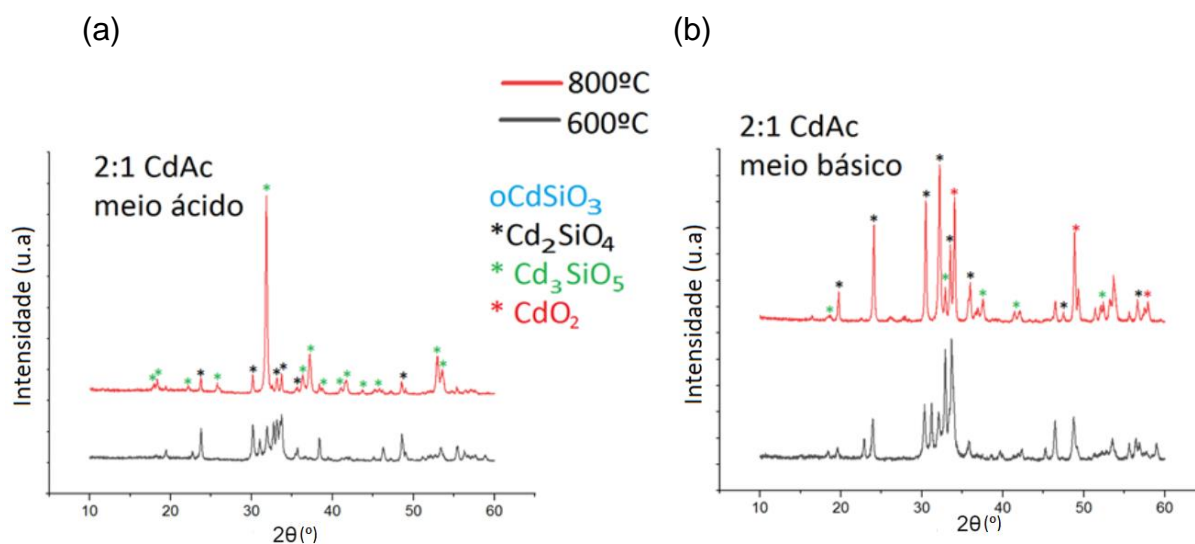


Figura 35. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 2:1 e em temperaturas de 600 °C (preto) e 800 °C (vermelho) : (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio e presença de halo amorfo (sílica não reagida) a 600 °C.

A formação de  $\text{CdO}_2$  é observada somente para a reação em meio básico na estequiometria 2:1 com uma mistura das fases  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ . Em meio ácido observa-se a formação de  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$  como a fase principal, com uma contaminação da fase ortossilicato. Estudos desta rota podem levar a obtenção do oxiorossilicato puro.

#### 4.2.3 $\text{CdCl}_2$

Seguiu-se o procedimento descrito anteriormente com o cloreto, levando as amostras a calcinação em 600°C e 800°C, figura 36.

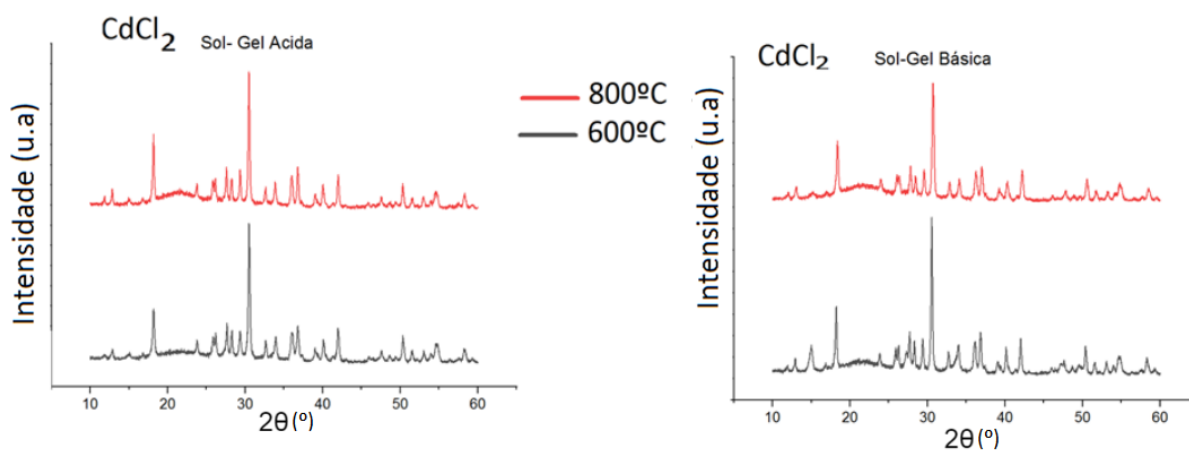


Figura 36. DRX das amostras produzidas por sol-gel com o precursor cloreto

A DRX confirma a síntese do silicato de cádmio a 600°C, porém nota-se a presença novamente de um halo amorfo entre 15 e 25 ° referente à sílica não reagida. Uma estimativa do pico amorfo foi realizada novamente. A estimativa é apresentado nas tabelas 7 (sol-gel com cloreto de cádmio 1:1) e tabela 8 (sol-gel com cloreto de cádmio 2:1).

Tabela 7. Estimativa do pico amorfo das amostras sol-gel cloreto de cádmio 1:1.

<b>Amostra</b>	<b>Intensidade relativa ao pico mais intenso</b>
meio acido 600	11,60%
meio acido 800	15,88%
meio basico 600	12,13%
meio basico 800	16,71%

Os valores da intensidade do pico em relação ao pico mais intenso em 30,4° são muito menores aos apresentados com a reação utilizando sílica mesoporosa com precursor fundido. Isso pode ser entendido por que o processo sol-gel ocorre em solução, facilita a aproximação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  gerados. Porém não é notado o total consumo como ocorre com o nitrato de cádmio. Isso aponta para uma influência do contra-íon da fonte de cádmio na reatividade com sílica ou sílica gel, neste caso, algo a ser abordado em estudos futuros.

Utilizou-se também da proporção estequiométrica 2:1 para analisar o comportamento do halo, figura 37.

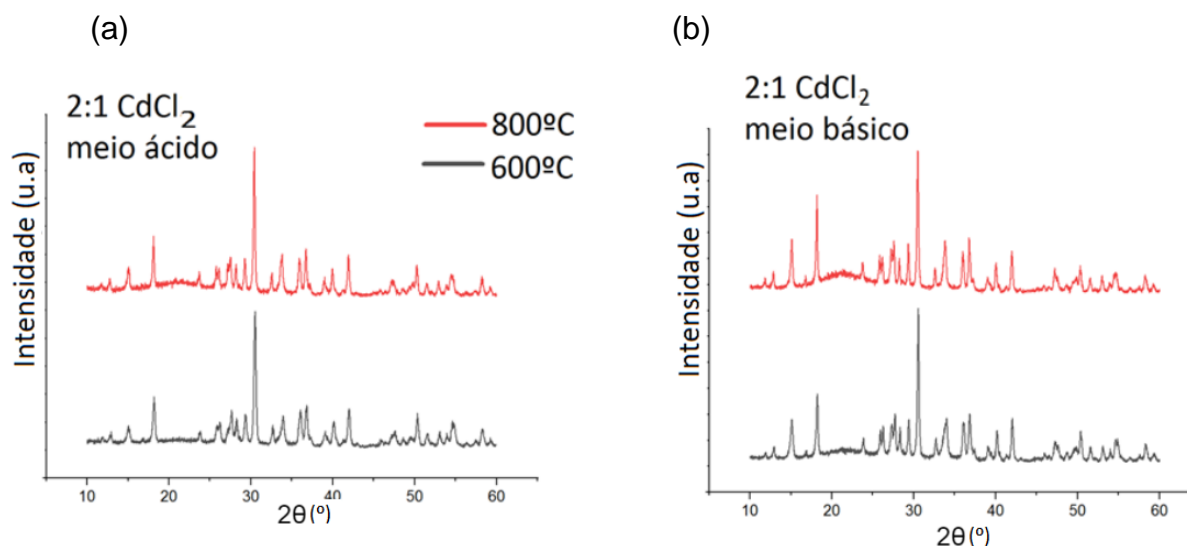


Figura 37. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 2:1 e em temperaturas de (preto) e 800 °C (vermelho: (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio e presença de halo amorfo (sílica não reagida) a 600 °C.

Tabela 8. Estimativa do pico amorfo das amostras de 2:1 sol-gel cloreto de cádmio.

Amostra	Intensidade relativa ao pico mais intenso
2:1meio acido 600	8,08%
2:1meio acido 800	12,30%
2:1meio basico 600	11,05%
2:1meio basico 800	16,99%

Mesmo com a utilização da estequiometria 2:1, é observado a fase majoritária metassilicato, indicando mais uma vez a seletividade deste reagente na formação de  $\text{CdSiO}_3$ .

Um aumento da concentração de Cd no meio reacional leva à diminuição do halo correspondente à sílica amorfa, mas ao contrário do método do precursor fundido, não se observa a formação de outro tipo de silicato.

Da mesma forma que na estequiometria 1:1 o meio básico apresenta a fase amorfa mais pronunciada. Alguns estudos indicam para uma diferenciação entre a

forma da rede de sílica formada quando se aplica catálise básica em relação a catálise ácida. Assim, pode-se imaginar que esta diferenciação da rede gere alterações na incorporação do Cd. Este também poderia ser um fator para a ocorrência maior da contaminação de  $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$  na reação com o precursor de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

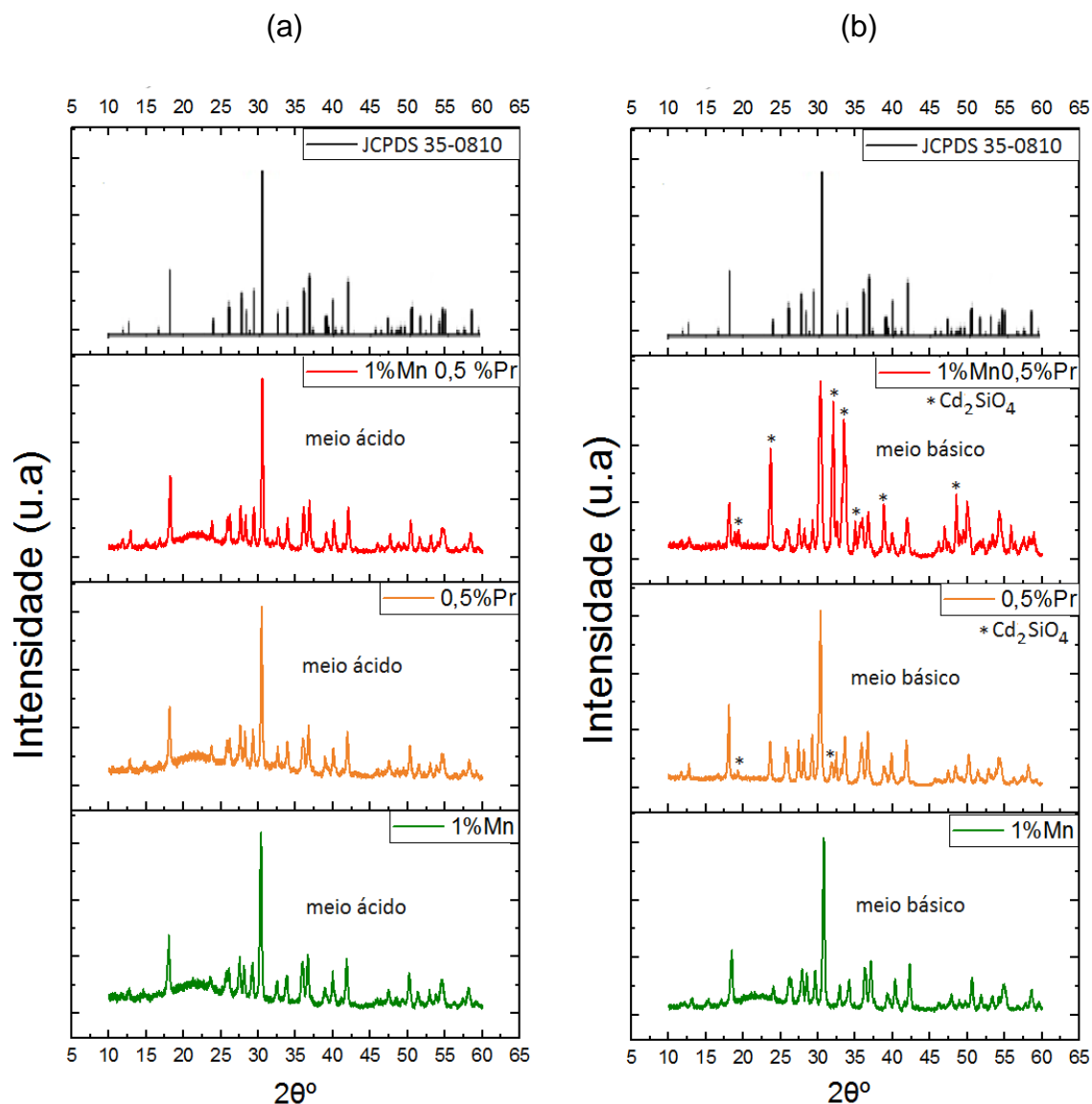


Figura 38. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de 600 °C: (a) meio ácido (b) meio básico dopadas com 1%Mn, 0,5%Pr, 0,5%Pr e 1%Mn.

Outro ponto observado é o aumento do halo amorfo quando é aplicada maior temperatura. Isto pode estar associado a uma maior velocidade da reação de condensação do precursor, de forma que a maior temperatura, favoreça a formação de  $\text{SiO}_2$ . Foram feitas dopagens a 600 °C em meio ácido e básico. Os difratogramas resultantes são apresentados na figura 39.

Com exceção do manganês, todas as dopagens no meio básico levaram tanto ao desaparecimento da sílica amorfa quanto ao aparecimento da fase ortossilicato. Como estes dopantes foram adicionados ao meio reacional junto com a fonte de cádmio, pode-se pensar que a inclusão deles no precursor provoca um deslocamento de cádmio, formando sementes da fase ortossilicato, e seu posterior crescimento.

Também foram feitas dopagens a 800 °C em meio ácido e básico. Os difratogramas resultantes são apresentados na figura 39.

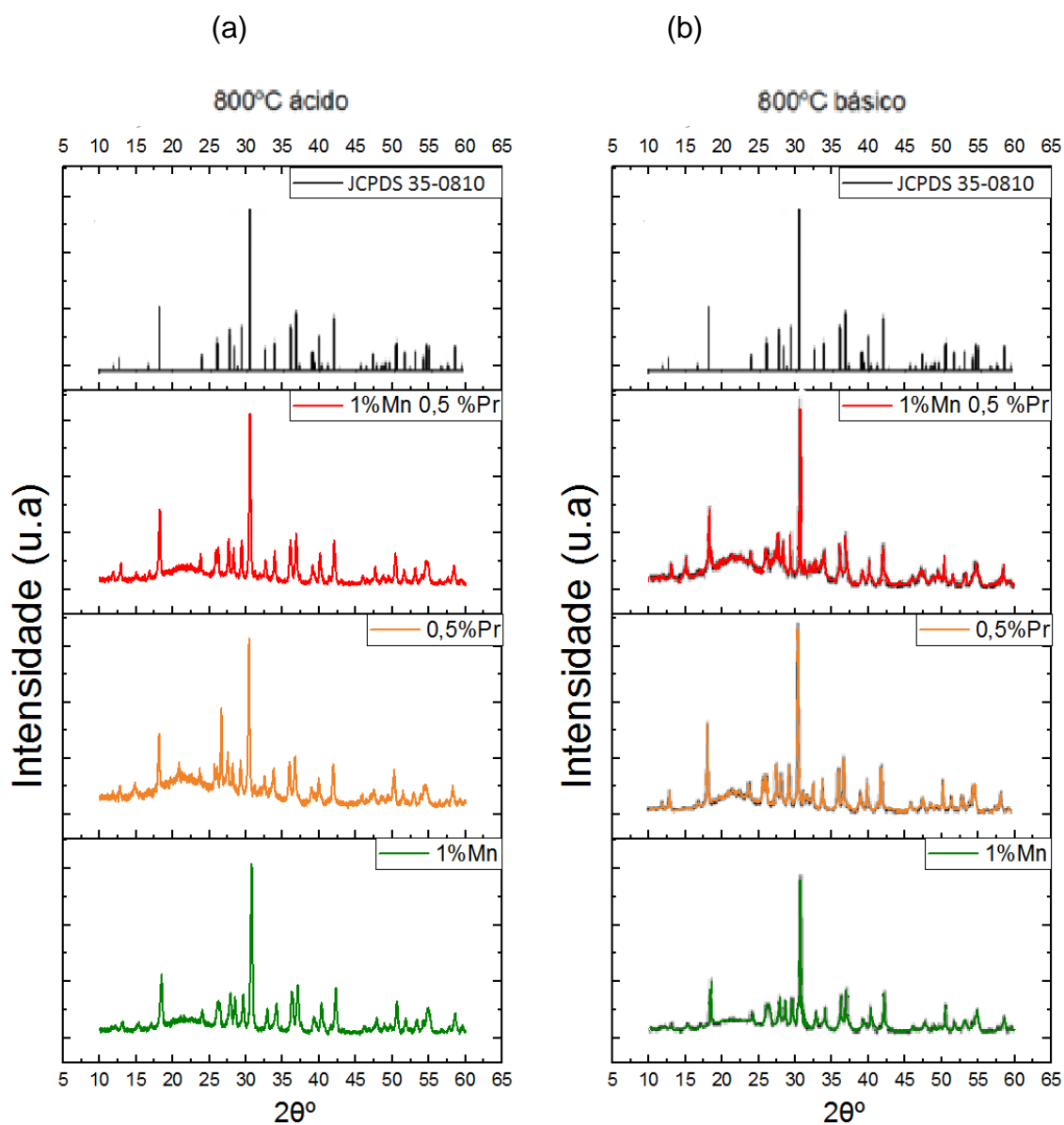


Figura 39. Difratograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de 800 °C: (a) meio ácido (b) meio básico dopadas com 1%Mn (Mn), 0,5%Pr (Pr), 0,5%Pr e 1%Mn (MnPr).

Nota-se que mesmo no meio básico não são encontrados contaminantes de fase. Provavelmente a temperatura mais elevada da reação facilita a incorporação dos dopantes, e o óxido de cádmio deslocado acaba sendo retirado do meio reacional antes que a reação com sílica possa ocorrer.

### 4.3. Síntese pelo método Hidrotermal

#### 4.3.1 $\text{CdCl}_2$

A reação foi conduzida como escrito anteriormente. As amostras geradas foram então analisadas por DRX e os resultados estão na figura 40. Também são apresentados os difratogramas do material não calcinado, representado como (0).

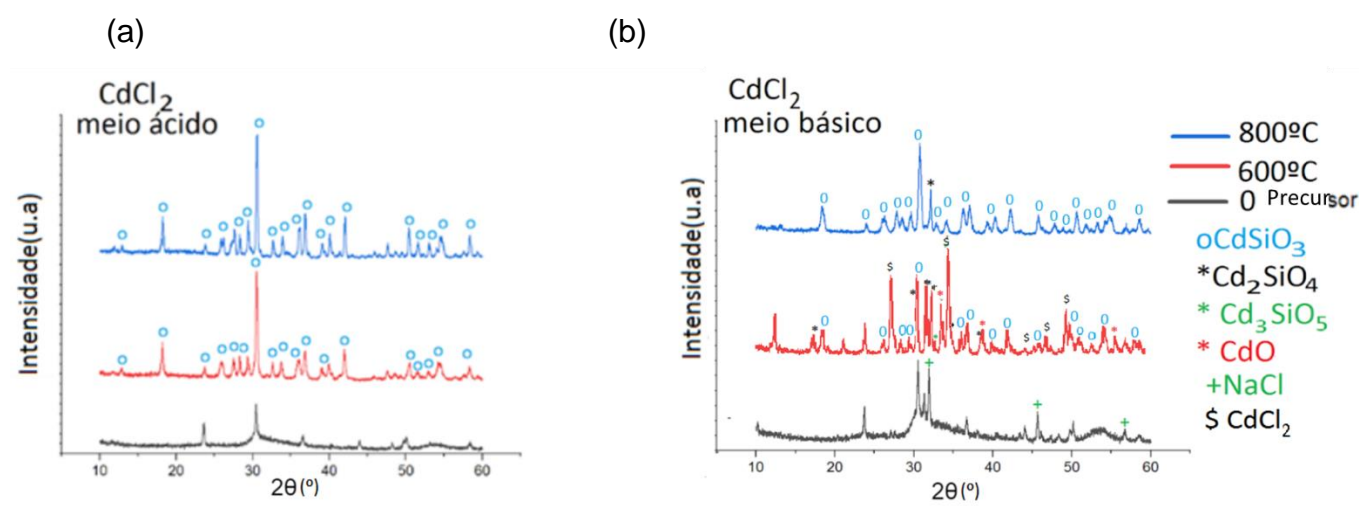


Figura 40. Difratograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método sol-gel com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de 600 °C (vermelho) e 800 °C (azul), não calcinadas (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de três fases de silicato de cádmio.

Constata-se a formação do metassilicato em 600°C com a fonte de cádmio  $\text{CdCl}_2$  em meio ácido. Portanto, para esta reação pode-se esperar que a competição com a formação de hidróxido tenha interferido no equilíbrio químico. A 600°C no meio básico é notado muitos picos de contaminantes.

Da mesma forma que das outras rotas foram conduzidas as dopagens. Os resultados estão apresentados na figura 41.

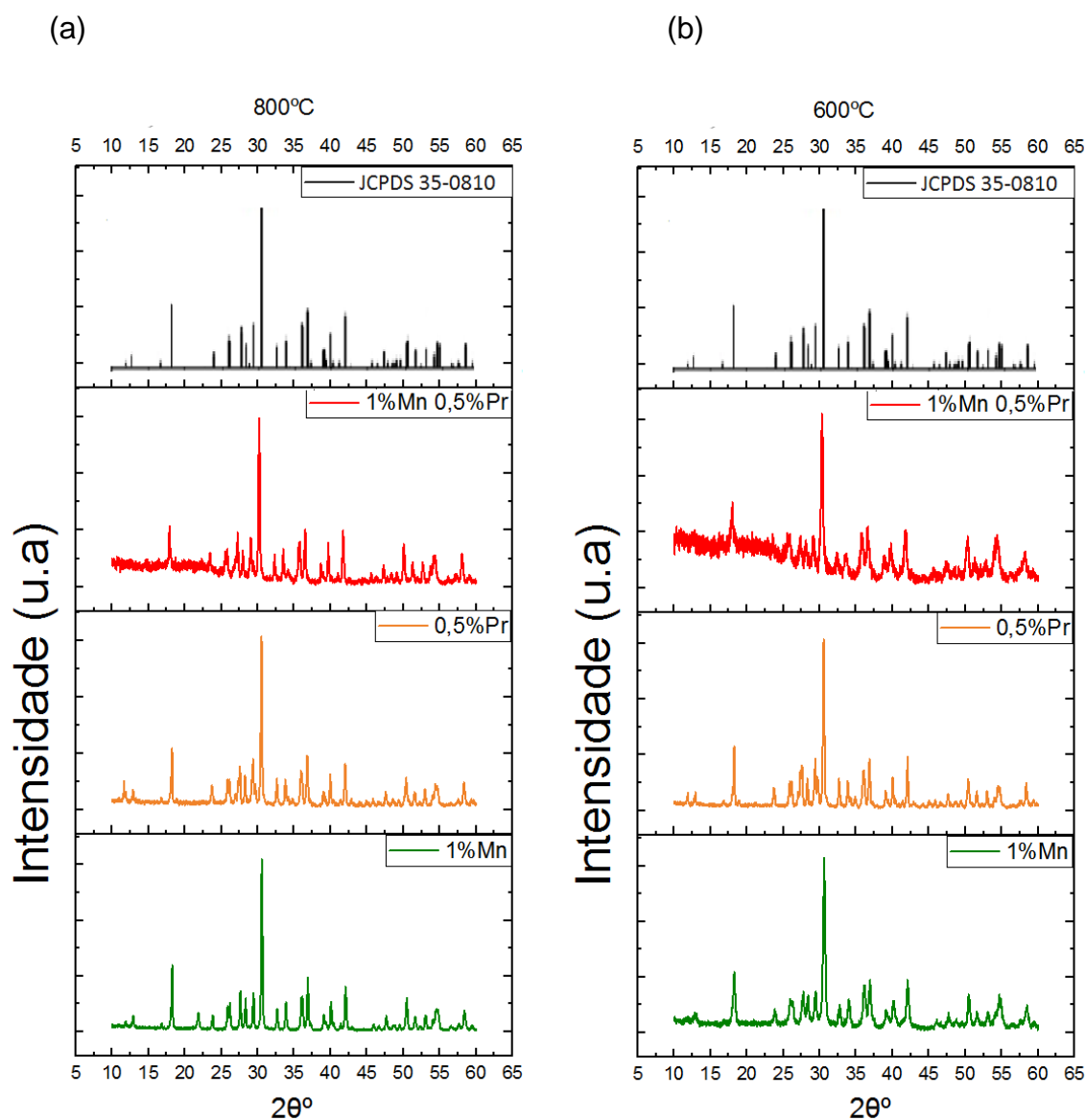


Figura 41. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método hidrotermal em pH ácido com precursor Cloreto de cádmio ( $\text{CdCl}_2$ ) 1:1 e em temperaturas de (a) 800 °C e (b) 600 °C dopadas com 1%Mn (Mn),0,5%Pr (Pr), 0,5%Pr e 1%Mn (MnPr).

Nota-se que a co-dopagem com 1% Mn e 0,5% Pr produz materiais menos cristalinos em relação aos outros, sendo mais perceptível em 600°C. Essa menor cristalinidade pode ser atribuída ao desarranjo estrutural causado pela presença dos dois dopantes, já que ambos substituem o cádmio no material resultante. Estudos futuros deverão incluir diferentes tempos de aquecimento para verificar se ocorreria aumento de cristalinidade nos materiais codopados.

### 4.3.2 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

O tratamento hidrotérmal foi efetuado também utilizando a fonte nitrato de cádmio, figura 42.

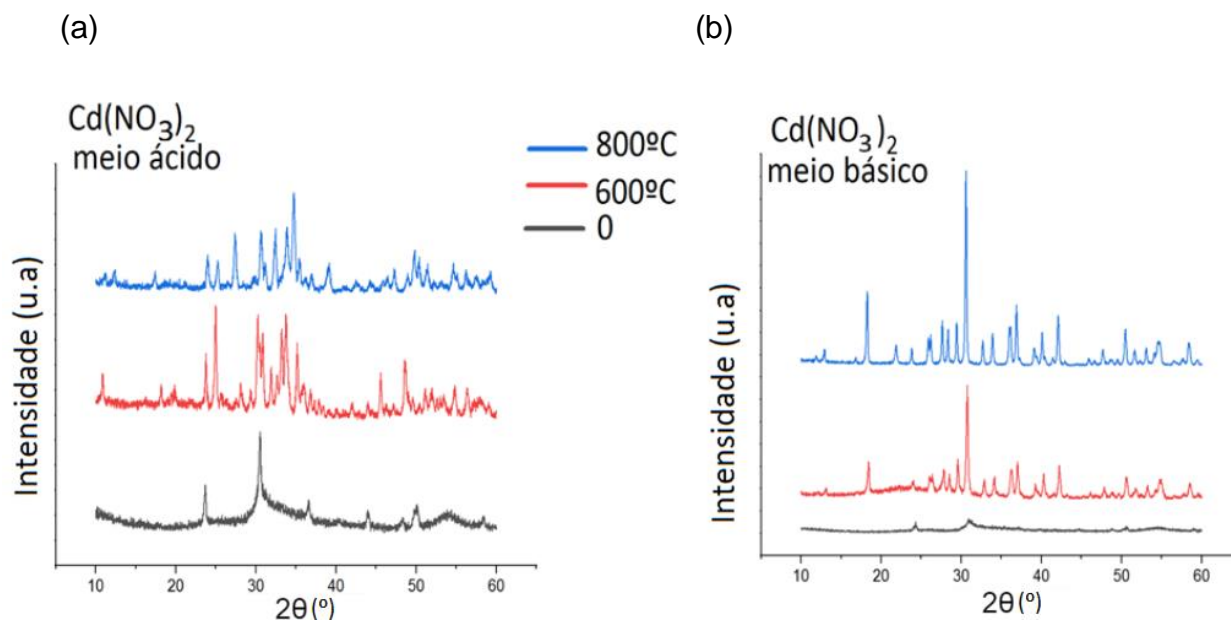


Figura 42 Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método hidrotérmal com precursor nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  1:1 em temperaturas de 600 °C (vermelho) e 800 °C (azul) , não calcinadas (preto) (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de metassilicato, e fase amorfa em 600 °C.

Apesar do DRX do precursor no meio ácido ser semelhante ao do precursor obtido para o meio básico e para o cloreto de cádmio em meio ácido, que também resultou no metassilicato, o meio ácido não teve o mesmo resultado, podendo-se analisar se há a necessidade de mais tempo ou temperatura para ocorrer a formação deste.

O meio básico, por outro lado, resultou na formação do  $\text{CdSiO}_3$  como descrito na literatura [52]. Porém nota-se a presença de um halo amorfo no material calcinado a 600°C.



A dopagem com manganês foi efetuada para as duas condições de meio básico e meio ácido, figura 43.

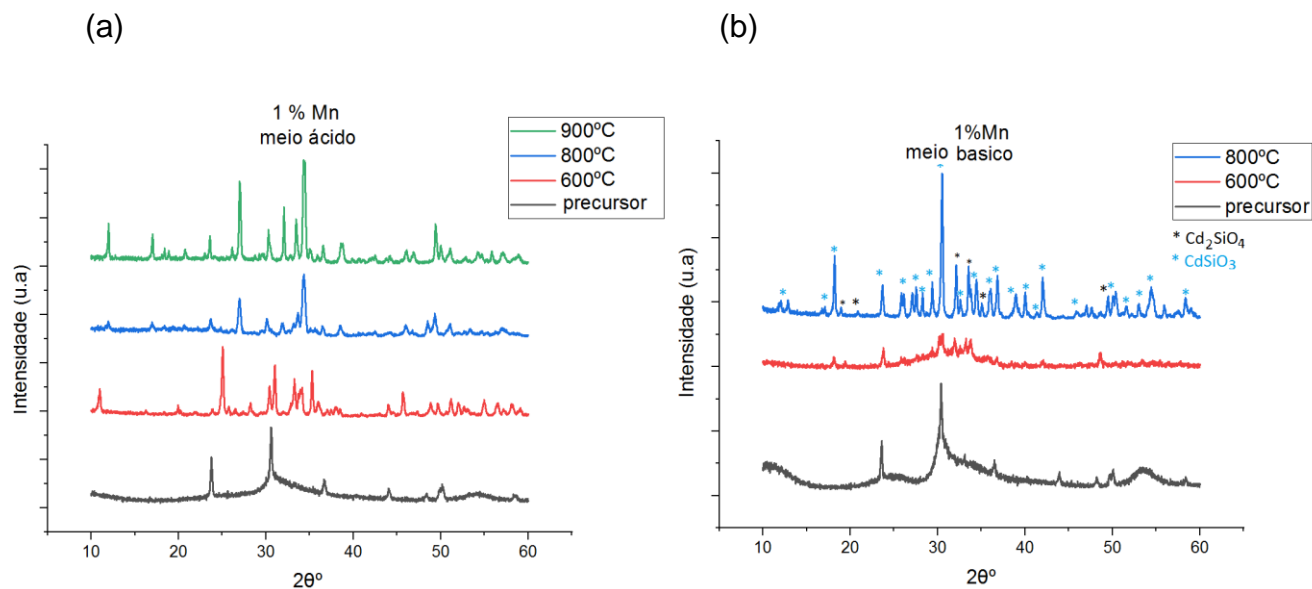


Figura 43. Difratoograma de raio X obtidos para as amostra obtida pelo método hidrotermal com precursor nitrato de cádmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  1:1 em temperaturas de 900 °C (verde), 800 °C (azul) ,600 °C (vermelho) e não calcinadas (preto) dopadas com 1%Mn: (a) meio ácido (b) meio básico com a contaminação ortossilicato de Cádmio ( $\text{Cd}_2\text{SiO}_4$ ) em meio básico.

O material produzido em meio básico apresenta uma contaminação com a fase ortossilicato como já foi constatado no processo sol-gel, a qual é favorecida pela dopagem. Nota-se um pico em  $33,3^\circ$  não existente para o precursor puro que pode estar associado à formação desta contaminação. Portanto não foi possível obter o material dopado em uma única fase nestas condições.

#### 4.3.3 Acetato de Cádmio

Assim como para as outras fontes de Cd, seguiu-se o esquema apresentado anteriormente usando-se acetato de cádmio como fonte de Cd. Os difratogramas das fases obtidas são representados na figura 44.

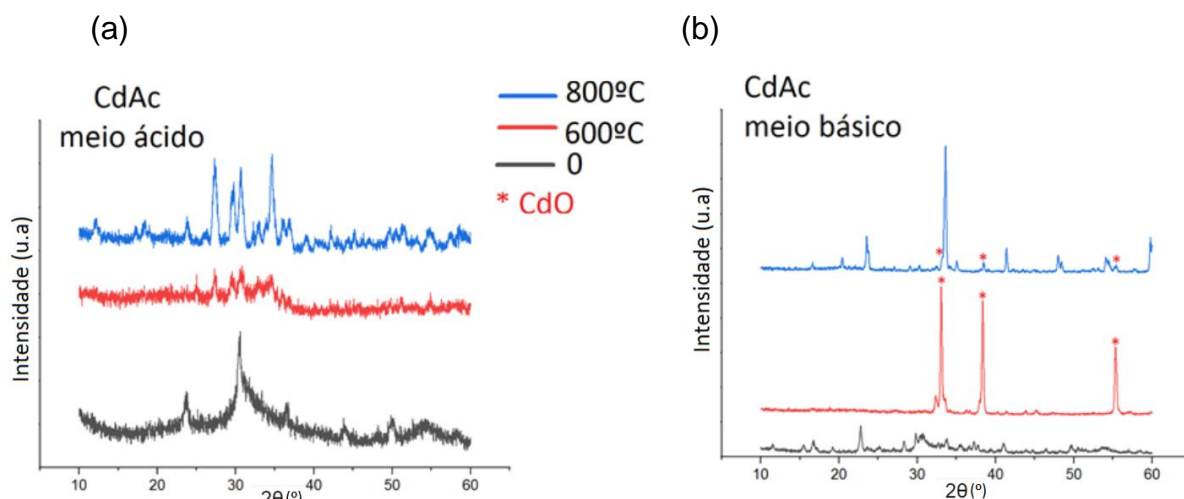


Figura 44. Difratoograma de raio X obtidos para as amostras obtidas pelo método hidrotermal com precursor acetato de cádmio (CdAc) 1:1 em temperaturas de 800 °C (azul) ,600 °C (vermelho) e não calcinadas (preto): (a) meio ácido (b) meio básico com a formação de CdO.

Novamente a amostra não calcinada do meio ácido apresenta uma estrutura similar às analisadas anteriormente, mas não se observa a formação do metassilicato mesmo após aquecimento a 800°C.

Em meio básico, por outro lado, nota-se a formação de um material não calcinado cujos difratograma apresenta diferenças significativas em relação aos demais. Com aquecimento, nota-se a formação de CdO após a aplicação de temperatura, possivelmente resultando da decomposição de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  formando na etapa hidrotermal.

Da mesma forma que para o nitrato como fonte de cádmio, o uso de acetato não levou ao metassilicato desejado na rota hidrotermal.

#### 4.4 Tamanho do cristalito

Diminuições de intensidade e alterações na largura dos difratogramas obtidos por DRX podem ser melhor exploradas pela equação de Scherrer. O tamanho do cristalito calculado pelo método de Scherrer das amostras não dopadas está apresentado na tabela 9.

Tabela 9. Tamanho de cristalito calculados para as amostras dopadas obtidas

Precursor fundido		Sol-Gel Cloreto 1:1		Sol-Gel Cloreto 2:1	
Amostra	Cristalito	Amostra	Cristalito	Amostra	Cristalito
1:1 600°C	28 nm	600°C ácido	25 nm	2:1 600°C ácido	23 nm
1:1 800°C	28 nm	800°C ácido	27 nm	2:1 800°C ácido	27 nm
1,5:1 800°C	27 nm	600°C básico	24 nm	2:1 600°C básico	26 nm
2:1 800°C	26 nm	800°C básico	27 nm	2:1 800°C básico	29 nm

Hidrotermal		Sol-Gel Nitrato 1:1	
Amostra	Cristalito	Amostra	Cristalito
800°C	30 nm	800°C ácido	27 nm
600°C	27 nm	800°C básico	26 nm

Devido à similaridade dos resultados, estes devem ser interpretados com cautela. De uma forma geral é observado não haver grandes variações de tamanho entre as técnicas utilizadas, obtendo-se um valor médio de 26,7 nm. É notado uma tendência de aumento do tamanho do cristalito com a temperatura. Imagina-se que o aumento de temperatura poderia levar na diminuição de irregularidades e pontas, permitindo o crescimento do cristalito.

Percebe-se também uma tendência, no método precursor fundido, da diminuição do tamanho com maior presença da fase fundida. Esta pode auxiliar no maior contato dos reagentes, na mobilidade e na maior dispersão durante a reação, sendo que o silicato de sódio seria o reagente limitante.

Assim, com o silicato mais disperso há o surgimento de mais sementes distantes entre si, de forma que quando o reagente limitante acaba, a reação é encerrada e não há o crescimento do cristalito.

O tamanho do cristalito dos materiais dopados também foi calculado. O valor obtido está representado na tabela 10. Assume-se que a dopagem não tenha causado interferências significativas no tamanho e na forma das partículas, de forma que os valores obtidos por Scherrer possam ser comparáveis.

Tabela 10. Tamanho de cristalito calculados para as amostras dopadas obtidas

Precursor fundido			Sol-Gel Cloreto			
Amostra	Tamanho do cristalito calculado		Amostra	800°C ácido	600°C ácido	800°C básico
1%Mn	20 nm		1%Mn	27 nm	26 nm	24 nm
0,5%Tb	22 nm		0,5%Pr	27 nm	28 nm	27 nm
0,5% Pr	28 nm		1%Mn0,5%Pr	28 nm	28 nm	28 nm
1%Mn 0,5% Tb	25 nm					
1%Mn 0,5% Pr	27 nm					

Hidrotermal				Sol-Gel Nitrato	
Amostra	800°	600°	Amostra	Tamanho do cristalito	
1%Mn	31 nm	23 nm	1%Mn	23 nm	
0,5%Pr	31 nm	30 nm	0,5%Pr	27 nm	
1%Mn 0,5%Pr	31 nm	25 nm	0,5%Tb	28 nm	
			1%Mn0,5%Pr	26 nm	
			1%Mn0,5%Tb	29 nm	

A dopagem com Mn e Pr mantém as mesmas proporções entre todos os métodos observados, no qual a dopagem com manganês provoca uma diminuição do tamanho do cristalito, enquanto o efeito contrário é observado pro praseodímio. Este fator se relaciona com a diferença do tamanho iônico dos dopantes, em que  $\text{Pr}^{3+}$  em um sistema octaédrico de coordenação 6 apresenta um raio iônico de 113 pm, enquanto  $\text{Mn}^{2+}$  no mesmo estado de coordenação apresenta o raio de 97 pm.

Os materiais sintetizados pelo método hidrotermal com calcinação a 800°C, meio ácido, mostram o maior tamanho do cristalito estimado, sendo que a dopagem não altera significativamente esta propriedade nos valores obtidos.

#### 4.5 Area Superficial e Adsorção de Nitrogênio

A análise de adsorção de nitrogênio foi conduzida nas amostras sintetizadas pelo método precursor fundido, sol-gel e hidrotermal. As isotermas obtidas estão representadas na figura 45.

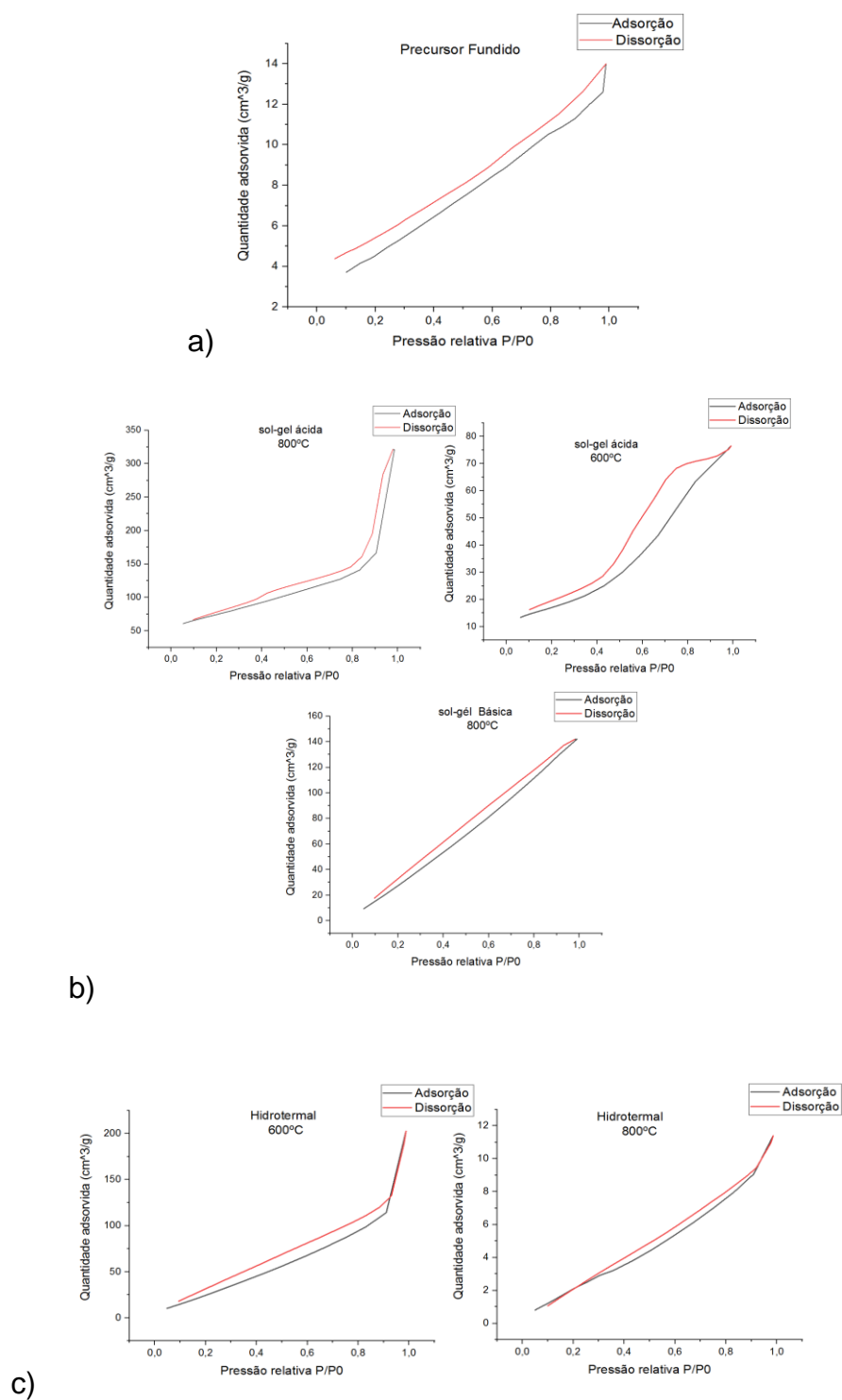


Figura 45. Isothermas obtidas por adsorção de nitrogênio das amostras sintetizadas pôr a) Precursor fundido a 800 °C b) Sol-gel a 800 °C e 600 °C , meio ácido e a 800 °C, meio básico e c) Hidrotermal a 800 °C e 600 °C.

A isoterma obtida para o método sol-gel em meio ácido mostra um comportamento de isoterma do tipo II para as amostras a 800°C e tipo IV para 600°C, o que indica um material não poroso ou com poros no intervalo de meso a

macroporos. O formato desta curva se dá pelo crescimento vagaroso do volume até completar a primeira camada, seguido por uma interação menos intensa relativa ao preenchimento de posteriores camadas. Para analisar melhor este início seriam necessários mais pontos a baixa pressão relativa. Quando a pressão se aproxima de 1, há um crescimento vagaroso resultante de processos de condensação do gás.

As isotermas obtidas para o método hidrotermal, por sua vez, são mais parecidas com a isoterma do tipo III, devido a falta do crescimento vagaroso no início da curva. Isto indica uma interação menor entre o gás e o sólido. Ao final também é constatado o processo de condensação.

As isotermas obtidas para sol-gel no meio básico, por sua vez, mostram uma tendência quase linear entre o volume adsorvido e a pressão relativa, sendo esta mesma tendência observada para as curvas obtidas para o método precursor fundido.

A histerese de todas as curvas segue a mesma tendência definida pela IUPAC como H3, o que indica poros aglomerados em placas ou com forma de cunha. Estas também são características por não terminar em um platô, dificultando a determinação de um limite de dessorção. As áreas superficiais obtidas pelo método BET são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11. Valores de área superficial obtidos para as diferentes amostras.

<b>Amostra</b>	<b>P.Fundido (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>sol-gel A (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>sol-gel B (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>sol-gel 600(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>H (800)(m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>H (600)(m<sup>2</sup>/g)</b>
Zero	16	93	102	28	11	135
Mn	19	256	180	123	12	40
Pr	19	130	447	62	15	89

Os valores de área superficial apontam que a maior área foi obtida pelo método sol-gel. Isto é consistente ao esperado pois o método sol-gel produz géis que favorecem a formação de poros. Observa-se que em meio ácido a área superficial foi relativamente maior do que em pH básico. Isto pode ser associado a catálise básica gerar clusters enquanto a catálise ácida gerar ligações cruzadas. A temperatura menor de calcinação no método sol-gel sugere áreas menores.

O método hidrotermal apresenta valores muito discrepantes entre a área superficial das amostras obtidas a 600°C e 800°C, com a tendência contrária ao sol-gel. Isto indica que a aplicação de maior temperatura gerou maior aglomeração devido

provavelmente a processos de colapso dos poros. Esta observação é consistente com o maior valor de tamanho de cristalito calculado pelos difratogramas.

Para o método precursor fundido, as áreas obtidas foram as menores. Além dos poros, o tamanho das partículas pode estar associado a alterações na área superficial, sendo que menores partículas costumam resultar em maiores áreas. Assim, uma possibilidade para estes resultados é que as partículas sintetizadas pelo método precursor fundido possam ser maiores que as demais, juntamente com as formadas pelo método hidrotermal a 800°C.

O tamanho médio dos poros e o volume também foram determinados pelo método DFT. O histograma de volume da distribuição dos poros para as amostras não dopadas está representado a seguir figura 46.

A figura 46a apresenta a tendência dos poros observados na amostra produzida pelo precursor fundido. Nota-se poros distribuídos em dois tamanhos principalmente, poros de 0,9 nm com volume de 0,004cm<sup>3</sup>/g e 2 nm com volume 0,001cm<sup>3</sup>/g. Da mesma forma que o hidrotermal, os menores volumes estão relacionados com a menor área superficial.

Pelo método sol-gel (figura 46b) é notada uma maior distribuição de tamanho de poros no meio ácido enquanto o meio básico apresenta uma distribuição centrada em 2 nm. Este efeito se relaciona com a formação de cluster para o meio básico, enquanto o meio ácido resulta em ligações cruzadas, propiciando uma distribuição maior em tamanhos de poros.

A figura 46c mostra uma tendência muito semelhante nos histogramas dos poros produzidos pelo método hidrotermal a 600 e 800°C. Porém, a maior diferença é o volume, com os poros produzidos a 600°C com o maior volume. Isto explicaria a maior área superficial observada.

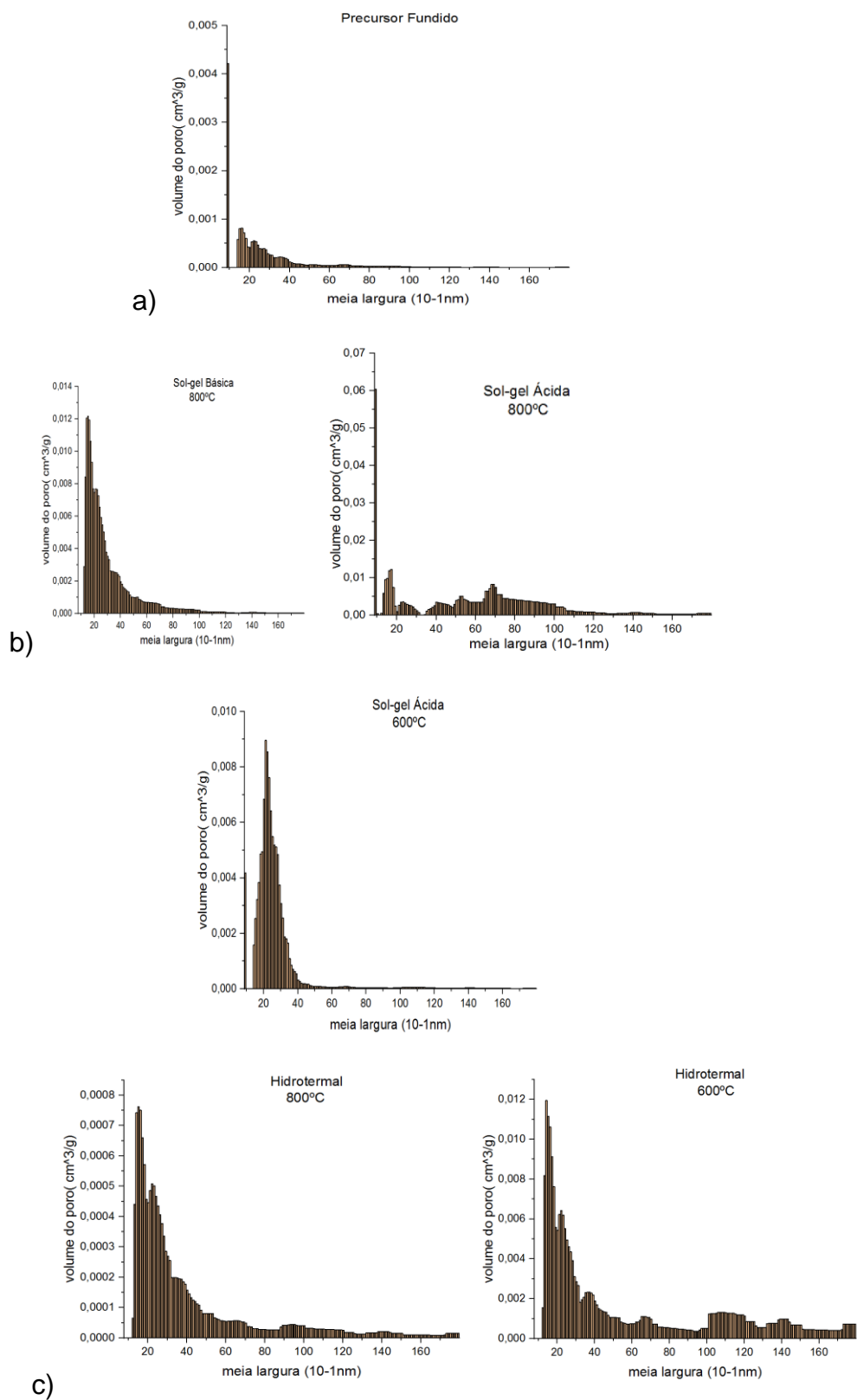


Figura 46. Histograma da distribuição dos poros versus o volume de amostras sintetizadas pôr a) Precursor fundido a 800 °C b) Sol-gel a 800 °C, meio básico e meio ácido; e sol-gel a 600 °C meio ácido, (c) Hidrotermal a 800 °C e 600 °C.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO (LUMINESCÊNCIA)

### 5.1. Emissão e Excitação

#### 5.1.1. Precursor fundido

Foram obtidos os espectros de excitação da amostra sintetizada pelo método precursor fundido com a sílica meso puro e dopada com 1%Mn e da amostra de  $\text{CdSiO}_3$  sintetizada com  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  puro e dopado com 1%Mn, 0,5%Pr e 0,5%Tb, assim como as codopagens com 1%Mn0,5%Pr e 1%Mn 0,5%Tb.

#### 5.1.1.1. Amostra não dopada e dopada com 1%Mn

Os espectros de excitação e emissão do silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$  produzido pelo método precursor fundido e calcinação com o cloreto de cádmio como fonte de Cd e o silicato de sódio, estão apresentados na figura 47.

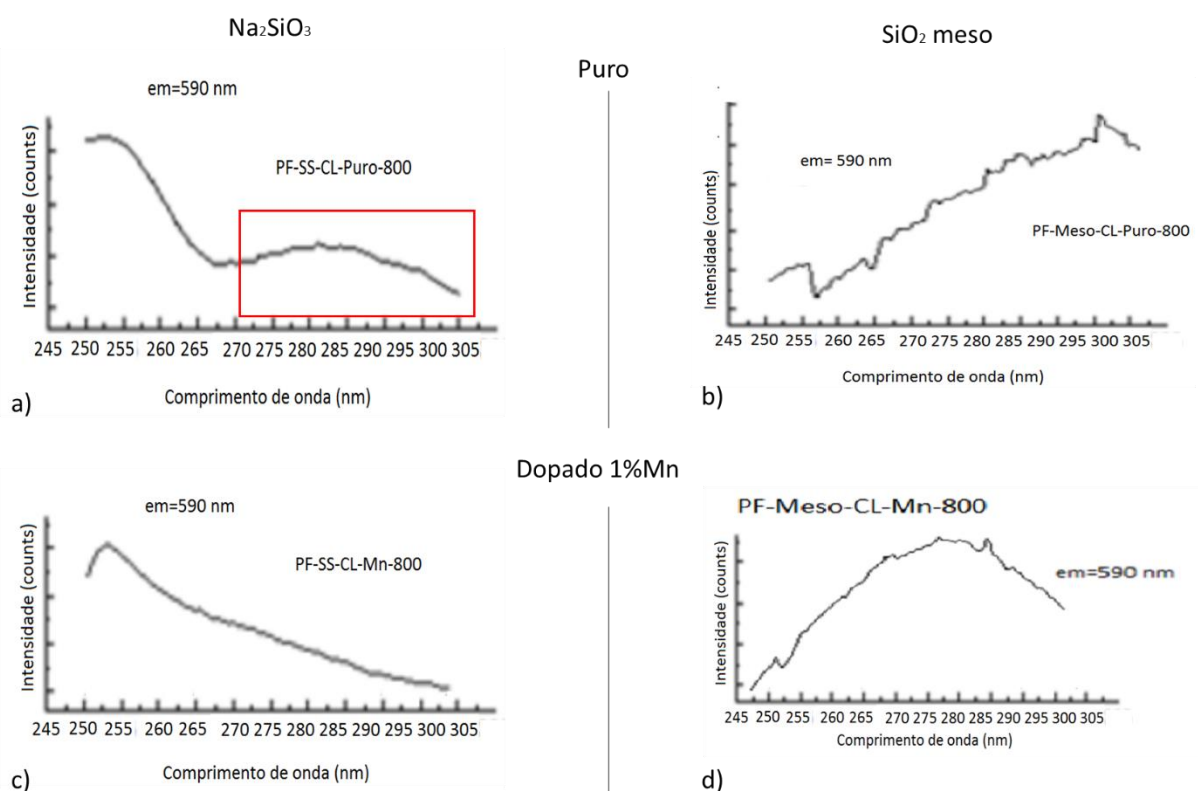


Figura 47. Espectros de a) excitação e b) emissão do silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$  produzido pelo método precursor fundido com o cloreto de cádmio como fonte de Cd e o silicato de sódio

É tipicamente reportado na literatura a emissão da matriz de  $\text{CdSiO}_3$  produzida pelo método cerâmico quando excitada numa faixa de 220 a 250 nm[44-50] Na figura

47.a é mostrado o espectro de excitação do material obtido com silicato de sódio como fonte de Si. Assim, a excitação nesta região atribui-se a excitações da matriz. Além desta é notado na figura 47.a uma excitação entre 270 a 300 nm, a qual é comumente atribuída como excitação de éxcitons auto-armadilhados [44-46].

A figura 47.b mostra o espectro obtido pelo material sintetizado com a sílica mesoestruturada, que pelos difratogramas apresentados no tópico 3 apresenta uma fase amorfa, provavelmente de sílica. Analisando o efeito no espectro de excitação, nota-se que a curva se mostra deslocada para 280 nm quando monitorado a emissão em 590 nm.

Com a dopagem com manganês em 49.c e 49.d, nota-se uma elevação da intensidade da excitação em torno de 240nm e 280 nm respectivamente. Não são percebidas outras emissões que possam ser atribuídas ao manganês, o que é congruente com o observado na literatura. [47,48] De um modo geral existem dois canais para a excitação. Um é a excitação indireta através do comprimento de onda da matriz, e a outra é a excitação direta no comprimento de onda da impureza [47]. Para estudar mais afundo, a técnica de termoluminescência pode ser utilizada para conhecer melhor os defeitos e emissões do material.

Os espectros do silicato de cádmio produzido com a sílica meso e com o silicato de sódio plotados juntos, assim como as dopagens com 1% Mn, apresentados na figura 48. Utilizou-se o espectro de BaSO<sub>4</sub> como um branco para obter as emissões da amostra o. Todos os gráficos aqui apresentados estão corrigidos. Devido a baixa intensidade da emissão, é necessário utilizar essa correção para melhor interpretar os resultados, pois assim interferências da lâmpada são diminuídas.

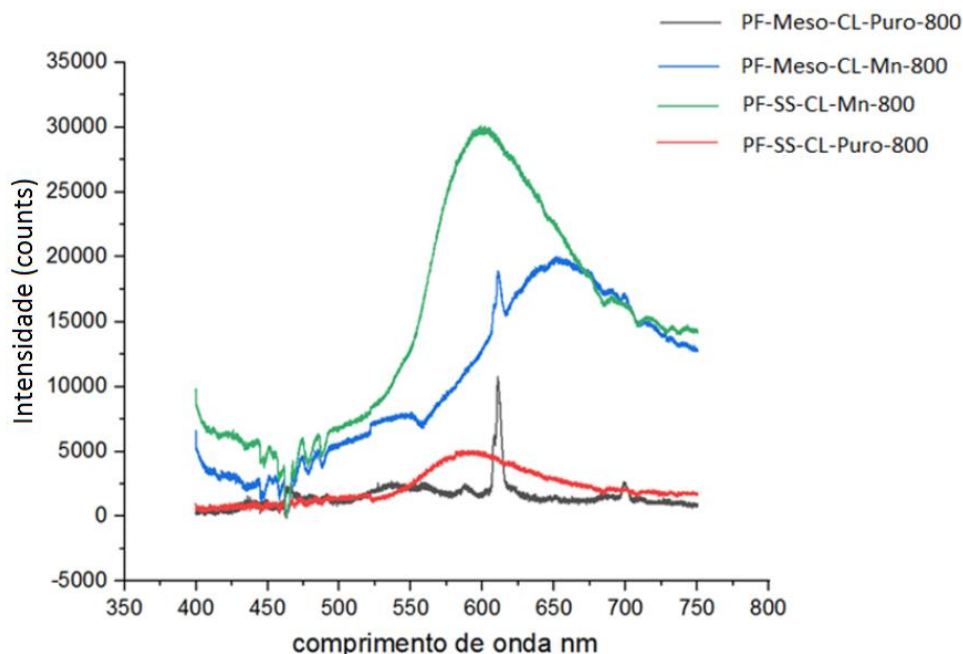


Figura 48 Comparação de espectros de emissão do silicato de cádmio  $\text{CdSiO}_3$  produzido pelo método precursor fundido com o sílica mesoporosa como fonte de Cd e o silicato de sódio para amostra pura (vermelho  $\text{ex}=240$  nm) e (preto  $\text{ex}=283$ nm) e amostra dopada com 1%Mn (verde  $\text{ex}=240$ nm) e (azul  $\text{ex}=283$ nm)

Nota-se dois picos de emissão no material que são normalmente relatados no método cerâmico: um em torno de 490 nm de menor intensidade e outro em 590 nm [44-50]. O silicato sintetizado pelo método cerâmico com o cloreto de cádmio como fonte mostra a formação principalmente do pico em 590 nm quando excitado a 240 nm, e de um pico de menor intensidade em 490 nm na figura 48 vermelho.

A dopagem com 1%Mn produz o efeito esperado de uma emissão mais intensa na região do laranja, figura 48 verde, relatado na dopagem com  $\text{Mn}^{2+}$ . Essa emissão na região do laranja é normalmente atribuída à transição d-d do manganês em  ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_{1g}(\text{S})$ , Uma transição proibida por spin e por Laporte.[47,48] A baixa intensidade desta transição corrobora para este fato. O centro do espectro da excitação é deslocado para 600 nm, sem notar-se nenhum outro pico.

Por outro lado, a utilização da sílica mesoporosa leva ao material puro cujo espectro está apresentado na figura 48 em preto e dopado com 1%Mn em azul.

O material não dopado (figura 48 preto) mostra um pico em torno de 450 nm, que é mais intenso na excitação de 240 nm, além de um pico em 560 nm e o pico fino de maior intensidade em 610 nm, só observado no material excitado em 283 nm

A luminescência da matriz em 610 nm se mantém mesmo com a dopagem com manganês (figura 48 azul) que resulta no pico largo centrado em 650 nm. Os picos

em 450 nm não são mais notados, enquanto o pico da matriz em 560 nm se mostra deslocado para 530 nm.

Na figura 48 o deslocamento dos picos fica claro devido a plotagem no mesmo gráfico. A intensidade relativa também pode ser percebida, em que a amostra pura o CdSiO<sub>3</sub> meso se mostra com a maior intensidade, o inverso é verdade para material dopado.

#### 5.1.1.1.2. Amostra de dopagem com terra rara

A dopagem com 0,5%Pr, assim como codopagem com 1%Mn foi efetuada utilizando o método precursor fundido com CdCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, figura 49. Assim como a dopagem com 0,5% Tb e 1%Mn 0,5%Tb, figura 50.

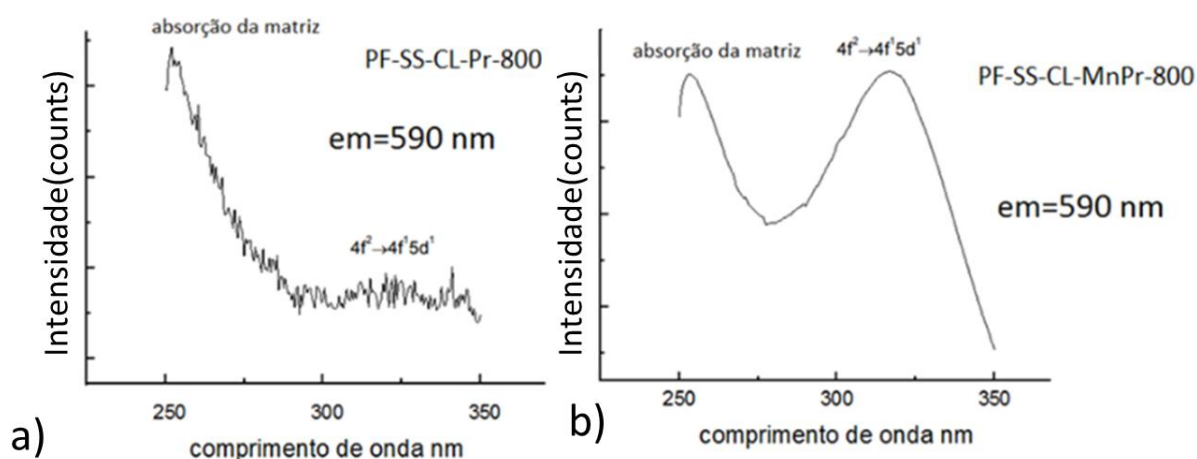


Figura 49. Comparação de espectros de excitação do silicato de cádmio CdSiO<sub>3</sub> produzido pelo método precursor fundido com CdCl<sub>2</sub> e Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. para amostra dopadas com (a) 0,5%Pr e (b) 1%Mn 0,5%Pr (MnPr).

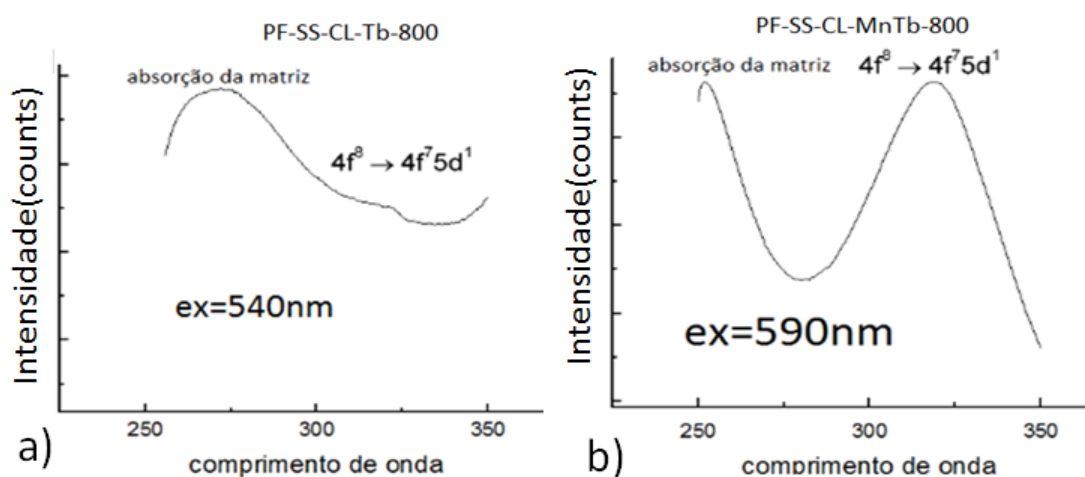


Figura 50. Espectros de excitação das amostras obtidas com 0,5%Tb e 1%Mn 0,5%Tb

A excitação da amostra mostra duas bandas. Uma abaixo de 250 nm e outra entre 300 nm e 350 nm. A primeira se refere à absorção da matriz  $\text{CdSiO}_3$  enquanto a segunda se refere à transição do  $\text{Pr}^{3+}$ . A dopagem com Manganês aumenta significativamente a intensidade da absorção do praseodímio. O mesmo efeito é observado na figura 50. Esta transição podem ser atribuídas a transições do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$ . Comparando todas as amostras produzidas pelo método cerâmico com as fontes  $\text{CdCl}_2$  e  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ , figura 51.

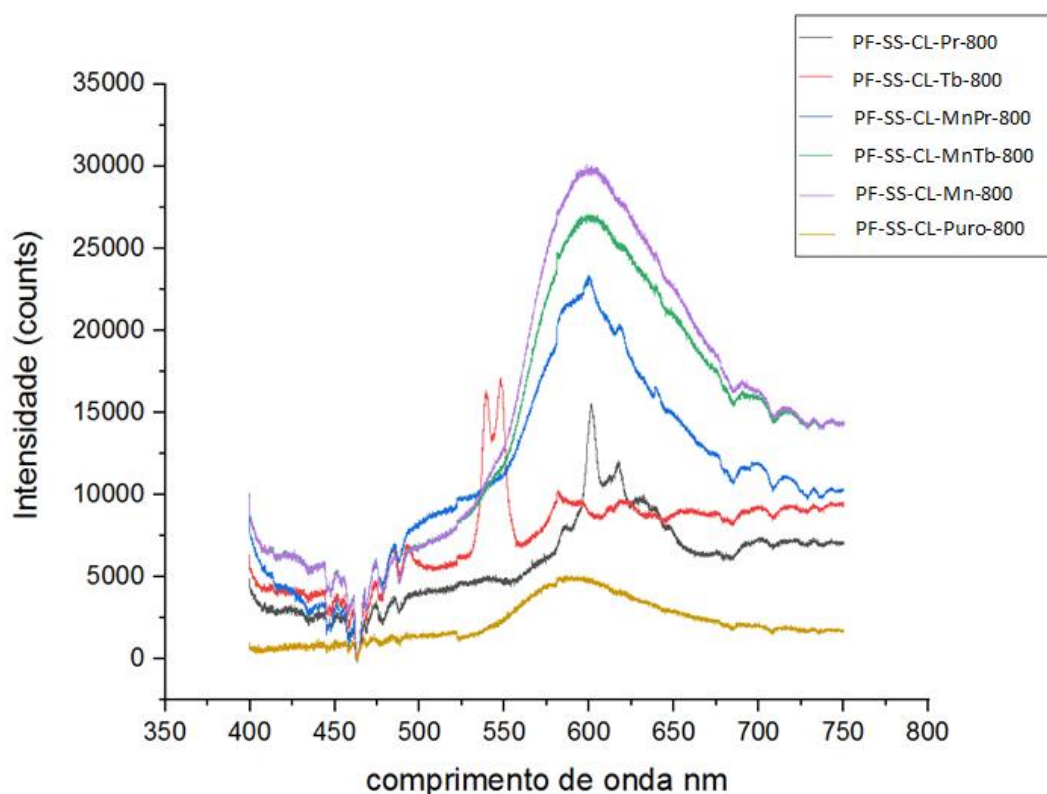


Figura 51. Comparação de espectros das amostras dopadas obtidas pelo método precursor fundido.

Nota-se que as amostras contendo 1%Mn são as de maior intensidade, porém a proporção utilizada não é suficiente para superar a intensidade da amostra contendo somente manganês. As figuras 52 e 53 demonstram a atribuição das emissões do material com praseodímio.

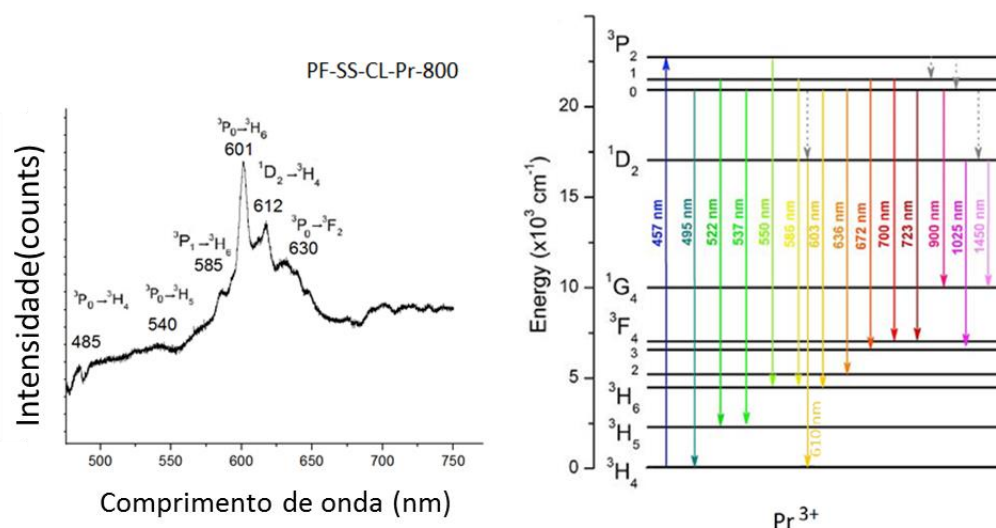


Figura 52 Identificação das transições na amostra dopada com 0,5%Pr

As transições identificadas são transições características do dopante praseodímio utilizado [43]. A utilização da codopagem com manganês aumenta a intensidade na região de 600 nm. Porém, as transições de  $Pr^{3+}$  são notadas, figura 53.

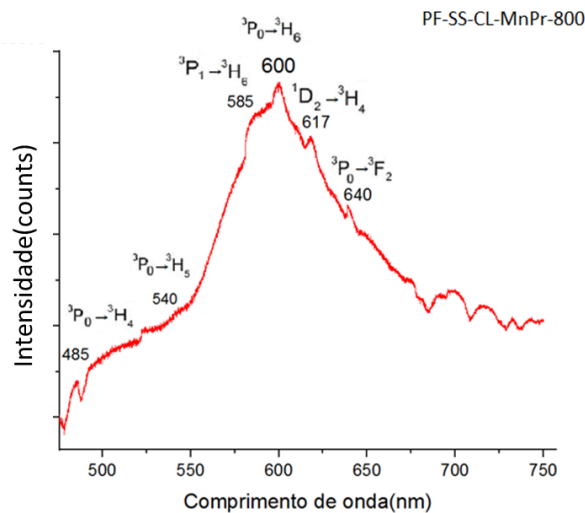


Figura 53. Identificação das transições na amostra dopada com 1%Mn e 0,5%Pr

O mecanismo da emissão do praseodímio já foi estudado para emissão do praseodímio [83] apontando que a luminescência deste material se deve a uma transferência de energia dos níveis de defeitos da matriz para o dopante, sendo este efeito eficiente devido a falta de emissão da matriz.

Pela excitação da amostra de Mn e Pr, o efeito de excitação na matriz resulta em transferência de energia entre os dois dopantes, sendo esta não total, pois as transições de Pr ainda são notadas.

A atribuição das transições foi feita nas figuras 54 e 55.

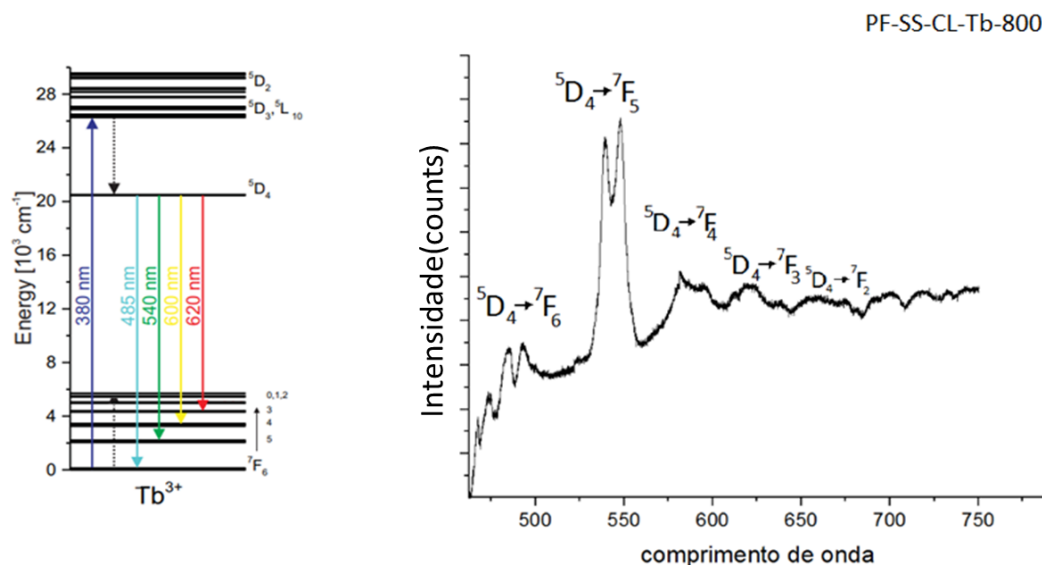


Figura 54. Identificação das transições na amostra de 0,5%Tb

Na figura 54, a dopagem com Tb produz transições características do tipo  ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_J$ . Estas apresentam subdivisão devido a efeitos do campo cristalino da matriz [84]. O pico de maior intensidade está associado com a transição  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$  em 540 nm.

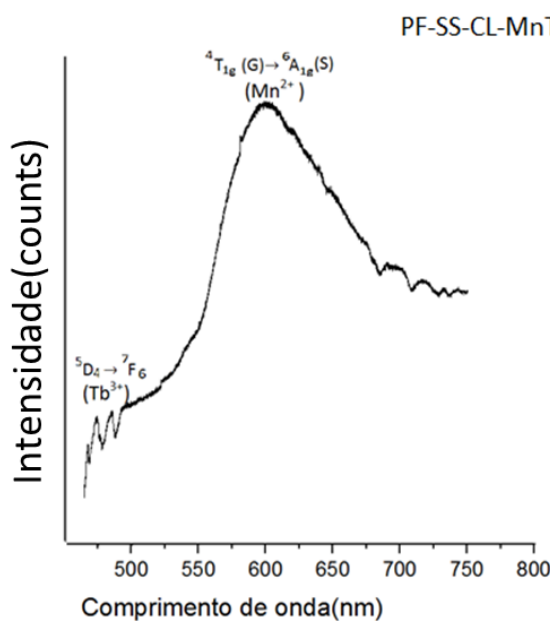


Figura 55. Identificação das transições na amostra de 1%Mn 0,5%Tb

Na figura 55, a co-dopagem com  $Mn^{2+}$  leva ao aumento da intensidade da luminescência devido à transição de manganês em 600 nm, sendo que as emissões de  $Tb^{3+}$ , principalmente  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  não são perceptíveis. Porém a transição de  $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$  ainda é visível.

## 5.2. Sol-Gel

### 5.2.1. Fontes de Nitrato

A síntese sol-gel a  $800^\circ C$  no meio ácido com nitrato de cádmio como fonte de cádmio foi analisado, obtendo-se os espectros de excitação e emissão apresentados na figura 56. Nota-se que o comprimento de onda do pico de excitação encontra-se deslocado de abaixo de 240 nm para em torno de 283nm, sendo que os materiais dopados com somente terra apresentam deslocamento para 310 nm.

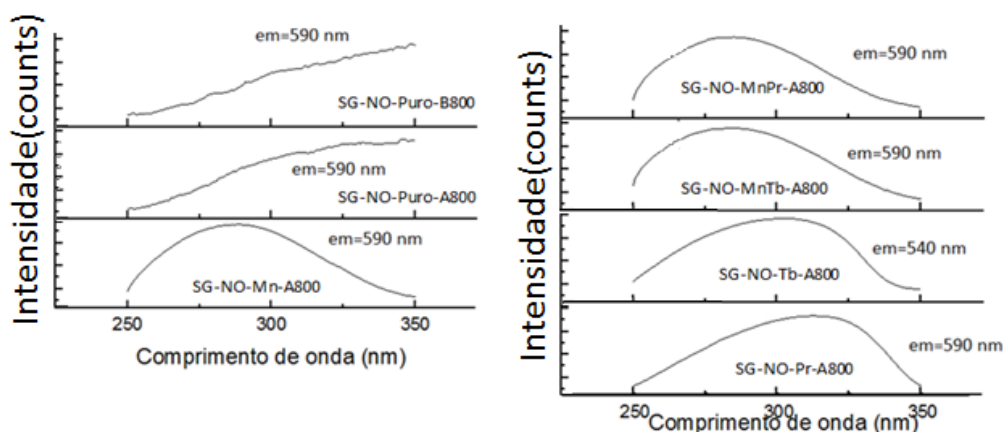


Figura 56. Espectros de excitação das amostras obtidas via sol-gel nitrato

Existe a possibilidade da proximidade entre a excitação da matriz e a excitação do dopante terem produzido uma banda larga de excitação. A proximidade entre as excitações do tipo  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d^1$  e as bandas da matriz pode ter causado a distorção. Os espectros obtidos são mostrados na figura 57.



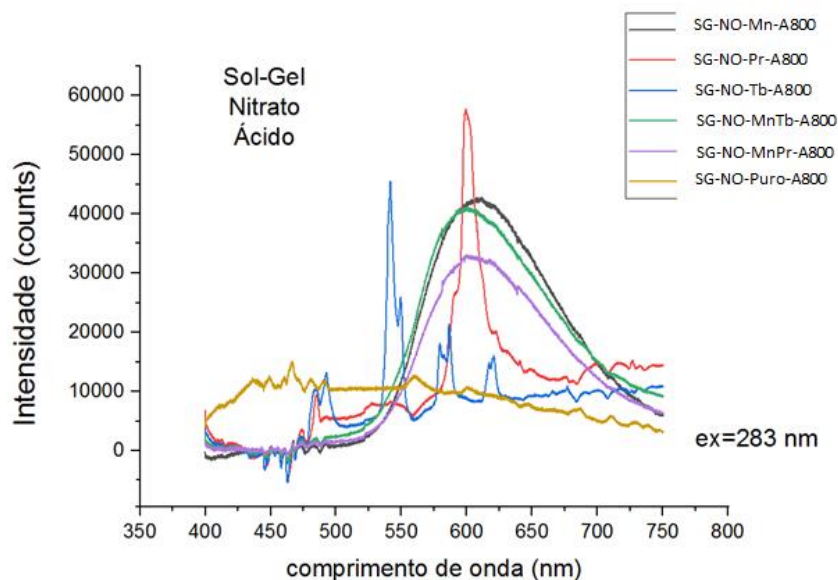


Figura 57. Espectros de emissão das amostras produzidas via sol-gel nitrato

Nota-se uma diferença significativa entre a intensidade das amostras produzidas por precursor fundido e por sol-gel/nitrato. Nota-se que mesmo com as mesmas concentrações de dopantes, as amostras dopadas com terra rara, nesta proporção, apresentam maior intensidade do que as amostras com manganês.

### 5.2.2. Fontes de Cloreto

A síntese pelo método sol-gel com cloreto de cádmio como fonte de cádmio, utilizando a temperatura de 600°C apresenta o seguinte espectro de absorção, figura 58.

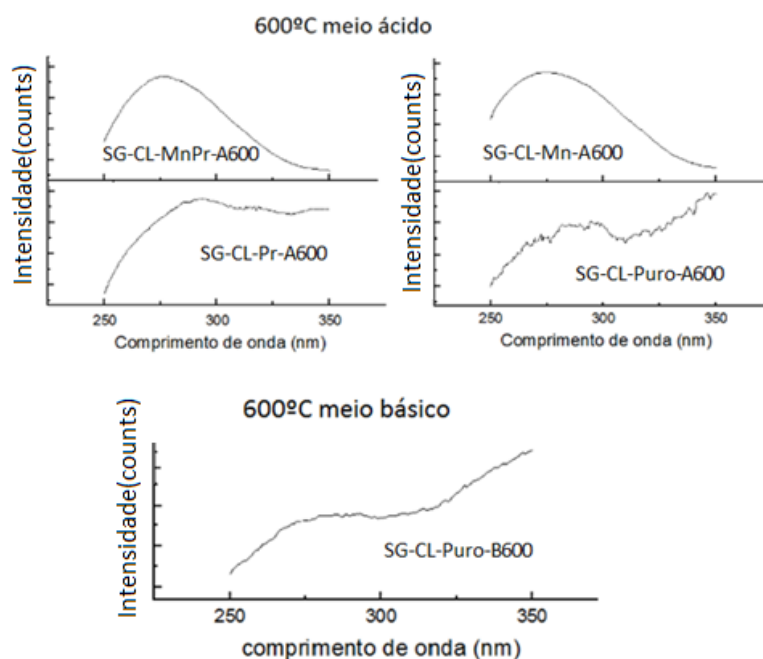


Figura 58. Espectros de excitação das amostras obtidas via sol-gel cloreto a 600°C.

Da mesma forma que para o nitrato, a absorção se apresenta deslocada para 283 nm, com exceção de  $\text{Pr}^{3+}$  no meio básico, figura 59.

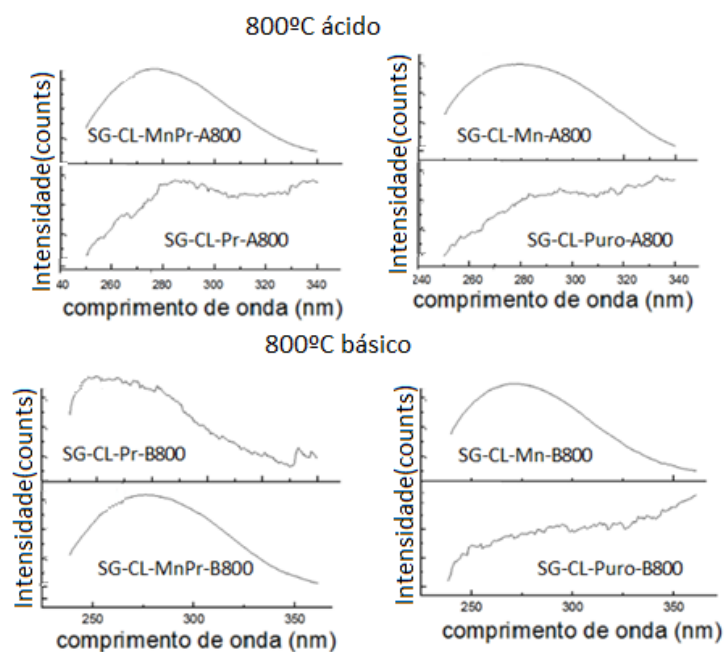


Figura 59. Espectros de excitação das amostras produzidas via sol-gel cloreto a 800°C

Os espectros das matrizes não dopadas apresentam a seguinte característica, figura 60.

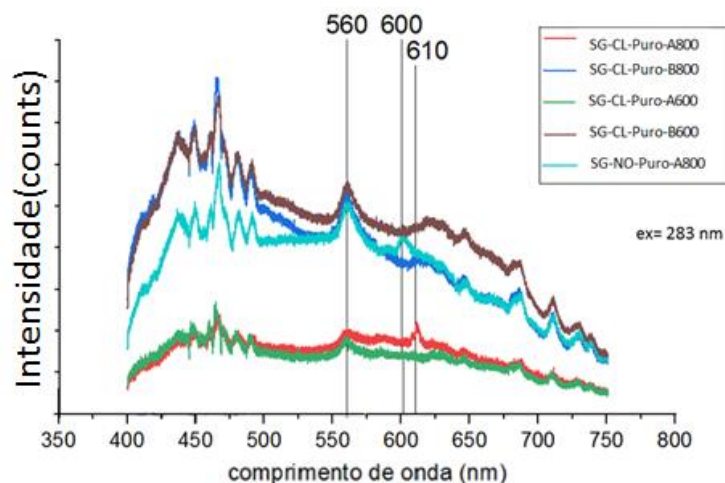


Figura 60. Espectro de emissão das amostras não dopadas obtidas via sol-gel. Temperaturas de 800°C (meio ácido e meio básico), 600°C (meio ácido e meio básico), e a partir do nitrato em meio ácido.

As amostras de  $\text{CdSiO}_3$  produzidas pelo método sol-gel utilizando meio básico apresentaram a maior intensidade de emissão com cloreto de cádmio, principalmente na região de 460 nm. A alteração do pH do meio de 6 (meio ácido) e para 8 (meio básico) resultou principalmente no surgimento de um pico a mais na calcinação em 800°C. Resume-se as emissões observada na figura 60 na tabela 12.

Tabela 12. Picos de emissão registrados para as amostras não dopadas via sol-gel

Amostra	pico 1	pico2	pico3
sol-gel 800 ácido	460nm	560nm	610nm
sol-gel 600 ácido	460nm	560nm	-----
sol-gel 800 básico	460nm	560nm	-----
sol-gel 600 básico	460nm	560nm	-----
sol-gel nitrato ácido	460nm	560nm	600nm

Nota-se que a intensidade maior do pico em 460 nm assim como não é constatada a banda do material obtido pelo precursor fundido em 490 nm. Da mesma forma, a banda do precursor fundido encontrada em 590 nm provavelmente se mostra

deslocada em 560 nm. A existência destes picos em amostras de CdSiO<sub>3</sub> obtidas pelo método sol-gel é consistente com o constatado em outros trabalhos[41,42]

Os espectros de emissão das amostras produzidas com cloreto de cádmio pelo método sol-gel em 600°C e 800°C estão apresentados na figura 61.

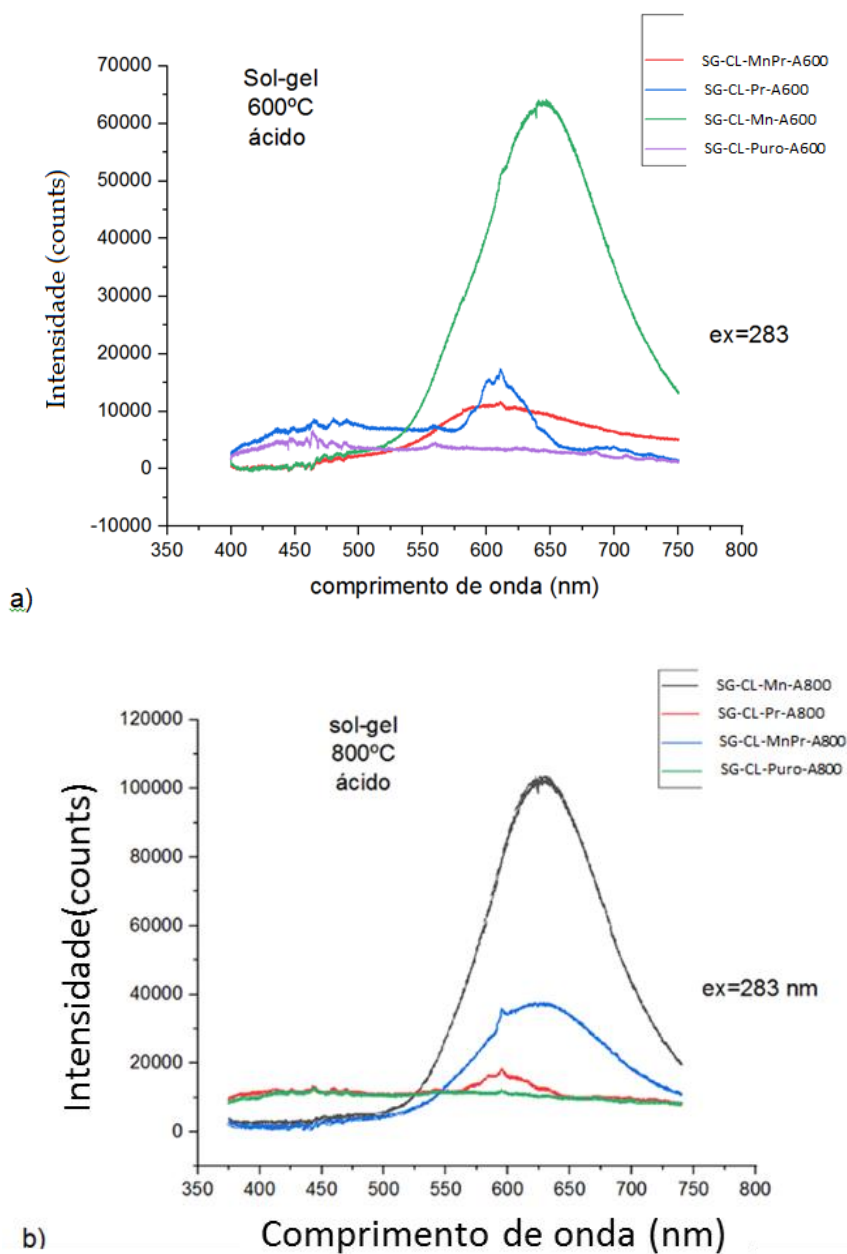


Figura 61. Espectros de emissão para as amostras produzidas via sol-gel cloreto de cádmio a)600°C e b)800°C em meio ácido

Nota-se espectros de emissão com formas e intensidades muito diferentes do obtido para o nitrato. A presença do material amorfo provavelmente leva à diferença das emissões. No geral, a emissão da dopagem com  $Mn^{2+}$  é muito mais intensa do que a emissão do material contendo  $Pr^{3+}$ . Nota-se também que há uma emissão em 460 nm e 610 nm da matriz na amostra de praseodímio. Isto sugere que a energia não foi totalmente transferida para os dopantes, permanecendo na matriz. Este cenário é semelhante ao descrito com a síntese precursor fundido utilizado sílica meso. Pelo meio básico só foi analisada a emissão das amostras sintetizadas a 800°C devido à presença de contaminantes e outros silicatos de cádmio no material sintetizado a 600°C, figura 62.

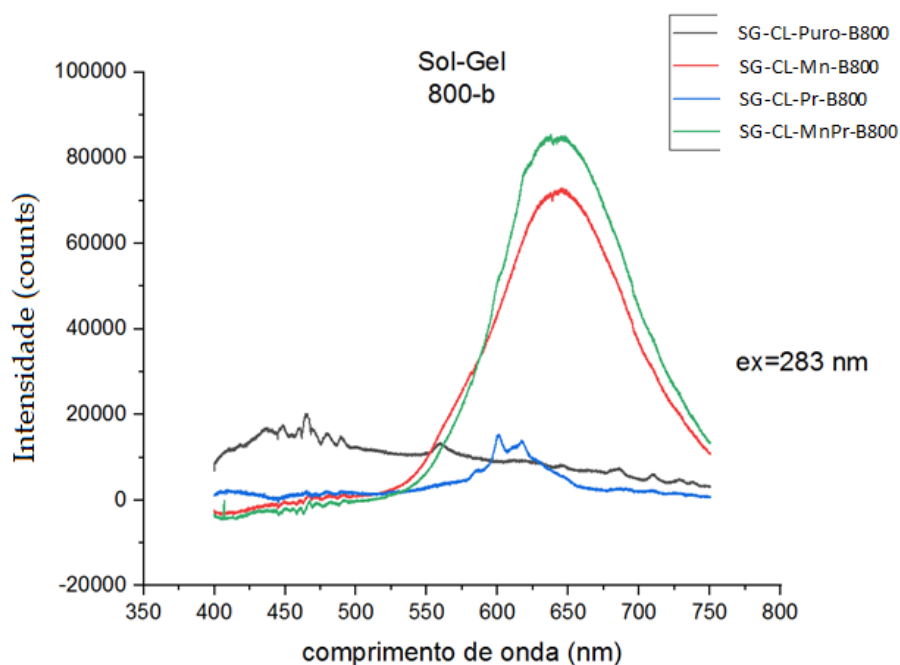


Figura 62. Espectro de emissão das amostras obtidas via sol-gel cloreto de cádmio em meio básico a 800°C

Nota-se que a transição de energia entre a matriz e o dopante ocorrem com mais eficiência nas amostras sintetizadas a 800°C no meio básico, figura 62 enquanto as amostras sintetizadas no meio ácido, figura 61 apresentam transições da matriz na região de 400-450 nm para a dopagem com Praseodímio. O mecanismo sugerido

por Rodrigues, [43], não prevê as transições da matriz, indicando uma transição não eficaz entre a matriz e o dopante para o pH 6.

A transição em 610 nm é constatada para todas as amostras dopadas no meio ácido, mesmo que outras transições da matriz não sejam notadas. Devido a similaridade com as emissões da sílica mesoporosa, assume-se que esta está associada com transições da fase amorfa. Entretanto no pH 8 estas transições não são constatadas, mesmo que a DRX confirme a presença da fase amorfa na amostra. Assim, nota-se uma dependência entre o pH de síntese e o mecanismo de emissão para estas amostras.

### 5.3. Hidrotermal

Os materiais produzidos pelo método hidrotermal em meio ácido, antes da calcinação, apresentam os espectros mostrados na figura 63.

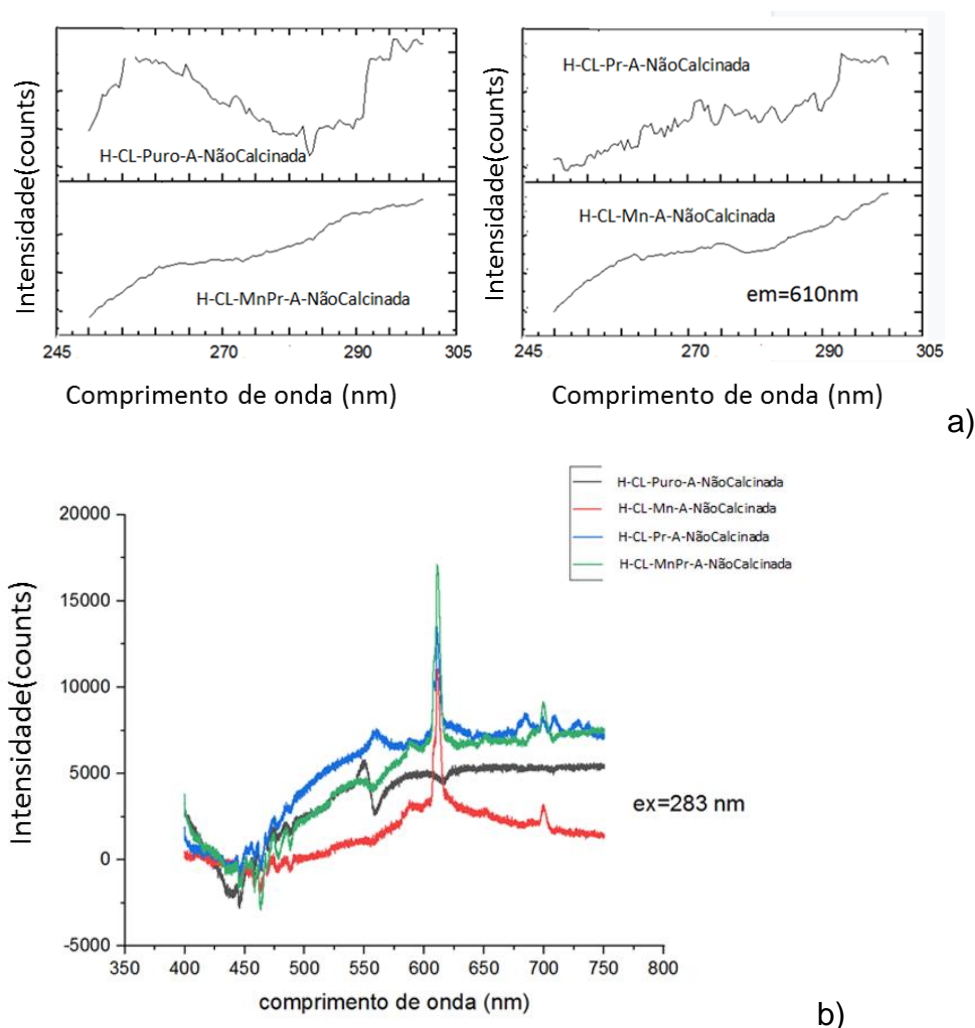


Figura 63. Espectros de a) excitação e b) emissão dos materiais obtidos por hidrotermal antes da calcinação.

O precursor não possui um mecanismo de emissão conhecido. Porém, pelos dados de emissão é possível observar picos em 549nm e 590 nm no material não dopado. Com a inclusão dos dopantes observa-se um pico fino em 610nm de grande intensidade independentemente do dopante utilizado. A figura 64 relata as excitações da amostra dopada.

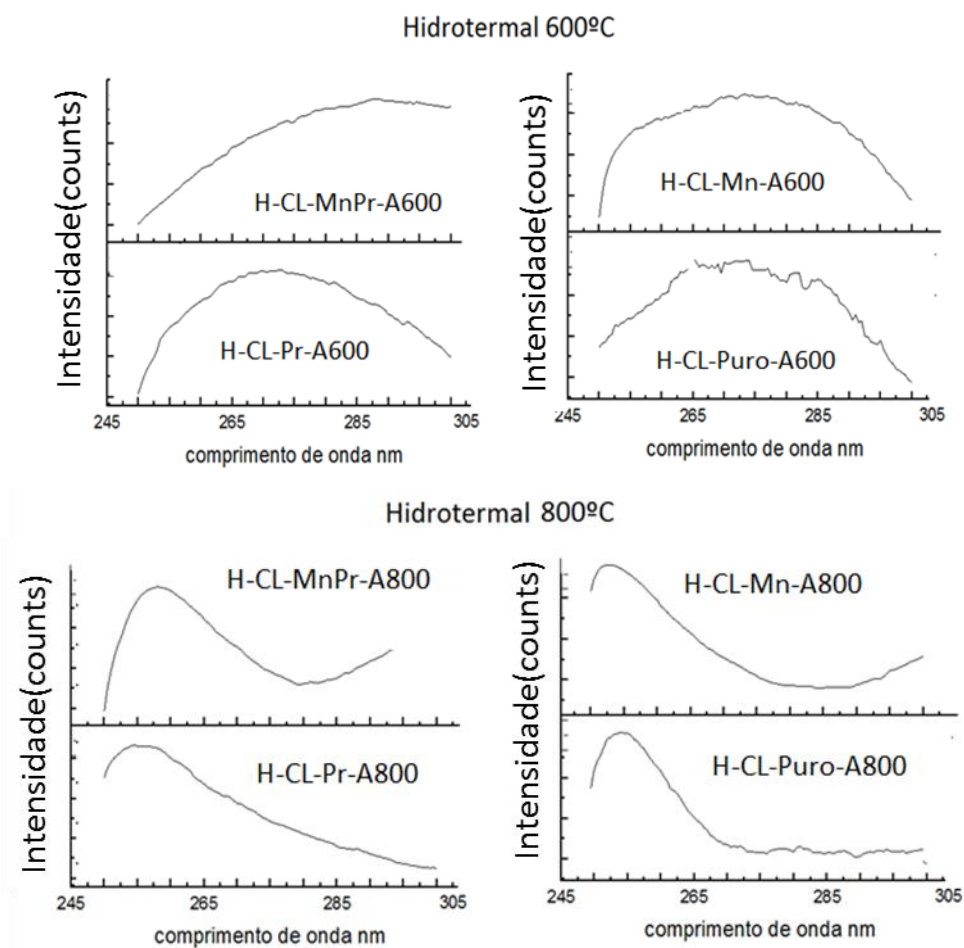


Figura 64. Espectros de excitação das amostras produzidas via hidrotermal a 600°C e 800°C

Nota-se para o material calcinado a 600°C que o espectro de excitação segue o analisado para a rota sol-gel, enquanto o espectro do material calcinado a 800°C mostra a interação com a fonte de excitação em torno de 250 nm. Os espectros de emissão foram obtidos com excitação em 283 nm para 600°C e 254 nm para 800°C, figura 65 e 66 respectivamente.

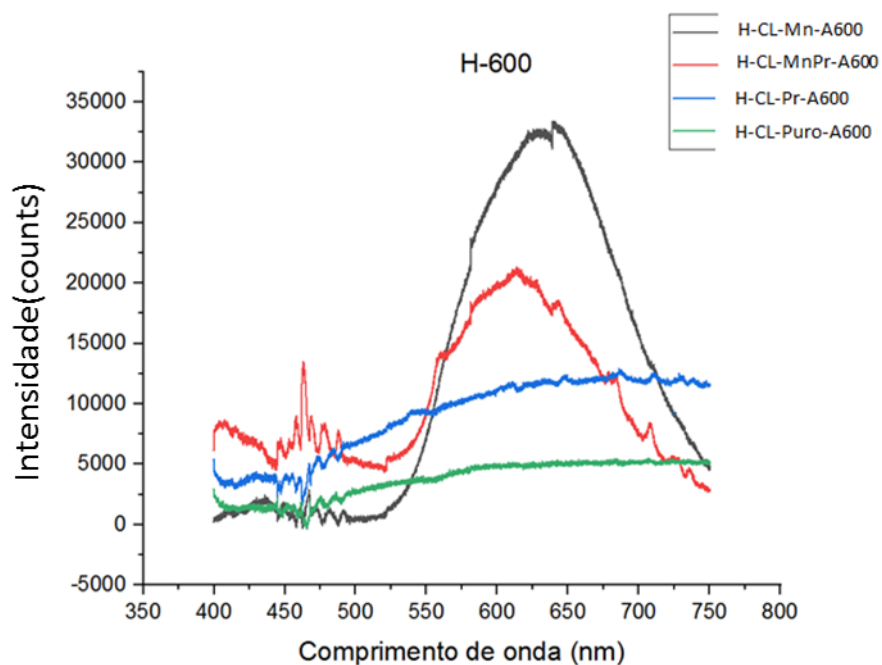


Figura 65. Espectro de emissão das amostras obtidas via hidrotermal a 600°C

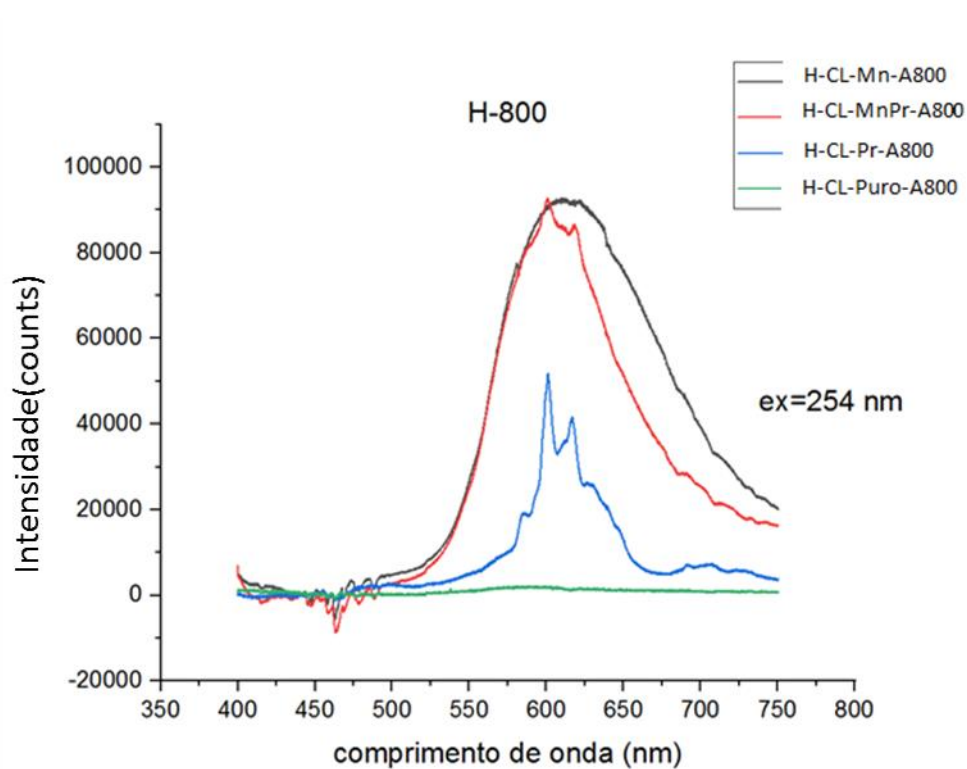


Figura 66. Espectros de emissão das amostras obtidas pelo método hidrotermal a 800°C

O espectro do material dopado com  $\text{Pr}^{3+}$  calcinado a 600°C é o menos intenso de todos os materiais contendo praseodímio, provavelmente devido à baixa



cristalinidade da amostra. O espectro do material dopado com  $Mn^{2+}$ , por outro lado, é o mais intenso. A emissão das amostras puras, sintetizadas a 600°C e 800°C com o cloreto de cádmio e a obtidas a 600°C com nitrato no meio básico são mostradas na figura 67.

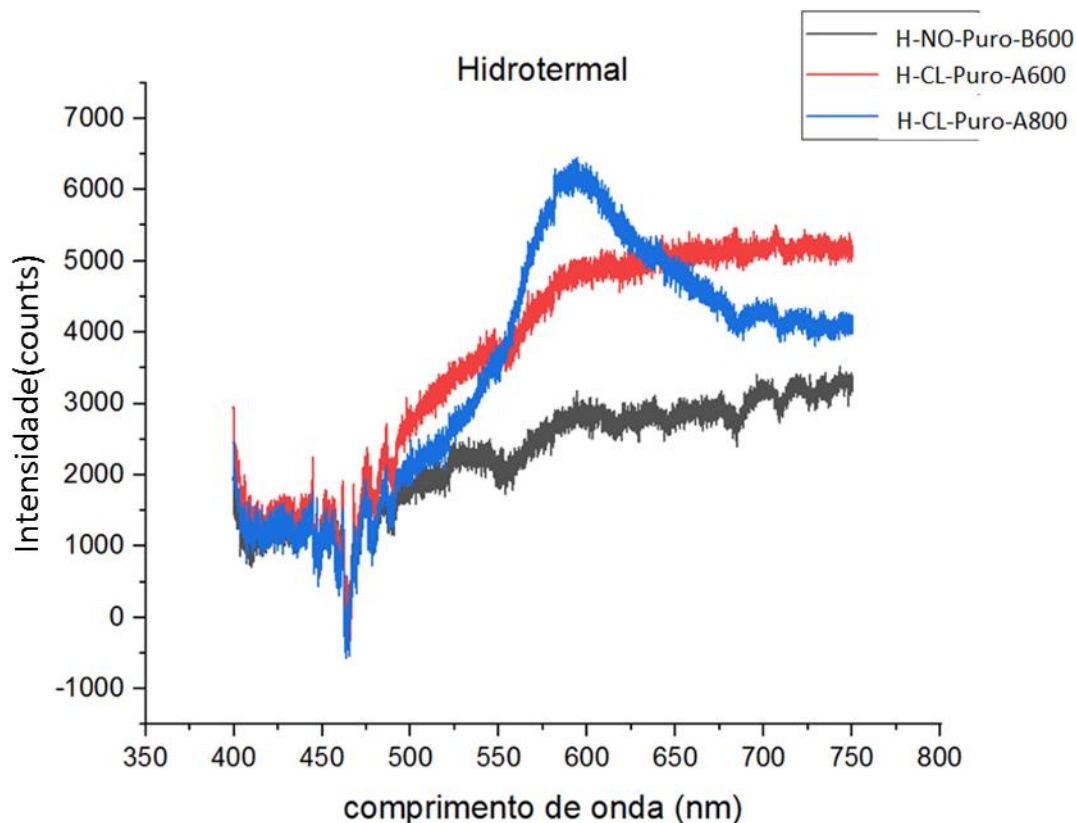


Figura 67. Comparação da emissão das amostras puras obtidas pelo método hidrotermal

Nota-se dois picos de emissão principais, um em 590 nm de maior intensidade e mais evidente em H-800 e outro de menor intensidade em 540 nm, percebido nas amostras em 600°C produzidas com nitrato e cloreto. Na síntese a 800°C este pico em 540 nm ainda é notado, porém em menor intensidade. O pico em 590 nm se encontra na mesma região que o obtido para o método do precursor fundido. Estes mesmos picos são notados na amostra não calcinada, porém com uma relação de intensidade diferente na figura 67.

## 5.4. Comparação das emissões

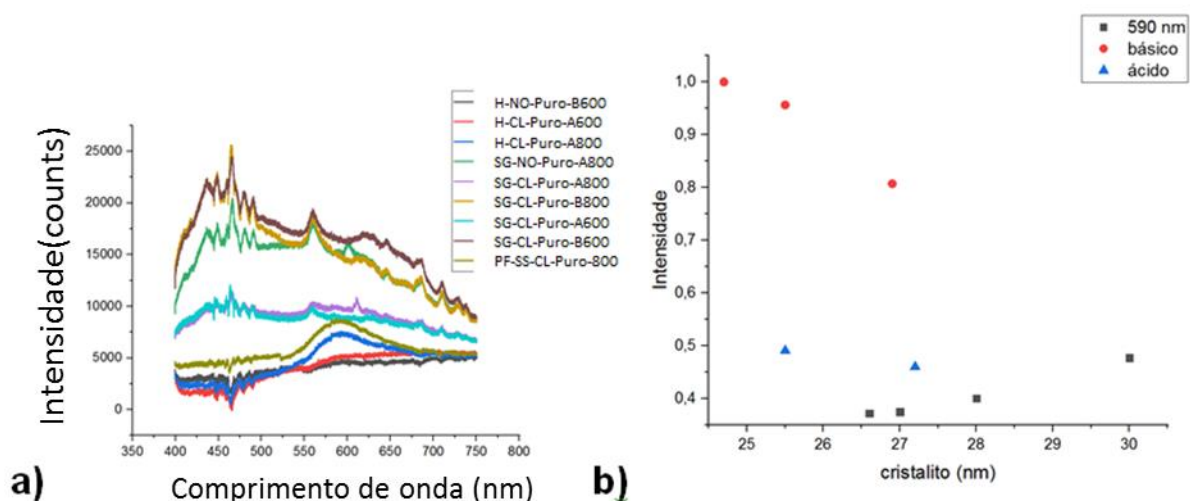


Figura 68. Comparação a) luminescência das amostras não dopadas b) relação entre tamanho do cristalito e intensidade

Colocando todas as emissões da matriz de metassilicato de cádmio no mesmo gráfico (figura 68) nota-se que as emissões das amostras obtidas pelo método sol-gel apresentam as emissões mais intensas enquanto as obtidas pelo método hidrotermal apresentam as emissões menos intensas. A alteração da fonte de cádmio causa alterações menos significativas na luminescência do que a alteração do método.

Contudo, a alteração da fonte de cádmio pode levar mudanças no mecanismo de reação, como evidenciado na rota sol-gel, em que a utilização de cloreto de cádmio resulta em um halo amorfo, enquanto que isto não ocorre na utilização de nitrato, podendo o contra íon do cádmio estar relacionado de alguma forma com a reatividade. As condições de síntese também são afetadas com a utilização do cloreto de cádmio, pois a inclusão deste no método cerâmico leva a reação a ocorrer na presença de um precursor fundido.

O pH também é um fator significativo para o método sol-gel, porém para o método hidrotermal ainda são necessários estudos das condições de síntese para obter o material sobre condições distintas de pH. Farias (2018) [42], avalia o efeito do pH na síntese de  $\text{CdSiO}_3$  pelo método sol-gel utilizando  $\text{CdO}$  na presença de  $\text{HNO}_3$  e consta o mesmo efeito observado utilizando pH ácido, com dois picos em 460 nm e 577 nm, sendo o primeiro o mais intenso. Da mesma forma, Abreu (2014) [41] relata

um cenário semelhante para a síntese sol-gel sendo que este se repete em meio ácido, sendo que a intensidade do pico em 577 nm é maior no meio neutro. Aumentando o pH para o meio básico, a tendência dos picos é a diminuição de forma a voltar ao cenário descrito no meio ácido, com o pico azul mais intenso.

Farias sugere que a emissão no azul pode estar associada a vacâncias de oxigênio criadas pela compensação de carga de vacâncias de cádmio, enquanto a emissão no vermelho estaria relacionada com defeitos pontuais na rede de silício, semelhante a casos relatados para filmes de SiO<sub>2</sub>.

Alguns autores associam a emissão na região do azul a um mecanismo de emissão de éxcitons auto-armadilhados [44-50]

Freire (2021) [39], descreve que os defeitos de vacância de CdO do tipo pseudo Schottky, que são os mais energeticamente favoráveis, são os responsáveis pela emissão no vermelho, tipicamente associada ao CdSiO<sub>3</sub> devido ao favorecimento da atração entre os Si-Si causado pela vacância de oxigênio.

Além dos picos na região do azul e vermelho existem os picos na região do verde, reportados em menor intensidade aqui para as amostras de precursor fundido (490nm), e para o método hidrotermal (540 nm). Emissões nesta região também são constatadas para amostras sintetizadas no método de combustão[59,60].

Os picos em 600 nm e 610 nm, por outro lado, não são reportados na literatura consultada, podendo estes estar associados com a rota sintética. O pico em 610 nm é muito semelhante ao obtido com sílica mesoporosa, podendo este estar associado com a fase amorfa na amostra.

A figura 68b mostra a intensidade dos picos maiores versus o tamanho dos cristalitos calculados. É observado tendências contrárias para as amostras sol-gel e as demais amostras, de forma que o aumento do tamanho do cristalito gera uma diminuição do pico em 460 nm, enquanto que o aumento do cristalito gera um aumento da intensidade do pico em 590 nm.

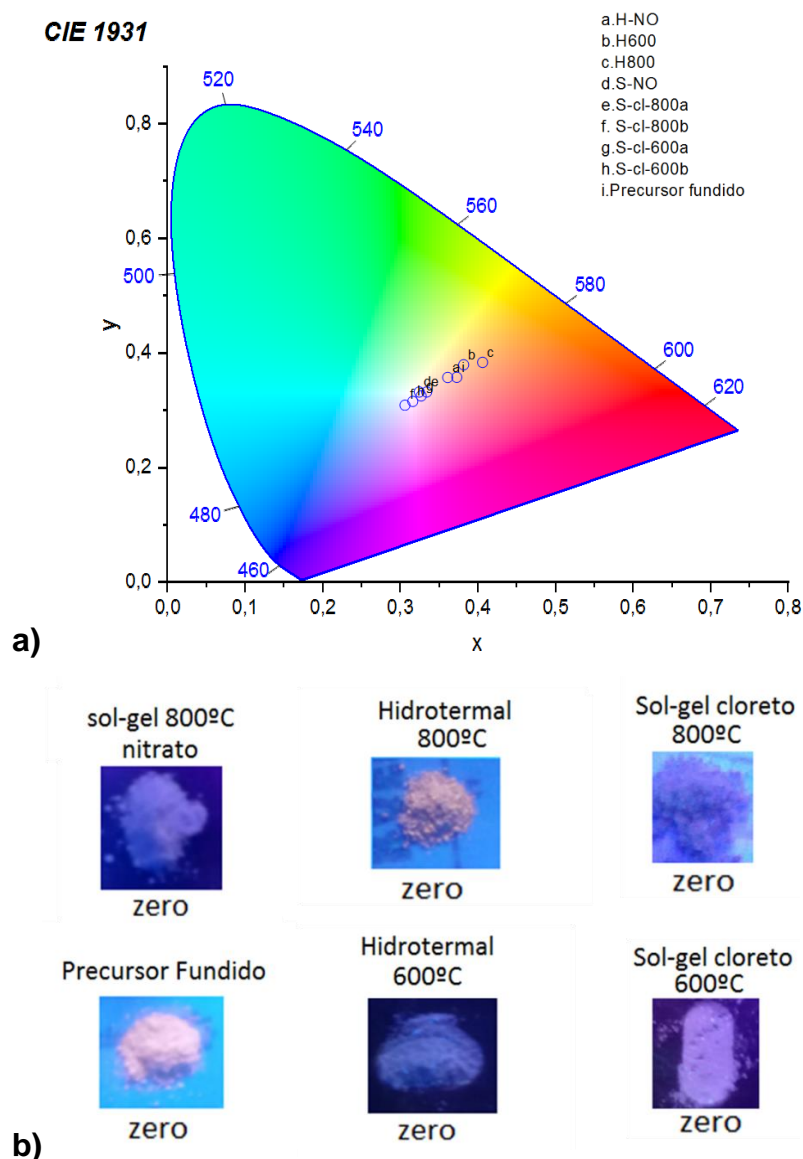
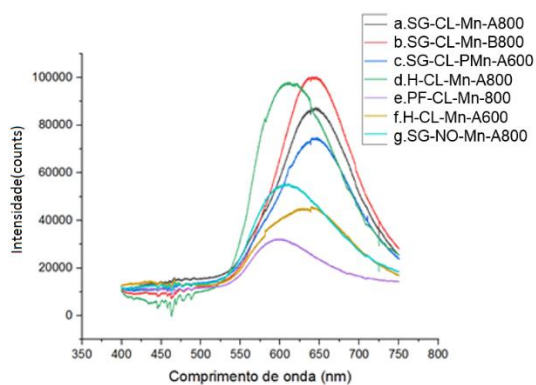


Figura 69. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras não dopadas e b) Registros visuais das amostras não dopadas

Plotando o diagrama de cromaticidade, figura 69, observa-se uma variação do rosa ao laranja, o que é condizente com as cores observadas nas amostras sintetizadas, indo do laranja-claro ao rosa. Esta alteração nas cores se relaciona principalmente com a presença dos dois picos, 460 nm e 600 nm, e à variação relativa da intensidade destes. É notado uma tendência de quanto maior a intensidade da emissão no azul, mais para esquerda a emissão no diagrama.



sol-gel 800a	645 nm	Precursor fundido	600 nm
sol-gel 800b	642 nm	H-600	640 nm
sol-gel 600a	645 nm	sol-gel (nitrato)	608 nm
H-800	612 nm		

Figura 70 Comparação das emissões no material dopado com 1%Mn

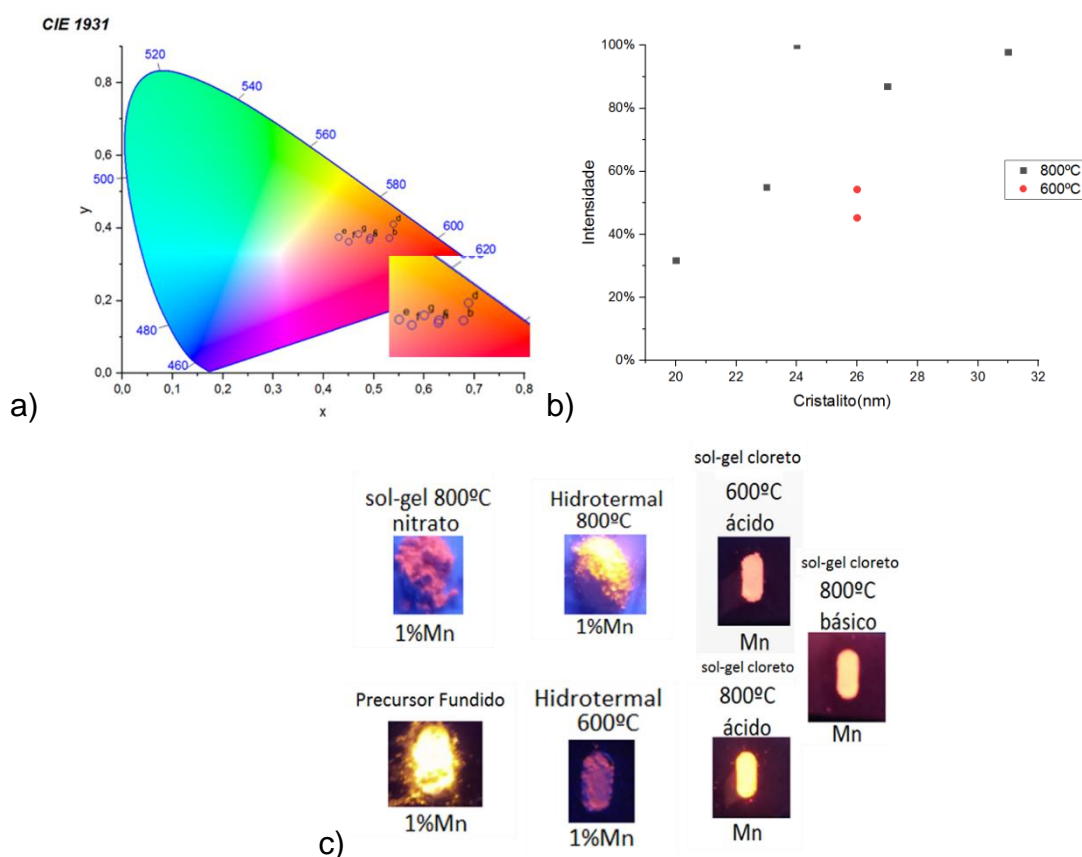


Figura 71. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras dopadas com 1% Mn b) Relação entre tamanho do cristalito e intensidade c) Registros visuais das amostras não dopadas.

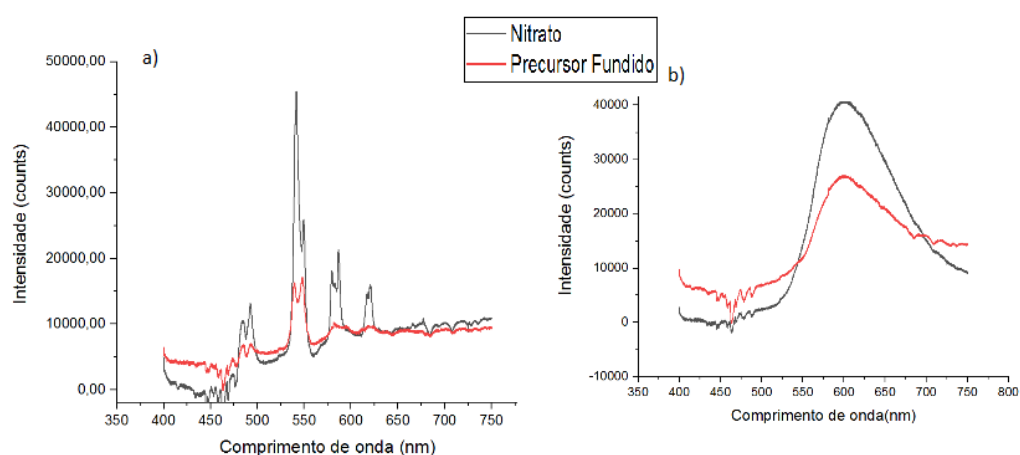
Nas amostras com 1% manganês, figura 71, é possível perceber que a amostra de emissão mais intensa é a amostra produzida pela rota sol-gel 800 °C em meio básico, bem próxima da amostra de hidrotermal 800°C. Nota-se desvios dos centros da emissão, principalmente nas amostras obtidas pelo método sol-gel com cloreto,

com uma variação de 40 nm entre o centro das emissões observadas. Esta maior variação pode estar associada com a presença de material amorfo, mas todas as amostras apresentaram algum grau de desvio.

Isto pode estar relacionado a alterações na rede cristalina conforme a rota sintética, podendo estas ocasionarem alterações na posição da transição d-d. A intensidade se mostra dependente de dois fatores: temperatura de calcinação e tamanho do cristalito. Nota-se que para maiores tamanhos, na síntese conduzida a 800°C, a intensidade tende a crescer também. Entretanto este fator não consegue justificar a tendência observada na síntese a menor temperatura.

A cor das amostras pelo diagrama de cromaticidade, e confirmado visualmente é no quadrante do laranja, como esperado para amostras contendo manganês.

A comparação direta das amostras dopadas com térbio não é possível por serem muito diferentes, porém é possível notar uma tendência do método sol-gel nitrato produzir os picos da transição Tb mais estreitos, com o pico em 540nm muito mais intenso, enquanto as amostras com térbio por precursor fundido são menos finas. Ambas as excitações foram feitas no comprimento de onda da matriz, mas no método sol-gel este se encontra em 280nm muito próximo do comprimento de onda da excitação direta do térbio na transição  $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$  Podendo isto facilitar a transição de energia, e resultar na maior intensidade.



C

Figura 72. Espectro dos materiais dopados com a) Térbio e b) Manganês e Térbio.

Em ambas as dopagens com térbio, nota-se uma emissão entre 400 e 450nm, podendo estar associada com a transição de éxcitons presos (STE) da matriz, e sendo

responsáveis pela menor intensidade, causada pela baixa eficiência de transferência de energia da matriz para o dopante.

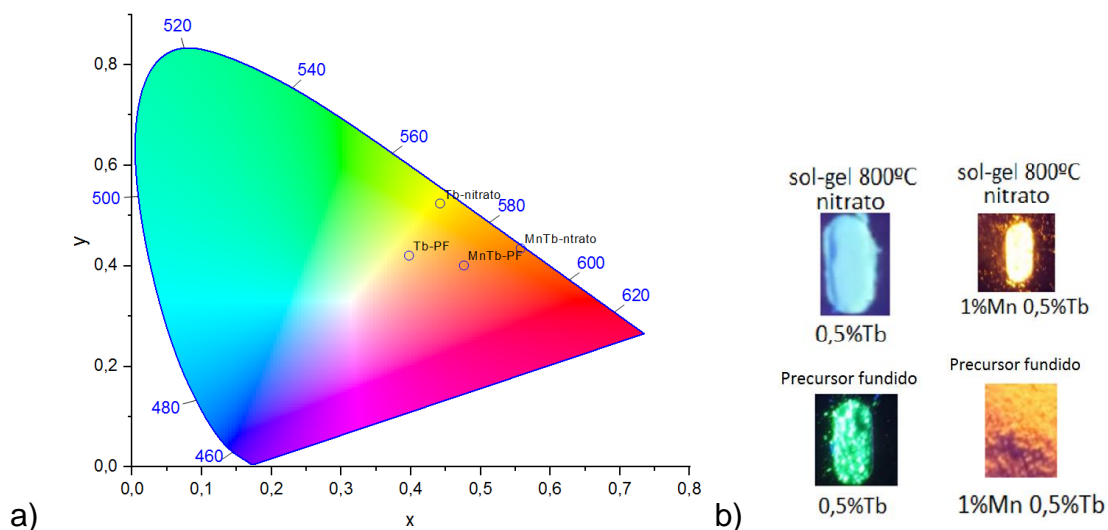


Figura 73. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras contendo Téribio b) Registros das amostras não dopadas.

A diferença na intensidade e na existência da emissão no azul resulta em alterações na cor observada do material, com os materiais por precursor fundido muito mais voltados para a esquerda.

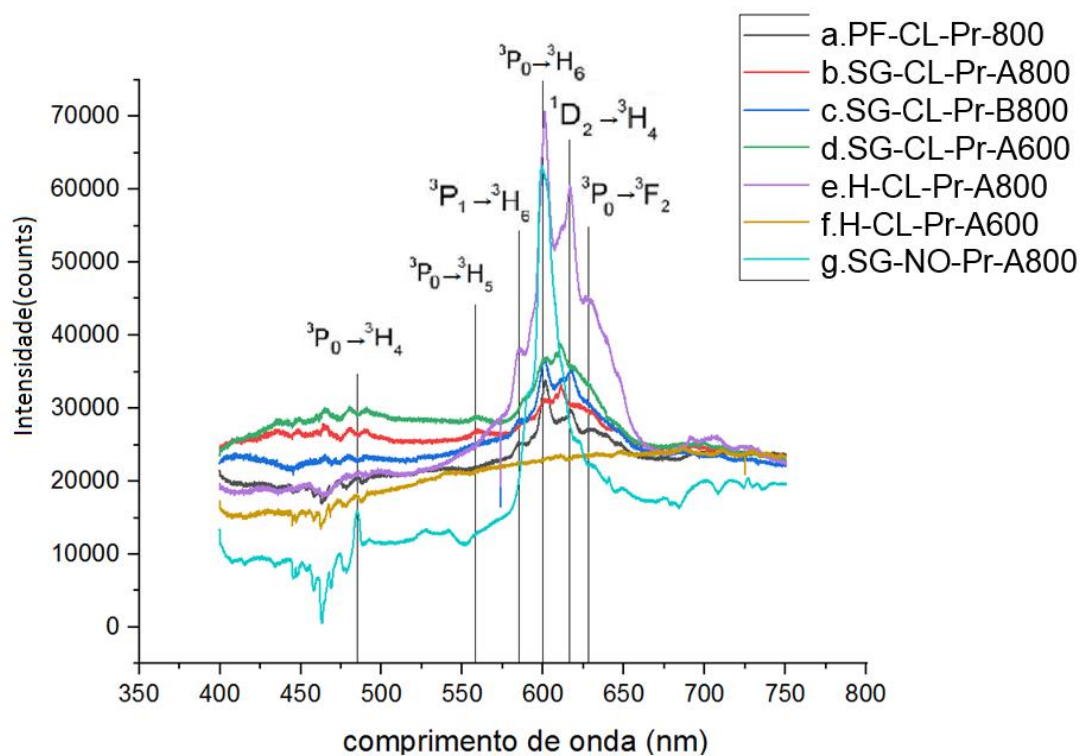


Figura 74. Comparação das emissões de praseodímio

A síntese com 0,5% Pr gerou diferenças na emissão. Enquanto as amostras sintetizadas com cloreto de cádmio apresentam vários picos de emissão, a amostra obtida pelo método sol-gel com nitrato de cádmio apresenta principalmente 3 transições:  $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ ,  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  e  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ . É possível que apesar da amostra pura não apresentar alterações na luminescência com precursores distintos, o cenário para o praseodímio se mostre diferente.

Alterações na relação de emissão entre os picos de terras raras podem estar associadas a alterações na matriz em que este está inserido, a concentração de defeitos, ou com processos de relaxação induzidos por fônons [84]. Destes efeitos, alterações na matriz devem ser os mais significativos para alteração da luminescência, pois um efeito semelhante foi observado para o térbio.

A amostra com maior intensidade de luminescência é a amostra produzida pelo método hidrotermal calcinada a 800°C enquanto a menor é a produzida pelo mesmo método a 600°C. Um pico da matriz ainda é identificado para as amostras obtidas pelo método sol-gel meio ácido devido à presença de material amorfo.



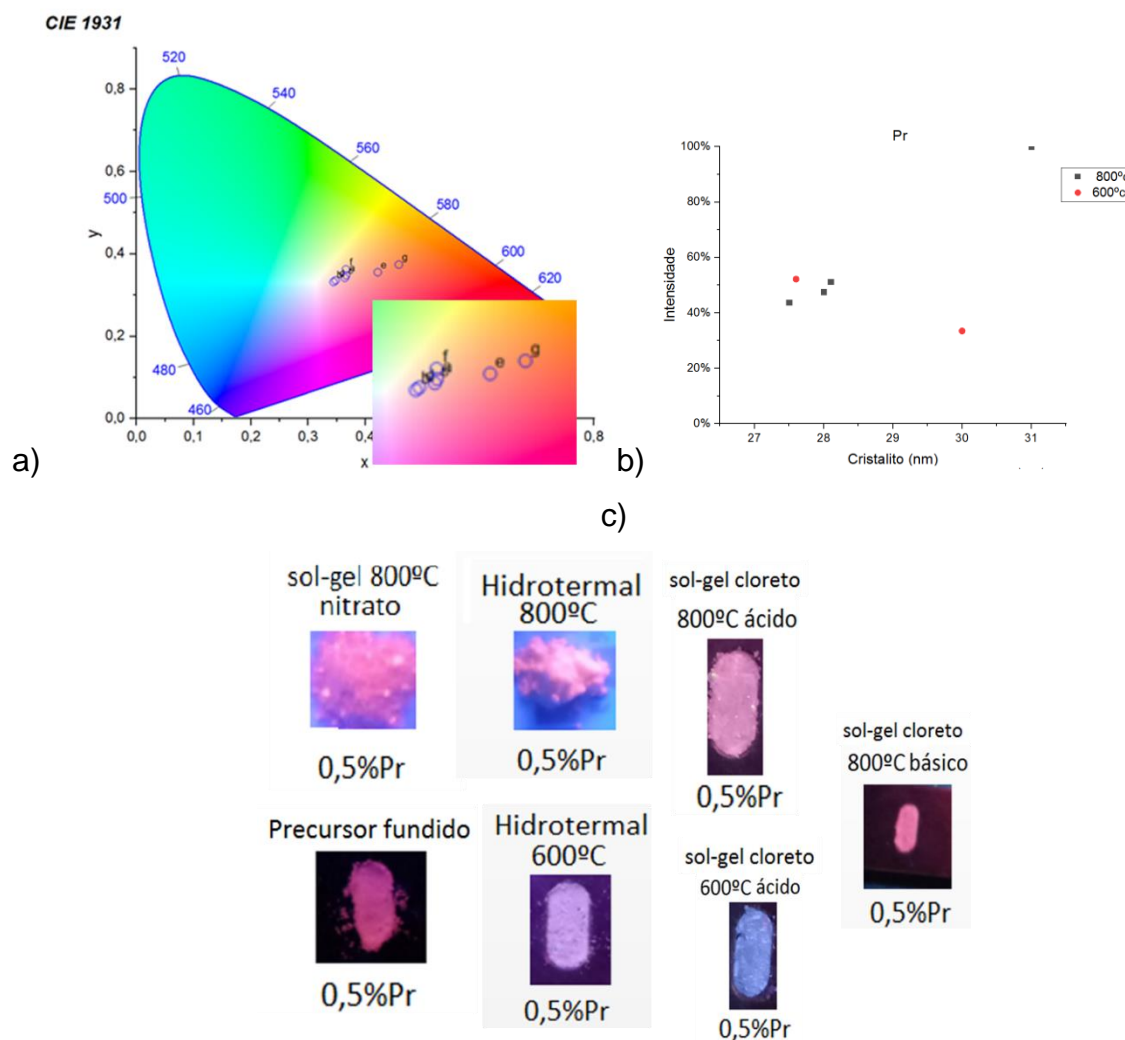


Figura 75. a) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras de Praseodímio e b) Relação entre intensidade e tamanho de partícula e c) Registros visuais das amostras não dopadas.

O diagrama de cromaticidade, figura 75, mostra que a cor das amostras dopadas com praseodímio varia de rosa ao vermelho, sendo esta alteração relacionada com a intensidade das transições  $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$  e  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ . Quanto menor a intensidade destas emissões, mais para o rosa a coloração.

O tamanho do cristalito novamente apresenta uma tendência de aumento a 800°C, enquanto que em 600°C a tendência aparenta ser contrária. Mais pontos são necessários para analisar este efeito, já que baixa cristalinidade das amostras obtidas pelo método hidrotermal em 600°C resulta em baixa emissão.

A co-dopagem com 1%Mn e 0,5% Pr, por sua vez, apresenta os dois efeitos, tanto uma variação da intensidade de emissão das emissões do praseodímio, quanto

um deslocamento dos máximos do espectro devido à presença de manganês, figura 76.

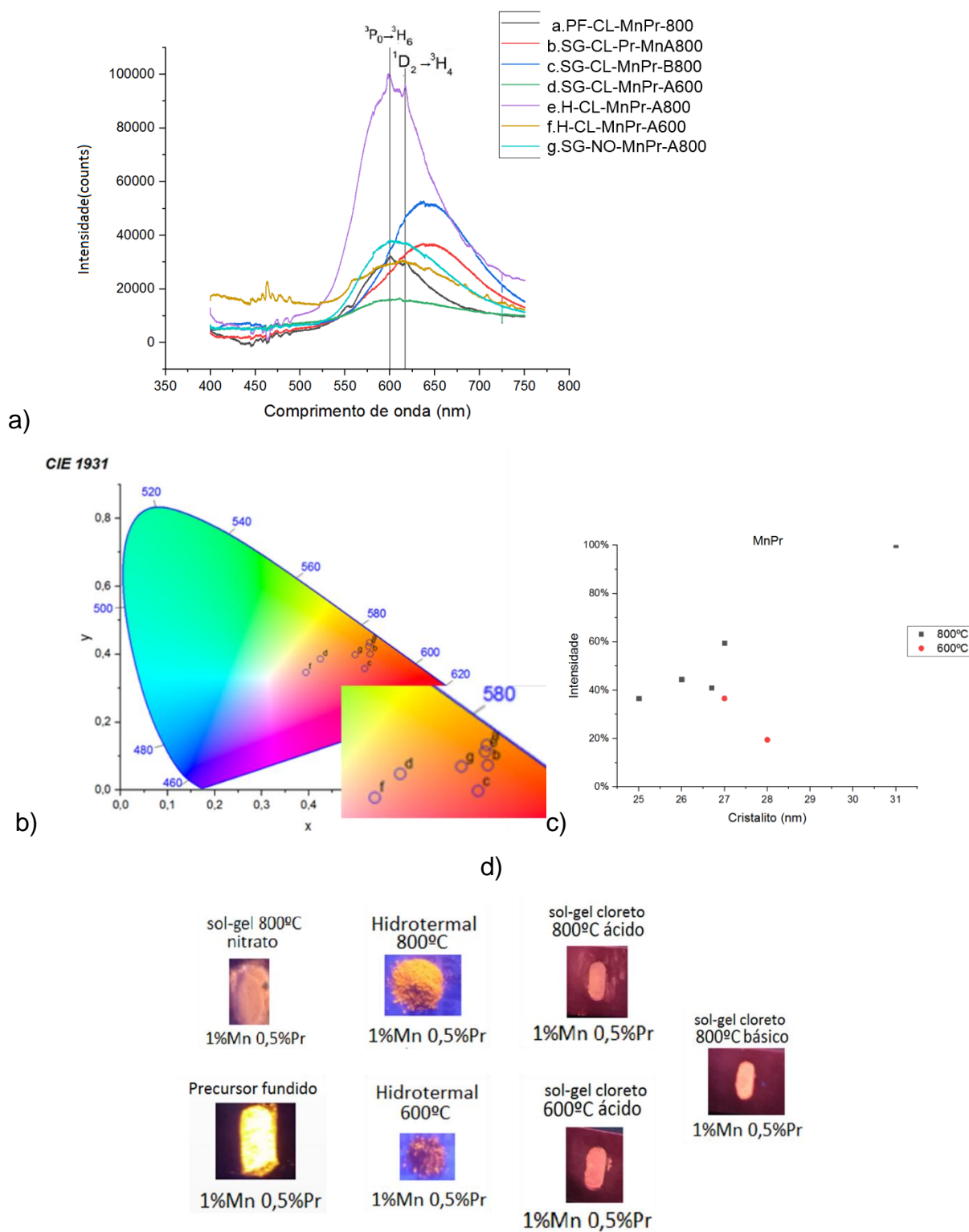


Figura 76. Comparação das a) emissões de 1% Mn 0,5% Pr, b) Diagrama de cromaticidade (CIE) das amostras dopadas com Manganês a 1% e Praseodímio 0,5%, c) Relação com cristalito e d) Registros visuais das amostras não dopadas.

O pico de maior emissão é o do material obtido pelo método hidrotermal a 800°C enquanto o material obtido pelo método sol-gel a 600°C em meio ácido apresenta o pico menos intenso. Pelo diagrama CIE, figura 76, nota-se que as amostras estão concentradas na região do laranja, com exceção das amostras sintetizadas a 600°C, que estão mais na região do laranja-claro. Isto se deve provavelmente à presença do pico em 460nm que se relaciona com a matriz CdSiO<sub>3</sub>. Novamente, análises do tamanho do cristalito aparentam uma tendência de crescimento em 800°C.

Dentre todas as amostras dopadas é notado que o método hidrotermal a 800°C gera as amostras de maior intensidade luminescente. No geral, a utilização da temperatura 600°C gera amostras com menor intensidade luminescente, sendo muitas vezes presente luminescência da matriz junto com os espectros, indicando uma troca e energia pouco eficiente entre a matriz e os dopantes. Isso se deve à maior cristalinidade dos materiais produzidos em temperaturas mais altas.

Vale ressaltar que partículas muito grandes e maiores aglomerações normalmente resultam em materiais com menor intensidade de luminescência [85] ou até um certo tamanho, podendo estar associado a efeitos de espalhamento da luz incidente. Assim, trabalhos futuros devem incluir os efeitos de diferentes tamanhos e morfologias das partículas na luminescência do silicato de cádmio.

### **5.5. Tempo de vida da luminescência**

O tempo de vida da luminescência foi obtido para as amostras. No caso das amostras obtidas a partir do método do precursor fundido, os espectros foram obtidos com a excitação de 240 nm e a emissão na mais intensa, como Tb em 540 nm e Pr em 600 nm, figura 77.

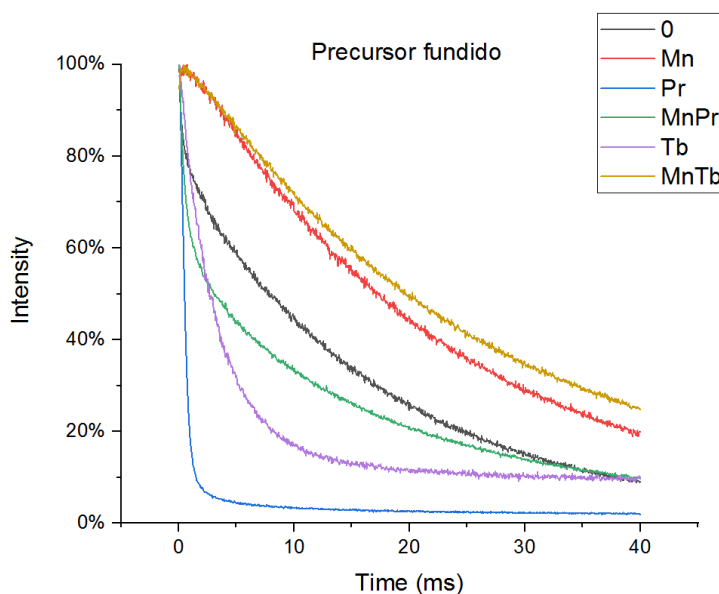


Figura 77. Curva de decaimento da luminescência para os materiais sintetizados pelo método precursor fundido

As curvas de decaimento indicam que a inclusão de manganês na proporção adotada leva ao aumento do tempo de vida da luminescência, e assim a materiais com maior persistência de luminescência. Para obter o tempo de vida da luminescência foi efetuado um ajuste bi-exponencial da curva, considerando o tempo  $\tau$  como resultado da média ponderada, utilizando a equação (3.10) , entre  $t_1$  e  $t_2$  obtidos do ajuste, resultados na tabela 13 para precursor fundido.

Tabela 13. Tempo de vida  $\tau$  médios calculados para o método precursor fundido

Amostra	precursor fundido (ms)
CdSiO <sub>3</sub>	17,09
1%Mn	24,21
0,5%Pr	0,53
0,5%Tb	9,41
1%Mn0,5%Pr	14,65
1%Mn0,5%Tb	27,25

A codopagem com manganês na concentração analisada causa um prolongamento de vida da luminescência. A dopagem com térbio resultou em um tempo maior do que o manganês puro, enquanto com o praseodímio o efeito foi contrário.

O tempo de vida dos materiais não dopados também foi determinado para o método sol-gel e o método hidrotermal. No caso do método sol-gel o tempo de vida foi obtido em 460 nm por ser a emissão mais intensa. Do mesmo modo para as amostras hidrotermais, o tempo foi obtido em 590 nm. Tempos de vida para amostras não dopadas na tabela 14 e tabela 15 para amostras dopadas.

Tabela 14. Tempo de vida  $\tau$  médios calculados para amostras não dopadas

<b>Amostra/<math>\tau</math> (ms)</b>	<b>Hidrotermal</b>	<b>sol-gel ácida</b>	<b>sol-gel básica</b>
800°C	17,31	0,43	0,49
600°C	18,73	0,47	0,60

Nota-se que o tempo de vida foi bem menor para as amostras sol-gel, indicando que a emissão em 460 nm tem um tempo de vida menor do que as emissões no vermelho. Isto indica que a posição das armadilhas de e- e h+ no mecanismo de éxcitons “self-trapped” é muito mais rasa, facilitando a recombinação

Tabela 15. Tempo de vida  $\tau$  médio calculado para as amostras dopadas

<b>Amostra/<math>\tau</math> (ms)</b>	<b>precursor fundido</b>	<b>sol-gel ácido 800°C</b>	<b>sol-gel básico 800°C</b>	<b>sol-gel ácido 600°C</b>	<b>hidrotermal 800°C</b>	<b>hidrotermal 600°C</b>
1%Mn	24,21	29,70	58,16	55,97	53,39	55,88
0,5%Pr	0,55	2,37	1,00	1,12	2,70	21,41
1%Mn0,5%P	14,65	16,50	22,85	15,57	40,55	65,56

Os termos calculados estão de acordo com as tendências observadas nas curvas descritas pelos gráficos de decaimento obtidos. Estes termos se encontram

na ordem de ms, o que é consistente com serem transições proibidas e transições de longa duração.

Nota-se que os dois métodos de menor intensidade, 600°C sol-gel meio-ácido e hidrotermal 600°C, apresentam os maiores tempos de vida para as dopagens.

O método de maior tempo de vida foi o método hidrotermal, seguido pelo método sol-gel e por último o método precursor fundido.

## **6. Conclusão**

O metassilicato de cádmio,  $\text{CdSiO}_3$ , foi sintetizado com sucesso utilizando as rotas sintéticas precursor fundido, hidrotermal e sol-gel sob condições distintas de temperatura e pH, com o precursor  $\text{CdCl}_2$ . Pelo método precursor fundido, encontram-se indícios de dependência entre a reação e a área superficial do precursor de sílica utilizado. Diferentes estequiometrias foram analisadas e o precursor cloreto se mostrou seletivo para a formação do metassilicato.

O método hidrotermal se mostra promissor para a formação do silicato de cádmio com outros precursores, puro e dopado, porém mais estudos sobre as condições de síntese do tratamento térmico devem ser conduzidos para a obtenção destes com melhor pureza.

O metassilicato de cádmio também foi obtido pela rota hidrotermal em meio básico e sol-gel utilizando  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  como fonte de cádmio.

A dopagem foi realizada com sucesso, obtendo-se materiais dopados com 1% Mn e 0,5% Pr, assim como a codopagem com 1%Mn 0,5%Pr. Os materiais foram obtidos sobre rotas sintéticas distintas para efeitos de comparação. A maior intensidade de luminescência foi registrada para o método hidrotermal com calcinação a  $800^\circ\text{C}$ , condição na qual são obtidos os materiais com o maior tamanho de cristalito. O maior tempo de luminescência também foi registrado para amostras dopadas produzidas pelo método hidrotermal, seguido pelo método sol gel e precursor fundido.

Analisando efeitos na luminescência do material puro nota-se influência da rota sintética nos tipos de defeito que o material apresenta, sendo que o precursor fundido propiciou emissões em 490 e 590 nm, método hidrotermal em 540 e 590 nm e o método sol-gel em 460, 560 e um pico de menor intensidade em 600 nm. O tempo de vida da luminescência dependeu diretamente do tipo de defeito, sendo emissões em 590 nm as com maior tempo de vida e associadas na literatura a defeitos tipo pseudo schottky.

Comparações entre condições de síntese indicam uma maior influência do pH e temperatura, principalmente na intensidade da luminescência. Precursores de cádmio distintos alteraram principalmente o mecanismo da reação, e foram menos significativos para a emissão.

O material dopado com manganês apresentou deslocamentos do pico de emissão. Dopagens com o praseodímio, por outro lado, apresentaram alterações na taxa de conversão da radiação absorvida pela matriz para o centro de luminescência do dopante. Estes efeitos podem estar relacionados a alterações na rede cristalina e consequentemente do campo cristalino nos materiais sintetizados.



## **7. Perspectivas e trabalhos futuros**

Dos resultados obtidos no presente trabalho nota-se a necessidade da determinação do tamanho e morfologia das partículas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, a fim de avaliar sua influência nas propriedades de luminescência.

Outras condições de síntese podem ainda ser avaliadas, outras temperaturas e valores de pH na síntese dos materiais, os quais podem resultar em diferentes propriedades óticas, e com isto alterações na propriedade de luminescência.

Da mesma forma outras concentrações dos dopantes devem ser avaliadas variando as rotas de síntese para que possa ser conhecido o efeito desta na dopagem.

Importante destacar que dentre as rotas estudadas a rota hidrotermal necessita mais detalhamento, já que as amostras obtidas apresentaram fases indesejadas. Desta forma outras combinações de temperatura e tempo podem favorecer a formação do metassilicato.

Como contribuição o presente trabalho apresenta uma rota alternativa para obtenção de  $\text{Cd}_3\text{SiO}_5$ . Aprimorações desta rota podem ser conduzidas para a obtenção do composto puro.

## **8. Bibliografia**

- [1] Braslavsky, S. E; Glossary of Terms used in Photochemistry, 3rd edition (IUPAC recommendations 2006), Pure Appl. Chem. 2007, 79, p. 293-465.
- [2] Wiedemann, E. Uber fluorescenz und phosphorescenz Ann. Phys., 34 (1888), p. 446
- [3] Mohammad A.O; Howard H.P; Luminescence, Theory, Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry, 3rd edition, 2017, p. 636-656
- [4] Blasse G. Grabmayer B.C; Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [5] Xu.J; Tanabe, S; Persistent luminescence instead of phosphorescence: History, mechanism, and perspective; Journal of Luminescence; 205;2019;p 581–620
- [6] Shinoya. S, Yen.W.M; Yamamoto.H, Phosphor Handbook, CRC Press, 1987, Japan
- [7] Gundermann, K.D; "luminescence". Encyclopedia Britannica, 25 Jan. 2011 em <https://www.britannica.com/science/luminescence>. Acessado em 18 Julho 2022
- [8] J. Liu. J; Lecuyer. T. Seguin.J; Mignet.N; Scherman.D. Viana.B; Richard.C; Imaging and therapeutic applications of persistent luminescence nanomaterials; Advanced Drug Delivery Reviews; 138;2019;p 193–210
- [9] Basavara.R.B; Nagabhushana.H; Darshan.G.P; Prasad.B. D; Rahul.M; Sharma,S.C; Sudaramani.R; Archana.K.V; Red and green emitting CTAB assisted CdSiO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>/Eu<sup>3+</sup> nanopowders as fluorescent labeling agents used in forensic and display applications, Dyes and Pigments, 147, 2017, p. 364-377
- [10] Botterman.J; Trapping and detrapping in persistent phosphors; Ghent University (2014) Tese de Doutorado
- [11] Baccaro, A. L. B; Gutz.I.G.R; Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala; Quimica Nova; 2018; 41; No. 3, p. 326-339
- [12] Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; *Química Inorgânica*; Porto Alegre: Bookman, 2003, p. 128-136, 23 – 31.
- [13] Bøtter, J. L. Luminescence techniques: instrumentation and methods. Radiat. Meas. V.27, pp.749–768, 1997.
- [14] Ashcroft.N.W; Mermin; N.D. Solid State Physics, Philadelphia, Holt-Saunders, 1976
- [15] Tilley, R.J.D., Colour and the Optical Properties of Materials. 2011.
- [16] Aitasalo, T; Holsa.J; Jungner.H; Lastusaarin.M; Nittykoski.J; Thermoluminescence Study of Persistent Luminescence Materials: Eu<sup>2+</sup>- and R<sup>3+</sup>-Doped Calcium Aluminates, CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, R<sup>3+</sup>; J. Phys. Chem. B 2006, 110, 10, p. 4589–4598
- [17] Liu.Y; Kuang.J; Shi.C; Color-control of long-lasting phosphorescence (LLP) through rare earth ion-doped cadmium metasilicate phosphors; J. Mater. Chem.; 2005; 15; p. 4025–4031

- [18] Rodrigues.L.C; Brito.H.F; Holsa.J; Stefani.R; Felinto.M.C.F.C; Lastusaaris.M; Laamanen.T; Nunes.L.A.O; Discovery of the Persistent Luminescence Mechanism of CdSiO<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>, *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20, 11232–11240
- [19] Barsoum M., *Fundamentals of Ceramics*, Institute of Physics, Series in Materials Science and Engineering, USA, 2003.
- [20] Dekker.A. J. *Solid State Physics*. Prentice-Hall, USA, 1958.
- [21] Kröger,F. A; “The Chemistry of Imperfect Crystals”, North-Holland, Amsterdam, 1964,p. 1039
- [22] Mckeever, S. W. S. *Thermoluminescence of solids*. New York: Cambridge University Press, 1988. 376 p;
- [23] Libowitz.G.G; *Defect Equilibria in Solids; the Chemical Structure of Solids*,1973,p. 335-385
- [24] Vegard.L, *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, *Z. Phys.* 5 (1921) 17–26.
- [25](Atanassova. M; Kurteva.V.Synergism as a phenomenon in solvent extraction of 4f-elements with calixarenes.*RSC Advances*.2016.6, 11303–11324
- [26]Shriver, D. F., Mark T. Weller, Tina Overton, Jonathan Rourke, and F. A. Armstrong. *Inorganic Chemistry*. 2014,p.630
- [27]Coqblin, B. *Rare earths and actinides. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 29(1-3), 1–19.1983
- [28] HUANG, C.; BIAN, Z. *Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications*.John Wiley & Sons, 2010.
- [29]Barbará, Miguel Aguirre Stock Grein. Um estudo estrutural e óptico do material ortossilicato de cádmio dopado com terras raras. 2018.Dissertação (Mestrado).
- [30]Nave.R.Interactions of Radiation with Matter, *Hyperphysics em hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/mod3.html* acessado em 23/07/22
- [31]GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer – Verlag, Berlin, 2005.
- [32]Faria.R.B;Termos espectrais para átomos e íons livres,departamento de química inorgânica, UFRJ, 2022.
- [33]HÖLSÄ, J.; LAMMINMÄKI, R.J. Analysis of the 4fN energy-level structure of the RE<sup>3+</sup> ions in REOCl. *Journal of Luminescence*, v.69, n.5/6, p.311-317, 1996.
- [34]Jain. A.Kumar. A,Dhoble. S.J.Pe showed.R. *Persistent Luminescence: an insight. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, vol. 65, issue C, 135-153.

- [35] Su.M. Shih.K. Chen.D. Advances in cadmium detoxification/stabilization by sintering with ceramic matrices. *Environmental and Natural Resources Engineering*, 299-323
- [36] Weil.M; Parawollastonita  $Cd_3[Si_3O_9]$ , *Acta Cryst.* (2005). E61, 102-104
- [37] Glasser.L.S.D, Glasser.F.P, The Preparation and Crystal Data of the Cadmium Silicates  $CdSiO_3$ ,  $Cd_2SiO_4$ , and  $Cd_3SiO_5$  *Inorg. Chem.* 1964, 3, 9, 1228–1230
- [38] CHEN.C, ZHUANG Z.B, PENG Q, Synthesis and Characterization of Cadmium Orthosilicate Nanowires, *Chem. J. Chinese Universities* 2005, Vol. 26
- [39] Freire E.B. Santos.A.L.S, Bispo.G.F.C, Gomes.M.A, Macedo.Z.S, Jackson.R. A.Valerio.E.M.G, Intrinsic defects and non-stoichiometry in undoped cadmium silicate hosts, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 857, 2021
- [40] Freire E.B. Santos.A.L.S, Bispo.G.F.C, Macedo.Z.S, Jackson.R. A.Valerio.E.M.G, Effect of Trivalent Rare Earth Doping in Cadmium Silicates Hosts: A Theoretical Study. SSRN, 2022. Acessado em [papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract\\_id=4054614](https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=4054614) acessado em 24/07/2022
- [41] ABREU.C.M Caracterização do composto luminescente  $CdSiO_3$  produzido por rota sol-gel. Universidade Federal do Sergipe .2014. Tese de Doutorado
- [42] Farias.D.F. CARACTERIZAÇÃO DOS DEFEITOS PONTUAIS E DAS PROPRIEDADES FOSFORESCENTES DO SILICATO DE CÁDMIO. Universidade Federal do Sergipe. 2018. Tese de Doutorado
- [43] Rodrigues.L.C.V. Preparação e desenvolvimento do mecanismo da luminescência persistente de materiais dopados com íons terras raras. Universidade de São Paulo.(2012). Tese de Doutorado
- [44] Rodrigues.L. C. V., Brito, H. F. Hölsä, J.; Lastusaari, M.; Persistent luminescence behavior of materials doped with  $Eu^{2+}$  and  $Tb^{3+}$ ; *OPTICAL MATERIALS EXPRESS*, Vol. 2, No. 4 .2012. 382-390
- [45] Rodrigues.L. C. V. Carvalho.J.M. J.Hölsä; ; Lastusaari.M; Paganini.P.P; Brito.H.F. Maria C.F.C.; Persistent Luminescence of  $Pr^{3+}$  in  $CdSiO_3$ ; 5<sup>o</sup> Encontro Nacional sobre Terras Raras;(2012);
- [46] Lai.S, Yang.Z ; Liao.J; Qiu.J; Song.Z. Yang.Y; Zhou.D; Investigation of persistent luminescence property of  $Bi^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  co-doped  $CdSiO_3$  phosphor; S. Lai et al.; *Materials Research Bulletin* 60.(2014).714–718
- [47] Qu.X, Cao.L ; Liu,W; Su.G; Luminescence properties of  $CdSiO_3:Mn^{2+}$  phosphor; *Journal of Luminescence*; 109;(2004); 215–219
- [48] Abreu.C. M.; Silva.R. S; Valerio.M. E. G. Macedo.Z. S. Estudo das Propriedades Luminescentes do Fósforo  $CdSiO_3$  Dopado e co-Dopado com Metais de Transição ( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ); *Scientia Plena* 6, 034801 ;(2010);
- [49] Lei.B; Liu,Y; Liu.J; Ye.Z, Shib,C; Pink light emitting long-lasting phosphorescence in  $Sm^{3+}$ -doped  $CdSiO_3$ ; *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 1333–1337

- [50]Liu.Y,Lei,B ;Shi.C; Luminescent Properties of a White Afterglow Phosphor CdSiO<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup>;Chem. Mater. (2005), 17, 2108-2113
- [51]Manjunatha.C. Sunitha, D.V.Naga.B;Sharad.S;Venkatesh, G.B.; Chakradhar, Rps. (2013). Effect of NaF flux on microstructure and thermoluminescence properties of Sm<sup>3+</sup> doped CdSiO<sub>3</sub> nanophosphor. Journal of Luminescence. 134. 432–440.
- [52]Zheng.C.Da.C;Huang.L;Li.We.Chen.W; Self-assembly of cadmium metasilicate nanowires as a broadband optical limiter; Optical Materials 54 (2016) 50–56.
- [53]Manjunatha.C;Naga.B.Chakradhar. Transformation of hydrothermally derived nanowire cluster intermediates into CdSiO<sub>3</sub> nanobelts. Journal of Material Chemistry, 22. (2012). 22392-22397.
- [54]Chen.C; Ho.C-C; Ding.S.J; Green synthesis of calcium silicate bioceramic powders;Ceramics International 41 (2015) 5445–5453
- [55]Xu.L.Facile hydrothermal-thermal conversion synthesis of CaSiO<sub>3</sub> nanowires as promising structure and function integrated photoluminescent host candidate; Chinese Chemical Letters 30;(2019);171–174
- [56]Fu.L,Yang.X;Fu.Z;Jung.W.Jeong.H;Hydrothermal synthesis and tunable luminescence of CaSiO<sub>3</sub>:RE<sup>3+</sup>(RE<sup>3+</sup> = Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>) nanocrystals. Materials Research Bulletin 65 (2015) 315-319
- [57]Qu.X,Cao.L,Liu.W,Su.G,Qu.H,Xu.C; Synthesis of CdSiO<sub>3</sub> powder by sol–gel method;Journal of Alloys and Compounds 484 (2009) 641–644
- [58]Farias.D.F; Abreu.C.M;Novais.S.M.V;Macedo.Z.S;Tailoring luminescent colour and life persistence of undoped CdSiO<sub>3</sub>; Journal of Luminescence. Vol 194,(2018), 535-541
- [59]Shivakumara J., ChikkaHanumantharayappa, Ashoka S., Hari K. R., Vijayakumar G., Manjunatha C., Nagabhushana B.M., Nagaraju G., Elimination of quenching defects by facile anion doping in CdSiO<sub>3</sub> synthesized by green fuel assisted combustion method,Optik,Vol 154,(2018), 670-675
- [60]Manohara.B.M.Nagabhushana.H.Sunitha.D.V.Thyagarajan.K.;Prasad.B.D;Sharma.S.C; Nagabhushana.B.M.Chakradhar R.P.S;Synthesis and luminescent properties of Tb<sup>3+</sup> activated cadmium silicate nanophosphor;Journal of Alloys and Compounds 592 (2014) 319–327.
- [61]Basavaraja.R.B; Nagabhushanaa, H.; Darshanb, G.P; Daruka Prasad B., Sharmad, S.C. Venkatachalaiah. K.N. Ultrasound assisted rare earth doped Wollastonite nanopowders: Labeling agent for imaging eccrine latent fingerprints and cheiloscopy applications. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 51,(2017),90–105
- [62] Basavaraj.R.B;Nagabhushana.H;Prasad.D.B;Cadmium silicate with tunable morphology by cationic surfactant assisted sonochemical route suitable for white light emitting diodes;Materials Today: Proceedings 5 ,(2018), 21378–21384
- [63]Santana.L.P. Almeida,E.D;Soares.J.L;Vichi.F.M;Low temperature synthesis of CdSiO<sub>3</sub> nanostructures.J. Braz. Chem. Soc., Vol. 22, No. 10,2011, 2013-2017,

- [64] Su, M., Tang, J., Liao, C., Kong, L., Xiao, T., Shih, K., Zhang, H. Cadmium stabilization via silicates formation: Efficiency, reaction routes and leaching behavior of products. *Environmental Pollution*, 239,(2018),571–578.
- [65] Lide, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC, 84th Edition, 2003-2004
- [66] Banik, A.; Famprakis, T.; Ghidui, M.; Ohno, S.; Krafta, M. A.; Zeier, W. G.; On the underestimated influence of synthetic conditions in solid ionic conductors; *Chemical Science*, (2021), 12, 6238–6263
- [67] Buckley, A. M., & Greenblatt, M.. The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education*, (1994),71-77
- [68] Nasser, E. J. Messaddeq Y. Ribeiro, S. J. L.; INFLUÊNCIA DA CATÁLISE ÁCIDA E BÁSICA NA PREPARAÇÃO DA SÍLICA FUNCIONALIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL; *Química Nova*, 25, (2002)
- [69] Esposito, Serena. “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*. 12. 668.(2019)
- [70] O’Hare, D. Hydrothermal Synthesis. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*,(2001), 3989–3992.
- [71] Franck, D. Surficial extent and conceptual model of hydrothermal system at Mount Rainier, Washington; Volume 65, Issues 1–2, Pages 51-80.(1995)
- [72] Feng, S.-H., & Li, G.-H. *Hydrothermal and Solvothermal Syntheses. Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 73–104,(2017)
- [73] Vazquez, N.; Gonzalez, Z.; Ferrari, B.; Castro, Y, Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications; *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 56 (2017) 139-145
- [74] B.D. Cullity, S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. Pearson Education Limited, (2014).
- [75] Patterson, A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical review*, 56,978,(1939).
- [76] Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., Haghdoust, S., Chapter 1 - Fundamentals of adsorption technology, *Interface Science and Technology*, Elsevier, Volume 33,(2021), Pages 1-70,
- [77] Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723.
- [78] Paolo Ballirano; Thermal behaviour of otavite, CdCO<sub>3</sub>. *European Journal of Mineralogy* (2016);; 28 (2): 285–293.
- [79] Wojciechowski, K. T., Malecki, A. Mechanism of thermal decomposition of cadmium nitrate Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; *Thermochimica Acta* 331 (1999)

- [80]Seham A.A.et al;Decomposition of  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and creation of reactive solid surfaces - a spectrothermal investigation,Reactivity of Solids,;Volume 8, Issues 1–2,;(1990);Pages 197-208,
- [81]Ladkany.S.Culbreth.W.Loyd.N.Molten Salts and Applications I: Molten Salt History, Types, Thermodynamic and Physical Properties, and Cost;Journal of Energy and Power Engineering 12;(2018); 507-516
- [82] Mohamed.R. K. & .P,Mani.P,Madhavan.J.M.Raj.Victor.A. Preparation and optical properties of cadmium oxide semiconductor nanoparticles. 2017
- [83] Rodrigues.L.C.V,Hölsä.J.Lastusaari,M.Felinto.M.C.F.C.Brito.H.F; Defect to  $\text{R}^{3+}$  energy transfer: colour tuning of persistent luminescence in  $\text{CdSiO}_3$ .J. Mater. Chem. C, (2014), 2, 1612–1618
- [84] ONANI, M. O.; DEJENE, F. B. Photo-luminescent properties of a green or red emitting  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Eu}^{3+}$  doped calcium magnesium silicate phosphors. Physica B, v. 439, p. 137-140, (2014).
- [85]Wang.W.NWidiyastuti.WOgi.TLenggoro.WOkuyama.K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors.*Chem. Mater.* (2007), 19, 7, 1723–1730

## ANEXO

## A1. Mapa de Amostras

Nome	Metodo	Precusores		Dopagem	pH	Temp (°C)	
PF-SS-CL-Puro-800	Cerâmico/Precursor Fundido (PF)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	Puro	na	800	
PF-SS-CL-Pr-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	na	800	
PF-SS-CL-Mn-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1% Mn	na	800	
PF-SS-CL-Tb-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	0,5% Tb	na	800	
PF-SS-CL-MnPr-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	na	800	
PF-SS-CL-MnTb-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Tb	na	800	
PF-SS-CdAc-Puro-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Acetato de Cádmio		na	800	
PF-SS-NO-Puro-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Nitrato de Cádmio		na	800	
PF-SS-CO-Puro-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Carbonato de Cádmio		na	800	
PF-Meso-CL-Puro-800		SiO <sub>2</sub> Mesoporosa	Cloreto de Cádmio	Puro	na	800	
PF-Meso-CL-Mn-800		SiO <sub>2</sub> Mesoporosa	Cloreto de Cádmio	1% Mn	na	800	
PF-Pearl-CL-Puro-800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> Perolado	Cloreto de Cádmio	Puro	na	800	
SG-CL-Puro-A600		Sol-Gel	TEOS	Cloreto de Cádmio	Puro	acido	600
SG-CL-Pr-A600			TEOS	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	acido	600
SG-CL-Mn-A600	TEOS		Cloreto de Cádmio	1% Mn	acido	600	
SG-CL-MnPr-A600	TEOS		Cloreto de Cádmio	Prasiodímio+Mn	acido	600	
SG-CL-Puro-A800	TEOS		Cloreto de Cádmio	Puro	acido	800	
SG-CL-Puro-B600	TEOS		Cloreto de Cádmio	Puro	basico	600	
SG-CL-Puro-B800	Sol-Gel	TEOS	Cloreto de Cádmio	Puro	basico	800	
SG-CL-Pr-A800		TEOS	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	acido	800	
SG-CL-Mn-A800		TEOS	Cloreto de Cádmio	1% Mn	acido	800	
SG-CL-MnPr-A800		TEOS	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	acido	800	
SG-CL-Pr-B800		TEOS	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	basico	800	
SG-CL-Mn-B800		TEOS	Cloreto de Cádmio	1% Mn	basico	800	
SG-CL-MnPr-B800	Sol-Gel	TEOS	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	basico	800	
SG-CdAc-Puro-B800		TEOS	Acetato de Cádmio	Puro	basico	800	
SG-NO-Puro-A800		TEOS	Nitrato de Cádmio	Puro	acido	800	
SG-NO-Puro-B800		TEOS	Nitrato de Cádmio	Puro	basico	800	
SG-NO-Pr-A800		TEOS	Nitrato de Cádmio	0,5% Pr	acido	801	
SG-NO-Mn-A800		TEOS	Nitrato de Cádmio	1% Mn	acido	800	
SG-NO-MnPr-A800	Sol-Gel	TEOS	Nitrato de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	acido	800	
SG-NO-MnTb-A800		TEOS	Nitrato de Cádmio	1%Mn 0,5%Tb	acido	800	
SG-NO-Pr-A800		TEOS	Nitrato de Cádmio	0,5% Pr	acido	800	



SG-NO-Tb-A800		TEOS	Nitrato de Cádmio	0,5%Tb	acido	800
H-CL-Puro-A600	Hidrotermal	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	Puro	acido	600
H-CL-Pr-A600		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	acido	600
H-CL-Mn-A600		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1% Mn	acido	600
H-CL-MnPr-A600		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	acido	600
H-CL-Puro-A800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	Puro	acido	800
H-CL-Pr-A800	Hidrotermal	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	acido	800
H-CL-Mn-A800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1% Mn	acido	800
H-CL-MnPr-A800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	acido	800
H-CL-Puro-A-NãoCalcinada		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	Puro	acido	não calcinada
H-CL-Pr-A-NãoCalcinada		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	0,5% Pr	acido	não calcinada
H-CL-Mn-A-NãoCalcinada	Hidrotermal	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1% Mn	acido	não calcinada
H-CL-MnPr-A-NãoCalcinada		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Cloreto de Cádmio	1%Mn0,5%Pr	acido	não calcinada
H-CdAc-Puro-A800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Acetato de Cádmio	Puro	acido	800
H-NO-Puro-B600		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Nitrato de Cádmio	Puro	básico	600
H-NO-Mn-B600		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Nitrato de Cádmio	1% Mn	básico	600
H-NO-Puro-B800	Hidrotermal	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Nitrato de Cádmio	Puro	básico	800
H-NO-Mn-B800		Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Nitrato de Cádmio	1% Mn	básico	800

na: não aplicavel

A:pH 6

PF: Precursor Fundido

B:pH 8

SG: Sol-Gel

H:Hidrotermal

## **SÚMULA CURRICULAR**

### **1.DADOS PESSOAIS**

Nome:Elena Iraê Almeida Hummel Pimenta Santos  
Natural de Campinas, 10/10/1995

### **2.EDUCAÇÃO**

1.Colégio Anglo/COC, Campinas,2012.

2.Universidade de Campinas,UNICAMP, 2019  
Graduação em Química Tecnológica  
Campinas, 2018

### **5.OCUPAÇÃO**

Bolsista de Mestrado do CNPQ , 2019 a 2021.

### **6.PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)**

Santos.E .I.A.H.P, Vichi.F. M. Síntese de Silicato de Cádmio variando os precursores de cádmio e as rotas sintéticas. 44a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Virtual, Química de Materiais – MAT, 15 a 26 de novembro de 2021. e-Pôster