

Sinterização a laser do aluminato de estrôncio dopado via sol-gel modificado para aplicação como pigmento cerâmico

(Laser sintering of doped strontium aluminate via modified sol-gel for use as a ceramic pigment)

F. M. dos S. Soares¹, M. E. G. Valerio²

¹Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, ²Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, S. Cristóvão, SE, Brasil 49100-000

Resumo

Pó cerâmico de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+},\text{Dy}^{3+}$ foi produzido pelo método sol-gel proteico, uma rota de sol-gel modificada que permite a formação do óxido em temperaturas mais baixas comparativamente a outros métodos. A sinterização a laser de CO_2 foi utilizada como método para tratamento térmico, eficiente na redução dos íons trivalentes de európio das amostras dopadas. A análise térmica dos precursores, realizada por meio de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), revelou que a cristalização da fase SrAl_2O_4 aconteceu em aproximadamente 1060 °C. Por difratometria de raios X verificou-se a formação de fases monoclinica e hexagonal nas amostras caracterizadas antes e após a sinterização. A técnica de espalhamento dinâmico de luz revelou a presença de partículas nanométricas, micrométricas e aglomerados de partículas, resultado este que foi confirmado por imagens de microscopia eletrônica de varredura. Micrografias da superfície de fratura de uma pastilha sinterizada a laser revelaram o alto grau de densificação possibilitado pelo tratamento térmico. Medidas de fotoluminescência revelaram que as amostras após a síntese e antes do tratamento térmico a laser apresentaram emissão com coloração avermelhada, composta de picos estreitos de emissão característicos do Eu^{3+} e com emissão mais intensa quando as amostras foram excitadas em 265 nm. O tratamento a laser promoveu a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} e este efeito foi confirmado pela presença de uma banda larga de emissão na região verde do espectro, com máximo de emissão obtido após excitação em 350 nm. O tempo de decaimento luminescente da amostra tratada termicamente chegou a alcançar aproximadamente 100 min. Por meio de medidas de fluorescência de raios X da frita adquirida e de DTA e TG da frita, do pigmento e de misturas entre os dois, foi possível observar boa compatibilidade em termos dos processos térmicos, o que apontou para um potencial uso do pigmento em placas de revestimento cerâmico.

Palavras-chave: aluminato de estrôncio, sol-gel proteico, sinterização a laser.

Abstract

Powder of Dy^{3+} co-doped $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ was produced via proteic sol-gel method, a modified sol-gel route which allows the formation of oxides at lower temperatures than other methods. CO_2 laser sintering was used as a method for heat treatment, effective in reducing trivalent europium ions in doped samples. Thermal analysis of the precursors, performed by TG and DTA, revealed that the crystallization of SrAl_2O_4 phase occurred at approximately 1060 °C. X-ray diffraction showed that the samples, before and after sintering, had monoclinic and hexagonal phases formation. DLS technique revealed the presence of nanosized and micrometric particles, and particle agglomerates, confirmed by SEM images. Micrographs of the fracture surface of a sintered pellet revealed a high degree of densification caused by heat treatment. Photoluminescence measurements showed that the samples after synthesis and before heat treatment with laser had reddish emission, composed of characteristic narrow emission lines from Eu^{3+} and more intense emission when the samples were excited at 265 nm. The laser treatment promoted the reduction of Eu^{3+} to Eu^{2+} and this effect was confirmed by the presence of a wide emission band in the green region of the spectrum with a maximum emission obtained after excitation at 350 nm. The luminescent decay time of the thermally treated sample was approximately 100 min. Via XRF measurements of acquired frit and DTA and TG of the frit, pigment and mixtures of both, it was noticed good compatibility in terms of thermal processes, that indicated that the pigment has a potential to be used in ceramic tiles.

Keywords: strontium aluminate, proteic sol-gel, laser sintering.

INTRODUÇÃO

Materiais que apresentam a propriedade de emissão de luz por um longo período de tempo, mesmo após cessada a excitação com quaisquer tipos de radiação, atraem a curiosidade de cientistas há bastante tempo, desde a descoberta de Matsuzawa em 1996 [1]. Ao longo dos últimos

anos o avanço científico e tecnológico relacionado a novos materiais que apresentam a propriedade de persistência luminescente tem acontecido de maneira grandiosa, já que o interesse por eles gira em torno de suas propriedades e aplicações, que incluem interruptores e aparelhos utilizados para iluminação de ambientes, sinalização de emergência, placas sinalizadoras, fibras têxteis, displays eletrônicos,

memórias ópticas, detectores de radiações de alta energia, mostradores de relógio, aplicações militares, entre outras [2-4]. Dentro do grupo dos materiais que apresentam tal característica, os mais estudados atualmente são os aluminatos de estrôncio, de cálcio e de bário dopados com íons de terras raras, sendo que uma das terras raras mais utilizadas na dopagem de aluminatos é o európio, pois apresenta-se como centro de luminescência nessas matrizes. A propriedade de luminescência persistente é notada quando os íons de európio estão no seu estado reduzido Eu^{2+} , o que indica a necessidade de um processo de redução do íon de Eu^{3+} para Eu^{2+} , sendo que este pode ocorrer *in situ* ou depois do processo de síntese do óxido [5, 6]. Alguns outros íons de terras raras, como disprósio e neodímio, também são utilizados, mas como prolongadores da luminescência.

Dentre os aluminatos, o aluminato de estrôncio com estequiometria SrAl_2O_4 quando dopado com Eu e Dy destaca-se potencialmente em aplicações tecnológicas por conta de suas propriedades ópticas. Numerosos métodos de síntese têm sido utilizados para preparar o SrAl_2O_4 e outros compostos correlatos, incluindo reação de estado sólido [7], microemulsão reversa [8], sol-gel [9], micro-ondas [5], métodos de combustão [10], vaporização a laser [11], entre outros. Diferentes técnicas de síntese podem produzir diferenças nas propriedades luminescentes, como mudanças na emissão fotoluminescente, na sensibilidade, no tempo de vida da emissão e nas suas características do tempo de decaimento [12]. Diante das limitações e desvantagens de muitos métodos tradicionais, o método alternativo sol-gel proteico, que utiliza água de coco como solvente de sais metálicos, se mostra como promissor na síntese de aluminatos [13-16].

Uma das possíveis aplicações do aluminato de estrôncio dopado com terras raras é a sua utilização como pigmento em placas cerâmicas utilizadas para revestimento de fachadas e pavimentos. A aplicabilidade do pigmento produzido a partir do método sol-gel modificado em placas cerâmicas é, no entanto, ainda pouco explorado, sendo importante a realização de experimentos que permitam avaliar a interação do material com os componentes de pisos e revestimentos, sendo as fritas o principal deles. O presente trabalho reporta a síntese de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ por meio do método sol-gel proteico e posterior sinterização a laser de CO_2 , utilizada como tratamento térmico para a redução dos íons de európio trivalente. O material produzido foi caracterizado e analisado do ponto de vista estrutural, morfológico, óptico e térmico.

MATERIAIS E MÉTODOS

O aluminato de estrôncio, SrAl_2O_4 , foi sintetizado por meio do método sol-gel proteico [13], no qual a água de coco foi utilizada para substituir os alcóxidos e o solvente do processo sol-gel convencional. Os cloretos de estrôncio e de alumínio hexa-hidratados ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P.A., ambos da Vetec, e os nitratos de disprósio e de európio penta-hidratados [$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 99,9%], ambos da Aldrich, foram adicionados à água de coco e a

mistura foi agitada a fim de se obter um sol uniforme e homogêneo. A solução foi preparada com o intuito de obter as amostras com a estequiometria $(\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,02}\text{Dy}_{0,01})\text{Al}_2\text{O}_4$. O xerogel, formado a partir da secagem do sol em estufa a 100 °C por 24 h, foi calcinado a 1100 °C durante 4 h [17]. Parte do pó foi, então, prensada uniaxialmente, formando pastilhas com espessuras de 1 a 2 mm e 6 mm de diâmetro. As pastilhas foram sinterizadas a laser de CO_2 , com o intuito de reduzir o Eu^{3+} para Eu^{2+} [18], processo no qual um feixe de laser é posicionado no centro da amostra, fixado no modo contínuo e a densidade de potência incidente é variada de forma linear. O laser utilizado foi da Coherent, GEM-100L. Todas as pastilhas sinterizadas a laser foram produzidas a partir de um mesmo lote do pó calcinado previamente. Após a sinterização as pastilhas foram maceradas para realização dos ensaios de caracterização.

Análises térmicas foram realizadas por meio das técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG), com utilização de um equipamento da TA Instruments, SDT 2960, sob atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min e patamar de 1100 °C. Às análises térmicas foram submetidos o xerogel inicial, o pigmento calcinado, fritas e a mistura entre fritas e o pigmento. A difração de raios X das amostras antes e após a sinterização foi realizada utilizando um difratômetro da Rigaku, Ultima Plus Rint 2000/PC, à temperatura ambiente, no modo de varredura contínua, usando radiação $\text{CoK}\alpha$. Medidas de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (EDL) foram realizadas com a utilização do equipamento ZetaSizer Nano ZS, da Malvern Instruments, UK, que possui laser de He-Ne operando em 633 nm e detector fixo no ângulo de 173°. Para a medida, 1 mg dos pós antes e após a sinterização a laser foi dispersado em 50 mL de etileno glicol. Um ultrassom de ponta da Cole Parmer Instruments com 500 W, Ultrasonic Processor CP 505, com amplitude a 25%, foi utilizado durante 4 repetições de 5 min, com intervalo de 2 min entre cada repetição, a fim de desaglomerar as partículas e homogeneizar cada suspensão. Após isso, 5 mL das suspensões foram coletados à meia altura e depositados em cubeta de quartzo para análise. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras foram adquiridas a partir de um microscópio JEOL JSM-7500F. Para aquisição das imagens, os pós de aluminato de estrôncio antes e após a sinterização foram dispersados em etileno glicol P.A. (Synth), com o auxílio do ultrassom de ponta. Uma porcentagem das amostras dispersadas foi coletada à meia altura da dispersão e, em seguida, depositada em substratos de grafite. A superfície de fratura de uma pastilha sinterizada também foi analisada por microscopia eletrônica.

No intuito de mapear espectros de emissão das amostras antes e após a sinterização a laser, medidas de fotoluminescência (PL) foram realizadas com a utilização de um espectrofluorímetro ISS PC1, com lâmpada de xenônio de 300 W e um monocromador com resolução de 0,25 nm para a excitação. A emissão foi coletada em um espectrômetro HR2000 da OceanOptics com fenda de 1 mm

e resolução de 0,1 nm. O comprimento de onda de excitação foi variado de 5 em 5 nm, em um intervalo de 200 a 300 nm para a amostra antes da sinterização e de 255 a 400 nm para a amostra após a sinterização. Para melhor observação dos resultados, os gráficos são apresentados em três dimensões. As intensidades dos espectros de emissão coletados com diferentes comprimentos de onda de excitação foram corrigidas levando-se em consideração a intensidade da luz de excitação em cada comprimento de onda. O mesmo equipamento foi utilizado para medição do tempo de vida de emissão luminescente da amostra após a sinterização a laser, porém com utilização de uma fotomultiplicadora. Para isto, utilizou-se o comprimento de onda de excitação que gerou a maior intensidade de emissão, de acordo com o espectro 3D apresentado. A excitação foi mantida durante 120 s e, cessada a excitação, a emissão foi registrada em função do tempo. Destes resultados foi possível extrair os valores dos tempos de decaimento típicos dos processos luminescentes. Medidas de fluorescência de raios X (FRX) da frita adquirida foram realizadas em um S4 Pioneer, da Bruker, com tensão de 60 kV e corrente de 10 mA. Para a análise, foram utilizados aproximadamente 10 g do material conformado em forma de pastilha. Na câmara do equipamento foi feito vácuo e, logo após, uma mistura de 90% de argônio e 10% de metano foi introduzida para detecção de comprimentos

de ondas maiores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

DTA/TG dos precursores de $SrAl_2O_4$: na Fig. 1 são apresentadas as curvas de DTA (análise térmica diferencial) e de TG (análise termogravimétrica) do xerogel de partida produzido para o sistema estrôncio-alumínio. Foi possível identificar a perda de aproximadamente 25% de massa em cerca de 120 °C por meio da curva de TG, associada a eventos endotérmicos, observados em torno de 60 e 120 °C na curva de DTA. A eliminação da água residual absorvida pelo xerogel higroscópico foi o fenômeno responsável por tal perda de massa da amostra. Outro evento endotérmico ocorreu próximo de 180 °C e se referiu, provavelmente, à combustão de precursores orgânicos contidos da água de coco. Na região em torno de 500 °C, ampliada no inserto do gráfico, e em torno de 850 °C, eventos exotérmicos são visualizados e estes podem estar relacionados à cristalização de precursores, em um processo que também pode envolver perda de massa. No processo de cristalização do óxido, a perda total de massa foi de cerca de 37%.

Difratometria de raios X: na Fig. 2 são apresentadas os difratogramas das amostras antes e após a sinterização a laser de CO_2 , em comparação com os padrões de difração

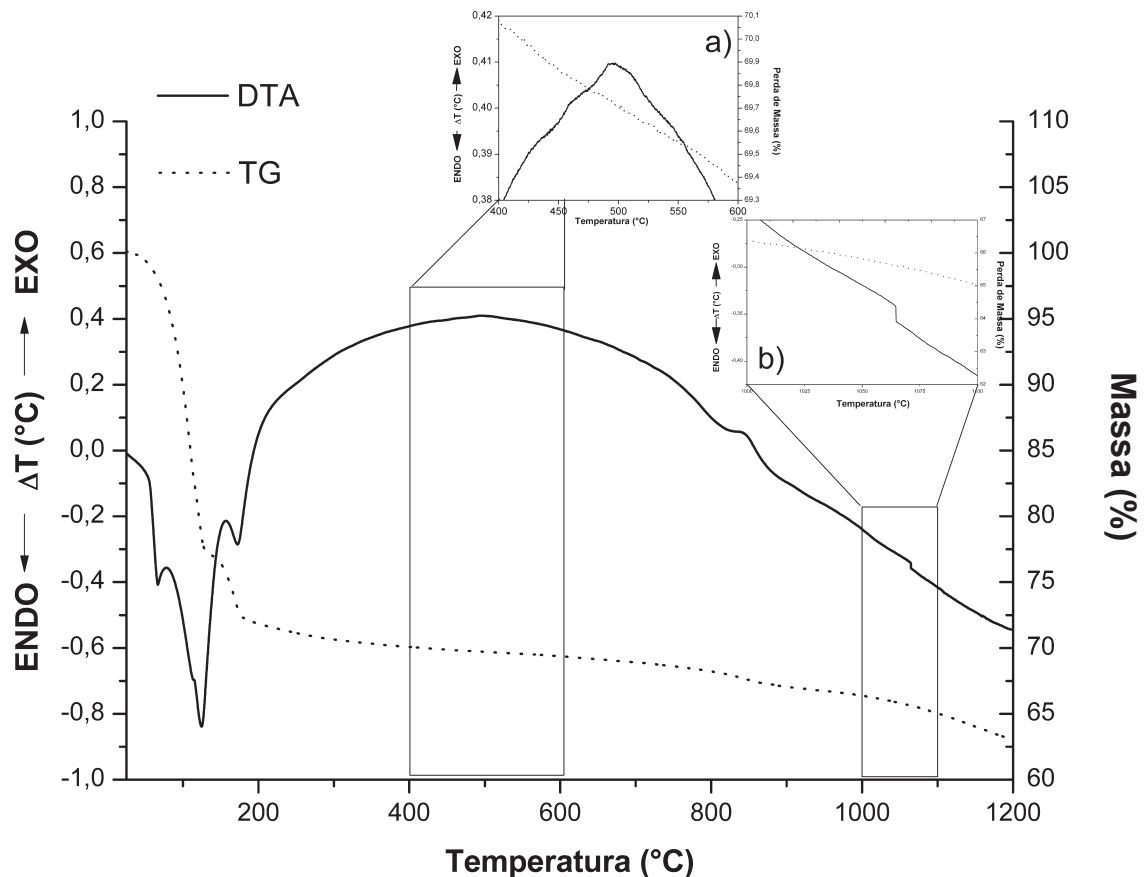


Figura 1: Curvas de DTA e TG do xerogel do sistema estrôncio-alumínio.
[Figure 1: DTA and TG curves of xerogel of the strontium-aluminum system.]

das fases monoclinica e hexagonal do SrAl_2O_4 , obtidos do banco de dados cristalográficos ICSD (Inorganic Crystallography Structure Database), com números 26466 e 153164, respectivamente. Foi possível afirmar por meio do difratograma da amostra antes da sinterização que a fase desejada, SrAl_2O_4 , foi formada com sucesso, porém com a presença de dois picos pouco intensos da fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$. Além disso, notou-se uma inversão na intensidade relativa do pico em 2θ de $33,08^\circ$, associado ao plano $(\bar{2}11)$ da fase monoclinica do SrAl_2O_4 , e o pico em 2θ de $34,15^\circ$, que seria o pico associado ao plano (220) da fase monoclinica. Esta inversão de intensidade foi devida à presença da fase hexagonal do SrAl_2O_4 , como pode ser visto na Fig. 2, que apresentou o pico de difração de maior intensidade associado ao plano (102) em 2θ de $33,8^\circ$. A coexistência das fases monoclinica e hexagonal foi relatada diversas vezes na literatura, ocorrendo por meio de diferentes métodos de síntese e em variadas temperaturas e composições [17, 19]. Foi possível notar ainda que os picos de difração são largos, que podem indicar que o material tem dimensões nanométricas. O difratograma da amostra sinterizada a laser revelou, por sua vez, a formação da fase SrAl_2O_4 unicamente, o que pode ser explicado pela alta temperatura do feixe de laser incidente sobre a amostra. Ademais, foi possível notar que os picos tiveram melhor relação sinal-ruído e foram mais estreitos, o que pode indicar maior tamanho dos cristalitos e aumento da cristalinidade do material. Nenhum pico de fases relacionadas ao dopante e ao codopante puderam ser vistos, o que mostrou que seus íons foram dissolvidos com sucesso na matriz do SrAl_2O_4 , como almejado.

Espalhamento dinâmico de luz (EDL): a Fig. 3 apresenta gráficos de EDL, nos quais a distribuição do tamanho das partículas é apresentada em função da intensidade e do número de partículas contidas nas amostras de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ antes e após a sinterização a laser. As Figs. 3a e 3c apresentam os gráficos típicos do número de partículas e da intensidade em função do diâmetro para amostras antes da aplicação do laser e as Figs. 3b e 3d gráficos equivalentes para amostras após a aplicação do laser. Os dois gráficos, de número e de intensidade, são mostrados para evidenciar diferentes regiões de tamanho, já que a intensidade do espalhamento é proporcional à sexta potência do raio enquanto que o número não depende do raio. Vale a pena mencionar ainda que o diâmetro ou raio obtido em experimentos de EDL, via de regra, não representam diretamente o tamanho das partículas e sim o raio ou diâmetro hidrodinâmico, chamado também de raio ou diâmetro de giro, que depende de como as partículas executam o movimento Browniano no fluido no qual estão suspensas [20]. Se, por exemplo, as partículas são esféricas, o tamanho obtido por EDL representa o raio ou diâmetro das partículas adicionado da camada de solvatação do fluido que se move junto com as partículas. Se as partículas estão aglomeradas e o aglomerado se desloca no fluido como uma entidade única, o tamanho será representativo do raio de giro do aglomerado [21]. Estas características, no entanto, não impedem que a técnica de EDL possa ser usada para analisar partículas nanométricas. Ela serve como

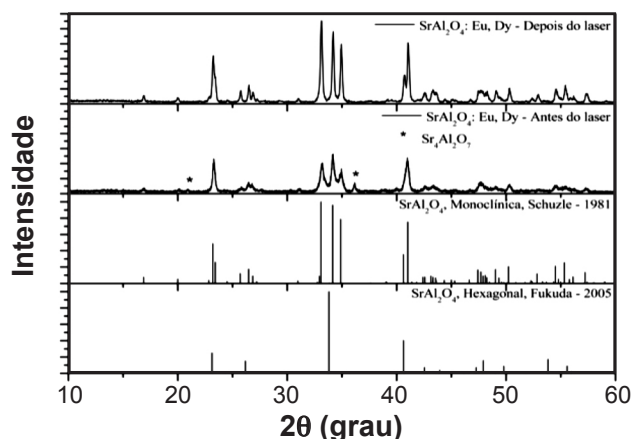


Figura 2: Difratogramas de raios X de SrAl_2O_4 calcinado a $1100^\circ\text{C}/4\text{ h}$ e após sinterização a laser de CO_2 .

[Figure 2: X-ray diffraction patterns of the SrAl_2O_4 calcined at $1100^\circ\text{C}/4\text{ h}$ and after CO_2 laser sintering.]

uma técnica para estimar o tamanho de um conjunto de partículas em suspensão num fluido servindo, em particular, para determinar se existem aglomerados ou não. Em medidas comparativas entre amostras de mesma natureza a EDL é útil porque a variação do tamanho das partículas pode ser identificada facilmente. Neste contexto, então, foi possível ver nas amostras antes de serem submetidas ao tratamento com laser (Figs. 3a e 3c) que as partículas se dividiram em dois grupos com diâmetros hidrodinâmicos médios de cerca de 68 e 79 nm, respectivamente, e larguras de distribuição à meia altura de cerca de 24 e 29 nm. Para as amostras após o tratamento com laser (Figs. 3b e 3d), por sua vez, foi possível perceber que as partículas nanométricas continuaram a existir, representadas pelos picos com diâmetros médios em aproximadamente 59 nm em ambos e larguras de distribuição à meia altura de cerca de 17 nm, na distribuição por número de partículas, e 10 nm, na distribuição por intensidade. Notou-se adicionalmente o aparecimento de uma banda larga, evidente apenas na distribuição por intensidade, associada a partículas maiores ou aglomerados de partículas com diâmetro médio de 769 nm e largura de 272 nm. Esta banda é nítida na Fig. 3d exatamente porque a intensidade de espalhamento é muito maior para partículas maiores do que para as menores, como discutido anteriormente. Tais resultados foram confirmados com as imagens de microscopia eletrônica de varredura e outras conclusões são apresentadas.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV): na Fig. 4 são apresentadas imagens de MEV de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ antes da sinterização a laser. Foi possível observar a formação do pigmento nanoestruturado na forma de nanofolhas com espessuras menores que 100 nm, que chegaram a se sobrepor umas sobre as outras, formando grandes placas, e também como nanopartículas de formas irregulares aglomeradas em blocos micrométricos do material. Resultados um pouco diferentes podem ser visualizados na Fig. 5, que apresenta micrografias de MEV da amostra após a sinterização a laser. Por meio dela foi possível observar o crescimento

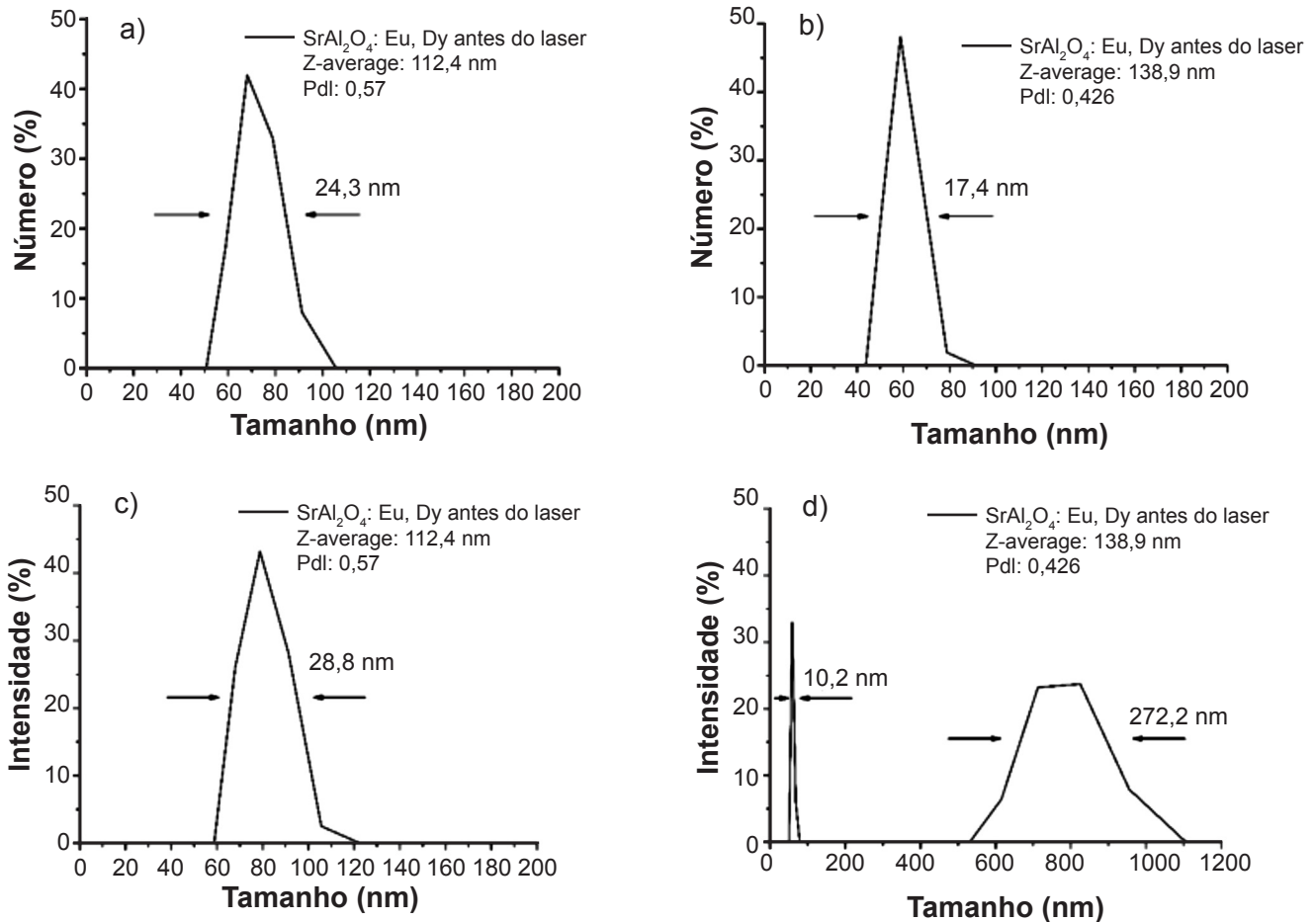


Figura 3: Medidas da distribuição do tamanho de partículas de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ por EDL: (a, c) antes da sinterização a laser; (b, d) após a sinterização a laser; (a, b) tamanho em função do número; (c, d) tamanho em função da intensidade.

[Figure 3: Particle size distributions of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ by DLS: (a, c) before laser sintering; (b, d) after laser sintering; (a, b) size versus number; (c, d) size versus intensity.]

das partículas vistas antes da sinterização, justificado pela utilização de alta temperatura no processo. Contudo, ainda foram encontradas partículas com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, além de serem vistas também placas formadas pela sobreposição de nanofolhas do material e blocos micrométricos que pareceram ser um pouco maiores do que os anteriormente observados, visto que a sinterização causou a coalescência e, conseqüentemente, o crescimento de partículas.

Na Fig. 6 são apresentadas micrografias da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas a laser. Por meio delas foi possível perceber que a fratura ocorrida foi do tipo transgranular, ou seja, com propagação da trinca através dos grãos e não na região dos contornos. Este tipo de fratura foi consequência, possivelmente, da alta temperatura alcançada pelo laser de CO_2 no processo de sinterização, que propiciou crescimento dos grãos e maior coesão dos contornos dos grãos formados. Observou-se, além disso, alta eficiência da sinterização no que se refere à densificação do corpo sinterizado, o que pode ser explicado pela alta temperatura decorrente do processo e pelo alto grau de empacotamento das nanofolhas formadas por meio do método de síntese utilizado no momento em que o pó calcinado foi prensado

uniacialmente. A presença de poros não foi percebida nas micrografias.

Fotoluminescência: na Fig. 7a é exibido o espectro de emissão da amostra de SrAl_2O_4 codopada com Eu e Dy antes do tratamento térmico em laser de CO_2 . As medidas, após terem sido devidamente corrigidas pela intensidade de excitação, como descrito no procedimento experimental, foram organizadas na forma de um gráfico em 3 dimensões, com os eixos X e Y sendo os comprimentos de emissão e excitação, respectivamente, e o eixo Z a intensidade de emissão. Por meio do espectro foi possível notar picos de emissão estreitos e característicos do Eu^{3+} , com emissão principal em aproximadamente 625 nm, região na qual a cor vermelha é característica [22]. Estas emissões foram associadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=0$ a 7) dos íons de Eu^{3+} [23]. Esta figura indicou ainda que a máxima emissão foi obtida com comprimento de onda de excitação próximo de 265 nm (4,7 eV). O espectro 3D da amostra após o tratamento térmico em laser de CO_2 é exibido na Fig. 7b. Nele observam-se bandas de emissão características do Eu^{2+} , em que a mais intensa localiza-se em torno de 520 nm e se refere à transição $4\text{f}^65\text{d}^1 \rightarrow 4\text{f}^7$ do Eu^{2+} [24]. O resultado confirmou a redução da maior parte do európio, inicialmente

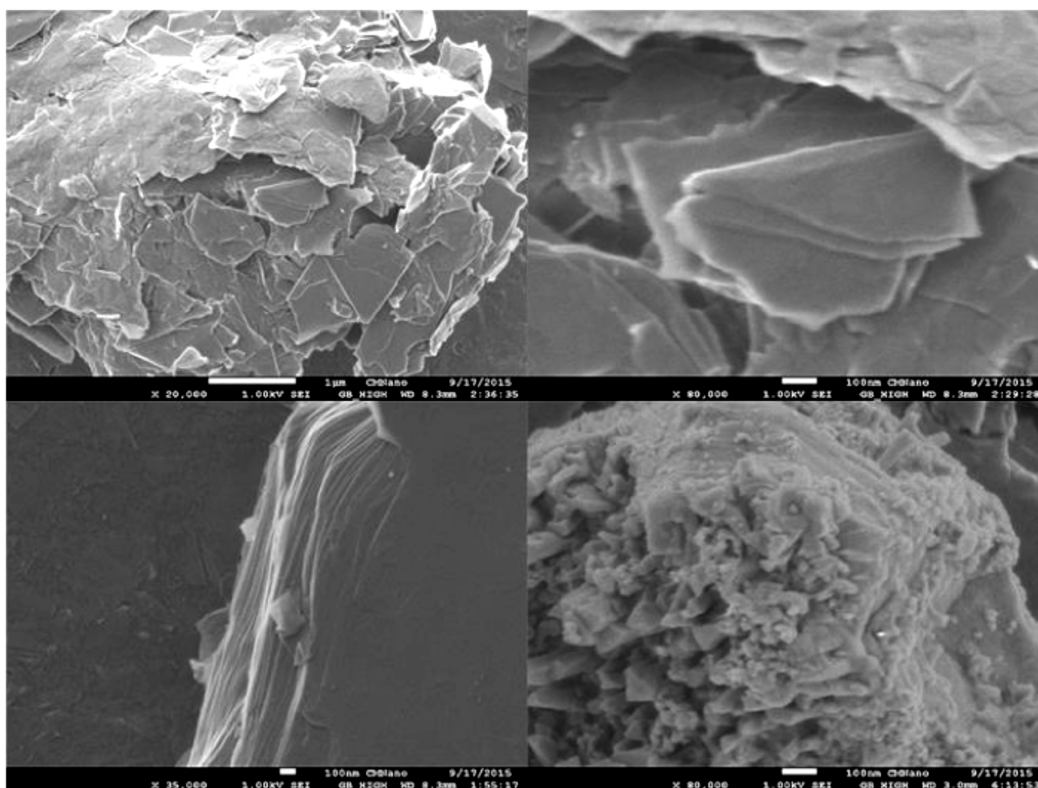


Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de SrAl₂O₄:Eu,Dy antes da sinterização a laser de CO₂.
[Figure 4: SEM images of the SrAl₂O₄:Eu,Dy before CO₂ laser sintering.]

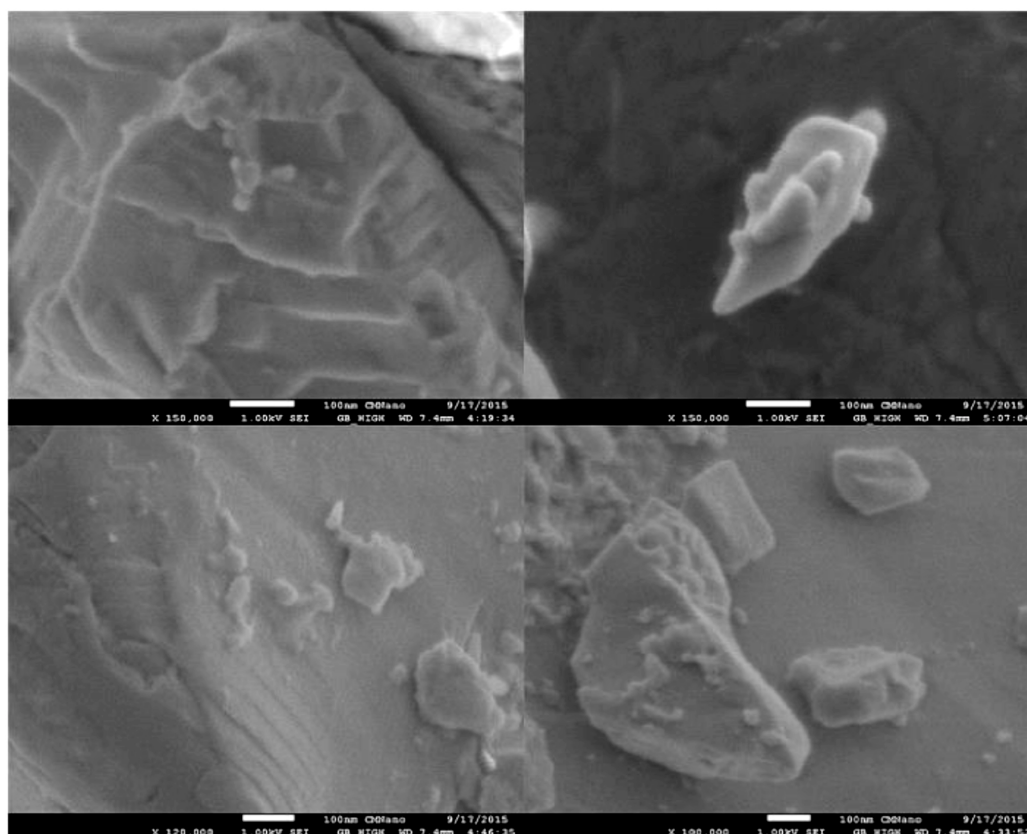


Figura 5: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra de SrAl₂O₄:Eu,Dy após sinterização a laser de CO₂.
[Figure 5: SEM images of the SrAl₂O₄:Eu,Dy after CO₂ laser sintering.]

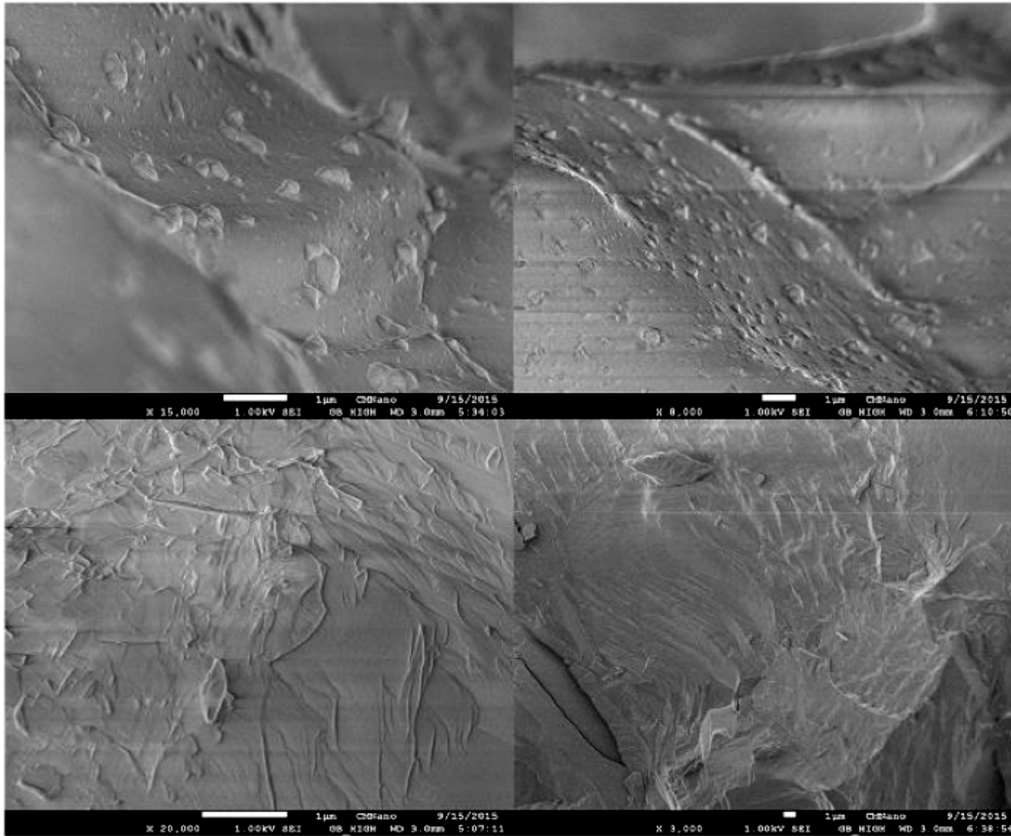


Figura 6: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície de fratura de amostra de pastilha de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ após sinterização a laser de CO_2 .

[Figure 6: SEM images of the fracture surface of a $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ laser sintered pellet.]

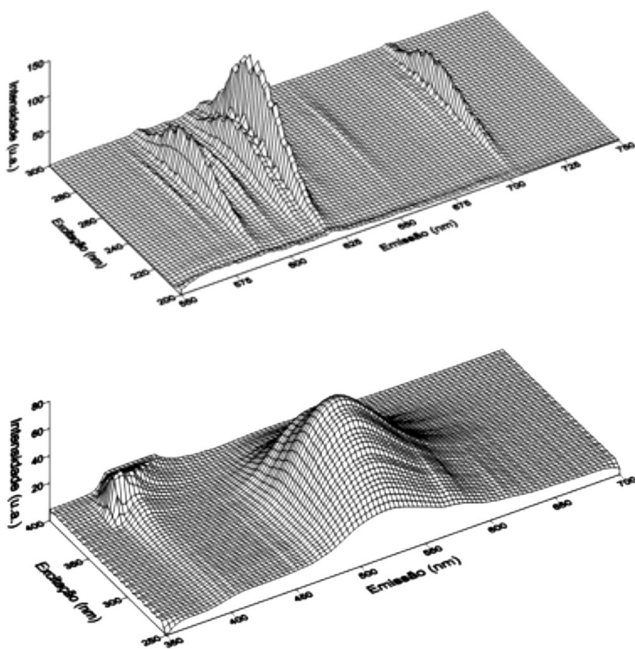


Figura 7: Espectros de emissão de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ em três dimensões antes (a) e após (b) a sinterização a laser de CO_2 .

[Figure 7: 3D emission spectra of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ before (a) and after (b) CO_2 laser sintering.]

trivalente, para o estado bivalente após a sinterização a laser. O máximo da emissão do Eu^{2+} foi obtido com comprimentos de onda de excitação em torno de 350 nm (3,5 eV). A característica da emissão nessa região é o verde.

Decaimento da luminescência do pigmento após sinterização a laser: na Fig. 8 é apresentada a curva de decaimento de luminescência da amostra de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$

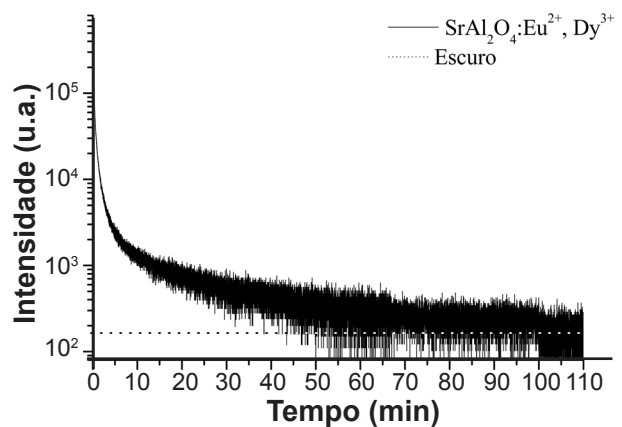


Figura 8: Curva de decaimento de luminescência do $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ preparado pelo método sol-gel proteico.

[Figure 8: Luminescence decay curve for $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ produced via proteic sol-gel method.]

Tabela I - Análise química (% em massa) das fritas adquiridas, realizada por fluorescência de raios X.
 [Table I - Chemical analysis (wt%) of acquired frits, obtained by X-ray fluorescence.]

O	Si	Al	Ca	Zn	K	Na	Mg	Ba	Fe	Zr	Pb	Sr	Ti	Rb
43,91	27,84	6,19	7,55	7,46	4,23	1,53	0,36	0,46	0,11	0,11	0,12	<0,10	<0,10	<0,10

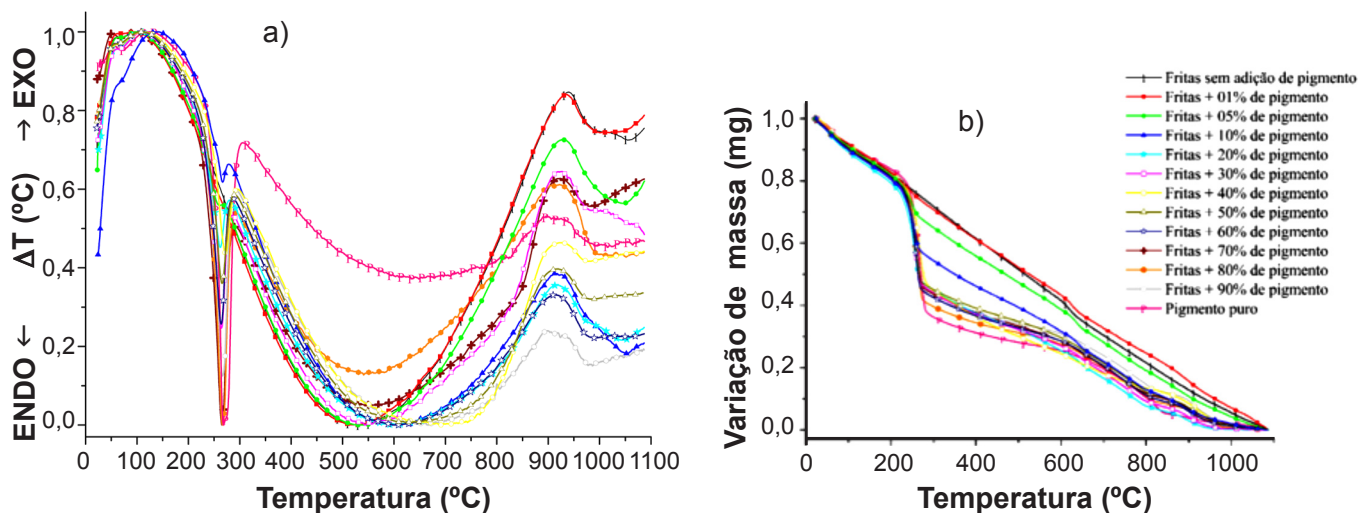


Figura 9: Curvas de DTA (a) e TG (b) da frita, do pigmento de aluminato de estrôncio e de misturas entre ambos em diferentes razões em massa.

[Figure 9: DTA (a) and TG (b) curves of frit, strontium aluminate pigment and mixtures of both in different mass ratios.]

após a sinterização a laser. A linha tracejada no gráfico indica a contagem de fundo média obtida antes de iniciar a excitação da amostra. Notou-se que a luminescência do material cessou totalmente cerca de 100 min depois de retirada a excitação. O rápido decaimento inicial se deveu principalmente à emissão dos íons de Eu^{2+} , já que a transição é permitida pelas regras de seleção espectroscópicas. O prolongamento da emissão, que pode ser visto por meio da curva, se deu devido ao armadilhamento de elétrons e buracos nos novos níveis de energia criados com a introdução dos íons de Dy^{3+} responsáveis pelo aumento do número de armadilhas e pela profundidade das armadilhas [25].

Fluorescência de raios X: na Tabela I é possível visualizar o resultado da análise química das fritas por fluorescência de raios X. O resultado indicou quantidades expressivas de silício, alumínio, cálcio, zinco e potássio, e quantidades menores de outros elementos. Estas concentrações estão de acordo com os resultados de análise química de fritas disponíveis na literatura [24-26]. A quantidade relativa de seus óxidos varia de frita para fritas a depender do que se deseja na indústria, sendo que a introdução de um óxido ou retirada de outro implica em variação do ponto de fusão, diferentes temperaturas de transição vítrea (T_g) e, conseqüentemente, curvas de análise térmica diversas. A análise química permitiu afirmar que a introdução do pigmento de aluminato de estrôncio $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ nesse tipo de fritas não deve causar muitas alterações no comportamento térmico desta mistura, já que o pigmento é um óxido e os principais metais que o constituem já estão presentes em concentrações razoáveis na própria fritas.

DTA/TG de fritas e pigmento: as curvas de DTA e TG da

frita, do pigmento final e da mistura entre fritas e pigmento em várias razões em massa são apresentadas nas Figs. 9a e 9b, respectivamente. Foi possível perceber que não ocorreram novas reações químicas com a adição do pigmento à fritas, assim como não foram observadas diferenças significativas na perda de massa. Os eventos térmicos que apareceram nas curvas de DTA foram aproximadamente nas mesmas regiões de temperatura, variando apenas de intensidade, dependendo da concentração do pigmento em relação à fritas. Estes resultados indicaram que a adição do pigmento à fritas se comporta como uma mistura física e as reações que ocorrem durante o aquecimento se processam quase que da mesma forma com ou sem a adição do pigmento.

CONCLUSÕES

O método alternativo sol-gel proteico foi eficiente na produção de $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, uma vez que a estequiometria desejada foi obtida, embora com uma pequena concentração de fase indesejada de $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ e uma concentração razoável da fase hexagonal do SrAl_2O_4 antes da sinterização a laser. A sinterização a laser de CO_2 mostrou-se uma etapa eficiente, eliminando tanto a fase hexagonal quanto a fase $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$, além de atuar na redução do európio do estado trivalente para o divalente e ocasionar boa densificação de pastilhas prensadas previamente. A amostra antes da sinterização apresentou linhas de emissão luminescente características do Eu^{3+} , com emissão mais intensa quando excitada em 265 nm, e após o tratamento a laser apresentou bandas de emissão características do Eu^{2+} , com máxima emissão quando a amostra foi excitada

em 350 nm. A rota alternativa possibilitou a cristalização do SrAl₂O₄ em aproximadamente 1060 °C, o que é uma vantagem do método, já que emprega menores temperaturas de síntese quando comparado à síntese de estado sólido, que emprega temperaturas de até 1600 °C. Foi possível constatar a formação de material nanométrico, com evidente presença de partículas maiores e aglomerados de partículas. A amostra sinterizada apresentou tempo de decaimento da luminescência de aproximadamente 100 min após ser excitada. Verificou-se, por fim, que houve uma boa compatibilidade do pigmento com a frita, indicando o potencial do mesmo ser aplicado em placas cerâmicas utilizadas para revestimento de fachadas e pavimentos.

REFERÊNCIAS

- [1] T. Matsuzawa, J. Electrochem. Soc. **143**, 8 (1996) 2670.
- [2] J. Wang, Q. Su, S. Wang, J. Phys. Chem. Solids. **66** (2005) 1171.
- [3] S.-D. Han, K.C. Singh, T.-Y. Cho, H.-S. Lee, D. Jakhar, J.P. Hulme, C.-H. Han, J.-D. Kim, I.-S. Chun, J. Gwak, J. Lumin. **128**, 3 (2008) 301.
- [4] M. Kowatari, D. Koyama, Y. Satoh, K. Iinuma, S. Uchida, J. Nucl. Sci. Technol. **39**, 12 (2002) 1251.
- [5] T. Ishigaki, H. Mizushina, K. Uematsu, N. Matsushita, M. Yoshimura, K. Toda, M. Sato, Mater. Sci. Eng. B **173**, (2010) 109.
- [6] F. Clabau, X. Rocquefelte, S. Jobic, P. Deniard, M.-H. Whangbo, A. Garcia, T. Le Mercier, Chem. Mater. **17**, 15 (2005) 3904.
- [7] Y. Karabulut, A. Canimoglu, Z. Kotan, O. Akyuz, E. Ekdal, J. Alloys Comp. **583** (2014) 91.
- [8] C.-H. Lu, S.-Y. Chen, C.-H. Hsu, Mater. Sci. Eng. B **140**, 3 (2007) 218.
- [9] L. Xiao, Q. Xiao, and Y. Liu, J. Rare Earths **29**, 1 (2011) 39.
- [10] A.K. Choubey, N. Brahme, D.P. Bisen, Phys. Procedia **29** (2012) 104.
- [11] C. Zollfrank, S. Gruber, M. Batentschuk, A. Osvet, F. Goetz-Neunhoeffler, S. Dittrich, J. Grabow, H.-D. Kurland, F.A. Müller, Acta Mater. **61**, 19 (2013) 7133.
- [12] K. Van den Eeckhout, P.F. Smet, D. Poelman, Materials **3**, 4 (2010) 2536.
- [13] M.A. Macedo, J.M. Sasaki, “Processo de fabricação de pós nanoparticulados”, Patente No. INPI 0203876-5 (1998).
- [14] B.F. dos Santos, M.V. dos Santos Rezende, P.J.R. Montes, R.M. Araujo, M.A.C. dos Santos, M.E.G. Valerio, J. Lumin. **132**, 4 (2012) 1015.
- [15] H.R.B.R. Lima, D.S. Nascimento, G.F.C. Bispo, V.C. Teixeira, M.E.G. Valério, S.O. Souza, Radiat. Phys. Chem. **104** (2014) 93.
- [16] V.C. Teixeira, P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, Opt. Mater. **36** (2014) 1580.
- [17] P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, G. de M. Azevedo, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **266** (2008) 2923.
- [18] R. Aroz, V. Lennikov, R. Cases, M.L. Sanjuán, G.F. de la Fuente, E. Muñoz, J. Eur. Ceram. Soc. **32**, 16 (2012) 4363.
- [19] P. Escribano, M. Marchal, M.L. Sanjuán, P. Alonso-Gutiérrez, B. Julián, E. Cordoncillo, J. Solid State Chem. **178**, 6 (2005) 1978.
- [20] J. Lim, S.P. Yeap, H.X. Che, S.C. Low, Nanoscale Res. Lett. **8**, 1 (2013) 381.
- [21] F. Babick, S. Gropp, U. Kätzel, M. Vorbau, Powder Technol. **217** (2012) 39.
- [22] P.J.R. Montes, M.E.G. Valerio, J. Lumin. **130**, 8 (2010) 1525.
- [23] K. Binnemans, Coord. Chem. Rev. **295** (2015) 1.
- [24] H. Terraschke, M. Suta, M. Adlung, S. Mammadova, N. Musayeva, R. Jabbarov, M. Nazarov, C. Wickleder, J. Spectrosc. **2015** (2015) 1.
- [25] Z. Qiu, Y. Zhou, M. Lü, A. Zhang, Q. Ma, Acta Mater. **55**, 8 (2007) 2615.
- [26] S.F. Santos, M.C. Andrade, S.C.A. França, T. Ogasawara, Cerâmica **56**, 337 (2010) 9.
- (Rec. 18/01/2016, Rev. 18/04/2016, 06/06/2016, Ac. 02/07/2016)