

## SÍNTESE E ESTUDO DE ORTOSSILICATOS DE ZINCO LUMINESCENTES COM APLICAÇÃO DA TÉCNICA SOL-GEL

Heitor Fernando Nunes de Oliveira, Rafael Bergamo Trinca e Yoshitaka Gushikem\*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas – SP, Brasil

Recebido em 25/8/08; aceito em 20/1/09; publicado na web em 11/5/09

SYNTHESIS AND STUDY OF ZINC ORTHOSILICATES LUMINOPHORES BY THE SOL-GEL TECHNIQUE. Usually, the concepts of the Sol-Gel technique are not applied in experimental chemistry courses. This work presents a feasible experiment for chemistry instruction, which involves the synthesis of luminescent materials –  $Zn_2SiO_4$ , with and without  $Mn^{2+}$  as a dopant – by the Sol-Gel technique. The obtained materials were analyzed by scanning electron microscopy, X-Ray diffraction, IR spectroscopy and luminescence measures by UV-vis spectroscopy. The results allow the students to confirm the luminescent properties of the zinc orthosilicate luminophores as well as the structural features expected from literature data.

Keywords: zinc orthosilicates; luminophores; sol-gel.

### INTRODUÇÃO

O emprego da técnica de reação sol-gel em cursos de graduação apresenta grandes vantagens ao aluno. Uma delas é o ganho pessoal ao se familiarizar com uma técnica cada vez mais empregada na indústria, em aplicações tais como produção de filmes finos de óxidos metálicos para o desenvolvimento de componentes eletrônicos,<sup>1</sup> materiais cerâmicos constituídos de silicatos dopados com terras raras (como o Európio III), na obtenção de materiais luminescentes,<sup>2-5</sup> aplicados na fabricação de lâmpadas e dispositivos ópticos como laser e sensores, na síntese de cerâmicas biocompatíveis ativas na reconstrução do tecido ósseo,<sup>6</sup> desenvolvimento de vidros e cerâmicas com porosidades controladas para sistemas permeáveis,<sup>7</sup> preparação de sílica gel modificada para complexação com íons metálicos, o que viabiliza seu uso no tratamento de água, colunas cromatográficas de troca iônica, e preparo de catalisadores sólidos,<sup>8</sup> que vêm sendo utilizados no ramo da *Química Verde*.<sup>9</sup> Outra vantagem é a vasta gama de conceitos abordados que vão desde ativação e catálise até reações em meio coloidal.

Ortosilicatos de zinco fosforescentes podem ser sintetizados pela técnica sol-gel e são, portanto, uma excelente opção para emprego em cursos práticos de graduação na área de inorgânica. O experimento completo pode ser dimensionado para 8 h de laboratório, incluindo caracterização, e pode ser facilmente dividido em etapas de aproximadamente 2 h.

Materiais fosforescentes ou luminescentes são amplamente utilizados na obtenção de luz visível, principalmente no campo de lâmpadas fluorescentes.<sup>10</sup> Existem dois tipos de lâmpadas fluorescentes com capacidade de gerar luz branca: lâmpadas de alta e de baixa pressão de vapor de mercúrio.<sup>11</sup> Ambas necessitam de materiais fosforescentes que absorvam radiação UV e emitam uma cor apropriada resultando em uma emissão branca.<sup>10</sup> Entre as mais diversas estruturas para materiais luminescentes, especialmente para o uso em lâmpadas, compostos de silicatos têm sido extensivamente estudados devido a sua estabilidade, transparência à luz visível e preparação relativamente fácil.<sup>11</sup> Como exemplo, os ortosilicatos de zinco (willemite,  $Zn_2SiO_4$ ) dopados com  $Mn^{2+}$  são comercialmente utilizados como fosforescentes verdes, os quais têm sido estudados por várias técnicas experimentais desde a década de 30.<sup>12</sup>

O método de síntese mais amplamente utilizado na obtenção destes materiais é a reação no estado sólido, o qual exige grande quantidade de energia e tempo.<sup>10</sup> A utilização da técnica sol-gel em substituição às reações de estado sólido começou a ser avaliada nos últimos anos,<sup>13-15</sup> apresentando inúmeras vantagens: alta cristalinidade, partículas de pequeno tamanho, homogeneidade da matriz e agentes ativadores, alta e eficiente luminosidade e ausência de fases não luminosas.<sup>13</sup> Estas particularidades do método serão discutidas neste trabalho.

Em um processo sol-gel, onde sol é a denominação para uma suspensão coloidal de partículas sólidas num líquido, os precursores para a preparação de um sistema coloidal consistem de um metal ou metalóide rodeado por vários ligantes (que não sejam outro átomo de metal ou metalóide). Um colóide é uma suspensão em que a fase dispersa é tão pequena (~1-1000 nm) que forças gravitacionais são desprezíveis e as interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como interações de van der Waals. A inércia da fase dispersa é suficientemente pequena para dominância de um movimento Browniano, onde o consequente caminho randômico das espécies irá conferir colisões entre moléculas no meio em suspensão.<sup>16</sup>

### PARTE EXPERIMENTAL

A fim de executar essa prática durante uma disciplina do curso de graduação, podemos dispor as etapas experimentais da seguinte forma: pré-hidrólise (90 min), reação sol-gel (30 min), pré-tratamento térmico (120 min), tratamento térmico final (120 min). É importante lembrar que ao considerar o tratamento térmico é necessário se considerar o tempo de aquecimento e resfriamento das mufas. A caracterização do produto pode ser feita de várias formas, sendo que a mais rápida e visual é a exposição do produto à luz UV de 254 nm, que faz com que o produto fosforesça radiação verde (~520 nm).

#### Processo sol-gel

Primeiramente, prepararam-se simultaneamente dois sistemas e adicionaram-se 9,0 mL de TEOS (tetraetoxi-ortosilicato) 95% (38,3 mmol<sub>Si</sub>, Merck), 7,5 mL de EtOH P.A., 6,0 mL de água destilada e 18,0 µL de HCl em um balão de 250 mL com duas bocas e fundo redondo. O pH resultante deverá estar em torno de 2. O sistema foi aquecido em banho-maria e mantido sob refluxo a 60 °C e com agitação magnética por 1,5 h.

\*e-mail: gushikem@iqm.unicamp.br

Após a pré-hidrólise do TEOS ter se completado, num primeiro sistema adicionaram-se 13,75 g de  $\text{Ac}_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (75,0  $\text{mmol}_{\text{Zn}}$ , Synth) e no outro, 14,82 g de  $\text{Ac}_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (67,5  $\text{mmol}_{\text{Zn}}$ , Synth) e 1,84 g de  $\text{Ac}_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (7,5  $\text{mmol}_{\text{Mn}}$ , Vetec). Houve imediata formação de um gel, o qual foi diluído com 50 mL de EtOH P.A. e 75,0  $\mu\text{L}$  de HCl concentrado, de forma a manter uma elevada acidez ( $\text{pH}=1,8$ ). O refluxo foi mantido por mais 30 min.

### Tratamento térmico

As soluções resultantes foram colocadas em cadinho de alumina e levadas à mufla a 600 °C para evaporação de voláteis por cerca de 2 h e, finalmente, o material foi levado a um forno próprio para temperaturas elevadas onde foi tratado a 1140 °C por 2 h. O material resultante foi triturado para caracterização.

### Caracterização

A caracterização por MeV foi realizada num espectrômetro JEOL JSN 6360-LV (20 kV). Os difratogramas de DRX foram obtidos num Shimadzu modelo XRD – 6000 ( $\Delta 2\theta = 5\text{-}70^\circ$ , incrementos de 0,2°, tempo de integração = 3 s, radiação  $\text{Cu K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ). Espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Bolmen Hartmann & Braum, modelo MB 100 (pastilha de KBr a 1%, 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Os espectros de excitação e emissão UV-Vis foram obtidos no equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Fenda emissão/excitação 5 nm,  $\lambda_{\text{excit}} 254$ ,  $\lambda_{\text{emiss}} 525$  nm, incremento 2 nm).

Para experimentos de graduação sugerimos a caracterização por difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho. O caráter luminescente dos materiais pode ser facilmente verificado em lâmpadas com emissão em 254 nm, comuns em laboratórios de ensino.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Aspectos sintéticos do método sol-gel

Alcóxidos, tais como TEOS e TMOS, são precursores amplamente utilizados na obtenção de silicatos, em detrimento ao  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , visto que suas cadeias de hidrocarboneto irão atuar de forma a impedir estericamente a condensação dos óxidos de silício, a qual torna o material menos ativo.<sup>16</sup>

O método tradicional de obtenção destes materiais é descrito pela Equação 1.



Quando o etanol utilizado nesta síntese contém água residual, esta água mais o HCl, que é produto da síntese, promovem hidrólise parcial e condensação dos tetra-alcoxissilanos, resultando em estruturas oligoméricas com perda de atividade deste material. Para reverter este problema realiza-se a pré-hidrólise do reagente precursor.<sup>16</sup>

Esta etapa depende essencialmente do pH (catálise ácida ou básica), mas a escolha de um solvente adequado também terá grande influência sobre o resultado do procedimento.

Em valores de pH abaixo de 2 tanto a hidrólise como a condensação ocorrem através de um mecanismo bimolecular do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  envolvendo o grupo alcoxi. Nestas condições, a taxa de hidrólise é muito superior à taxa de condensação e com isto esperamos que a hidrólise seja completa.<sup>16</sup>

Em pH's altos também temos um mecanismo do tipo  $\text{S}_{\text{N}}2$  para os processos acima citados, diferindo pelo fato das espécies envolvidas serem  $\text{OH}^-$  e  $\text{SiO}^-$  e não um grupo alcoxi. A presença destas espécies nucleofílicas irá conduzir a reações de redistribuição, levando à for-

mação de estruturas oligoméricas esféricas. Ambas as faixas de pH favorecem a dissolução dos alcoxiloxanos.

Para situações intermediárias, pH's entre 3-8, tanto a dissolução quanto a condensação do material serão desfavorecidas e a hidrólise tenderá a um mínimo.<sup>16</sup>

Os solventes utilizados em processos sol-gel de silicatos são essencialmente polares e próticos. A polaridade do solvente atuará de forma eficiente na solvatação dos silicatos e possibilitará um ataque nucleofílico ao Si, enquanto que o fato de serem próticos irá favorecer a saída do grupo abandonador no mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  da hidrólise de ligações  $\text{Si-O-Si}$ .<sup>16</sup>

A consideração destes aspectos para elaboração do procedimento experimental e, principalmente, a realização da pré-hidrólise garantiu o sucesso na obtenção dos materiais desejados, conforme será demonstrado posteriormente.

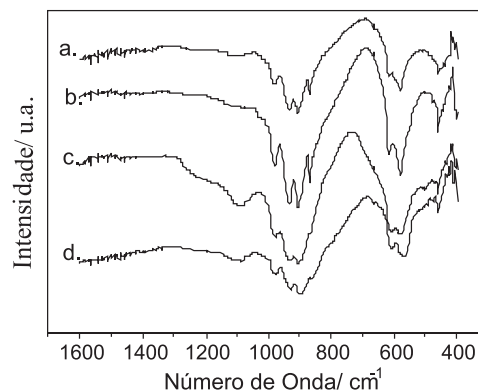
### Estrutura

Ortossilicatos de zinco (fórmula empírica  $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ ) são minerais conhecidos como Willemite. Possuem sistema cristalino romboédrico e pertencem ao grupo espacial R3; a designação de grupo espacial leva em consideração as simetrias translacionais e de grupo pontual (oriundo da simetria pontual) do arranjo cristalino (são 230 grupos espaciais no total). Além disso, apresenta os planos de clivagem [0,0,1] e [1,1,2], coloração branca, verde, amarela, marrom avermelhado ou preta, são fluorescentes ao UV próximo ao verde.<sup>12</sup>

Os planos de clivagem, apresentados em termos dos índices de Miller, fornecem a orientação espacial no qual o grupo cristalino pode ser clivado; esses planos cristalográficos são também responsáveis pela difração de raios-X que, inclusive, é empregada como técnica de caracterização neste trabalho. A origem de tais planos cristalinos pode ser simplificada, ainda que de forma ilustrativa, como planos existentes na estrutura cristalina nos quais se observa a existência de um arranjo ordenado de átomos.

Os tetraedros de silício e oxigênio são os denominados ortossilicatos ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) e todos os átomos estão ligados covalentemente. O zinco está associado ao oxigênio nos tetraedros através de interações do tipo iônicas entre o  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Desta forma, as distâncias entre Si e O serão menores do que distâncias entre o O e Zn.<sup>10</sup> Desta forma, a formação da espécie [ $\text{SiO}_4$ ] pode ser confirmada por espectroscopia no infravermelho.

Ortossilicatos são caracterizados por estiramentos em 977, 934, 901, 865, 610 e 578  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>10</sup> Como vemos na Figura 1, todos os materiais submetidos ao tratamento térmico apresentam estruturas de ortossilicatos. A Tabela 1 mostra os estiramentos esperados para o  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  e os valores obtidos nos produtos.



**Figura 1.** Infravermelhos (a)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  antes do tratamento térmico, (b)  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  após tratamento térmico a 1140 °C por 2 h, (c)  $\text{Zn}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{SiO}_4$  antes do tratamento térmico e (d)  $\text{Zn}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}\text{SiO}_4$  após tratamento térmico a 1140 °C por 2 h

**Tabela 1.** Atribuição dos espectros de infravermelho da Willemite *syn* com e sem dopagem por manganês, antes e após tratamento térmico a 1140 °C por 2 h

	Modos SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>			
	A <sub>1</sub> v	F <sub>2</sub> v	F <sub>2</sub> δ	E δ
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ref. 1	--	977, 934, 901, 865	610, 578	460
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	--	978, 931, 906, 870	613, 579	459
Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	--	978, 933, 906, 870	615, 577	459
Zn <sub>1,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>a</sup>	--	976, 930, 904, 870	607, 577	459
Zn <sub>1,8</sub> Mn <sub>0,2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	--	976, 930, 901, 864	607, 567	459

\* v, estiramento/stretching; δ, deformação/bending; <sup>a</sup>antes do tratamento térmico.

<sup>b</sup>após tratamento térmico.

A caracterização por DRX mostrou que os materiais obtidos correspondem à estrutura cristalina do mineral Willemite tipo *syn* (Figura 2), um ortossilicato de zinco com fórmula química Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Este mineral possui sistema romboédrico e pertence ao grupo espacial R3. Sua cela unitária, a estrutura básica de repetição do cristal, é definida pelas dimensões a: 13,94, c: 9,309, densidade (Dm): 4,000, densidade (Dx): 4,250 e Z: 18.<sup>17</sup>

De acordo com a literatura,<sup>13,17</sup> vemos nos difratogramas da Figura 2 que somente após o tratamento térmico os materiais adotaram a forma cristalina de Willemite. Verificou-se que após este procedimento ocorre intensificação e melhor definição dos picos de difração, assim como o desaparecimento de um pico em 2θ em torno de 37°, o qual não pertence ao difratograma do cristal Willemite (Figura 2).

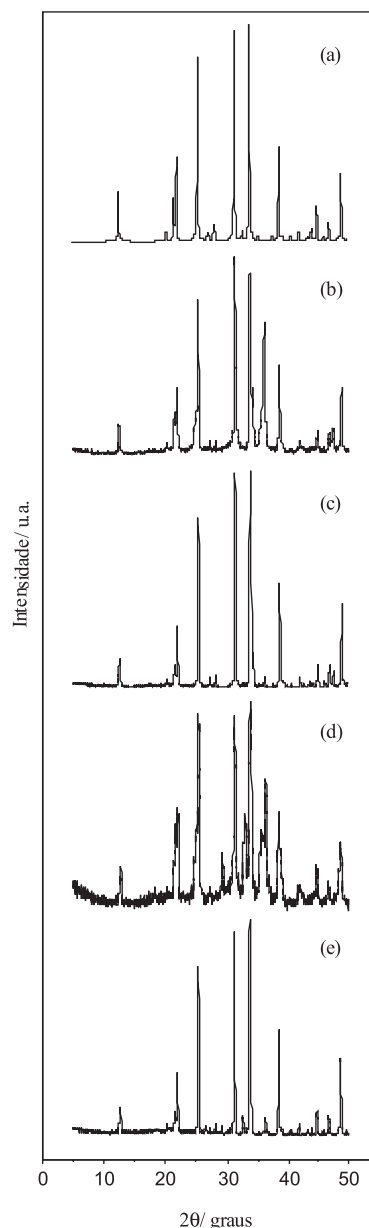
Constatou-se que o material dopado com Mn<sup>2+</sup> manteve a estrutura cristalina de Willemite *syn*, o que é facilmente justificável pela semelhança química entre este cátion metálico e o Zn<sup>2+</sup>. Dopagens por manganês acima de 10% devem ser evitadas, pois o excedente pode facilmente levar à formação de Mn<sup>4+</sup>, que é a forma oxidada mais estável para o manganês, de forma a alterar a estrutura cristalina esperada para o material, inserindo-se nos interstícios da rede cristalina.<sup>12</sup>

Estudos por DRX em Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> sintetizado por método sol-gel e reação de estado sólido foram utilizados, comparando-se intensidade e resolução de picos, para demonstrar maior grau de cristalinidade no produto de síntese do primeiro método.<sup>13</sup>

**Tabela 2.** Atribuição dos espectros de DRX da Willemite *syn* com e sem dopagem por manganês, após tratamento térmico a 1140 °C por 2 h

Referência <sup>8</sup>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>		Zn <sub>0,9</sub> Mn <sub>0,1</sub> SiO <sub>4</sub>			
	2θ/ graus	I	2θ/ graus	I	2θ/ graus	I
	12,68	22,8	12,70	13,1	12,60	14,2
	22,08	38,6	22,10	28,3	21,94	30,1
	25,54	84,7	25,58	78,5	25,38	78,7
	31,56	97,0	31,56	98,8	31,24	95,1
	34,02	100,0	34,04	100,0	33,78	100,0
	38,84	43,4	38,86	48,7	38,52	49,6
	48,96	31,4	48,98	39,2	48,52	37,1

I: intensidade relativa do pico



**Figura 2.** Difratogramas de raios-X: (a) Willemite *syn*<sup>8</sup>, (b) Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> antes do tratamento térmico, (c) Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> após tratamento térmico a 1140 °C por 2 h, (d) Zn<sub>1,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>SiO<sub>4</sub> antes do tratamento térmico e (e) Zn<sub>1,8</sub>Mn<sub>0,2</sub>SiO<sub>4</sub> após tratamento térmico a 1140 °C por 2 h

As atribuições dos sinais de maior intensidade dos difratogramas para a Willemite *syn* com e sem dopagem após tratamento térmico, apresentados na Figura 2, são relacionados na Tabela 2.

As imagens da Figura 3 nos mostram que os materiais obtidos são bastante particulados, com uma distribuição bastante homogênea destas partículas de formas arredondadas. Estas formas podem ser reflexo dos tetraedros de silício-oxigênio-metal divalente.

### Luminescência

Willemite com emissão verde é um material fosforescente utilizado em tecnologia de lâmpadas, que é obtido através de dopagem com Mn<sup>2+</sup>. Estes materiais emitem em 525 nm (2,36 eV) com picos de excitação em 2,54 e 4,88 eV (488 e 254 nm). Esta emissão tem sido atribuída à transição com mudança de spin <sup>4</sup>T<sub>1</sub> → <sup>6</sup>A<sub>1</sub>, assumindo

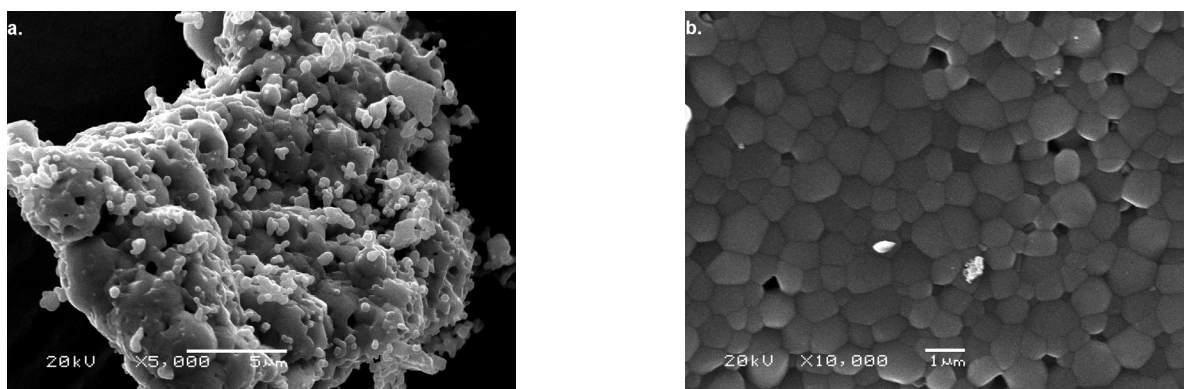


Figura 3. Micrografias: (a)  $Zn_2SiO_4$  e (b)  $Zn_{0.9}Mn_{0.1}SiO_4$ , após tratamento térmico a  $1140\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h

que os tetraedros ao redor do  $Mn^{2+}$  são ideais. O tempo de meia vida desta excitação é de 10 ms, tipicamente de transições proibidas. É fato que existem intensos picos de absorção entre 300 e 500 nm.<sup>12</sup> Os espectros da Figura 4 mostram que o material contendo apenas zinco (linha contínua) emite na faixa do verde-azul e o material dopado com zinco e manganês (linha descontínua) emite na faixa do verde-amarelo.

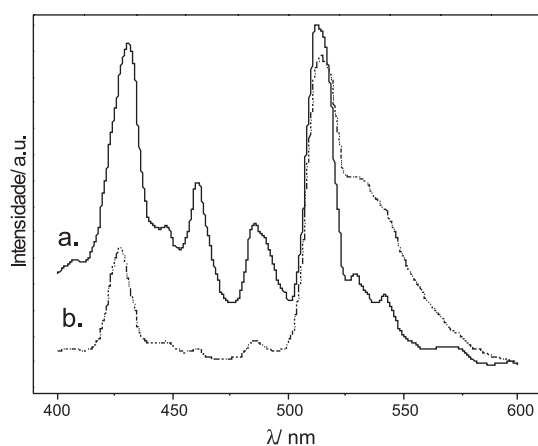


Figura 4. Espectros de emissão para (a)  $Zn_2SiO_4$  e (b)  $Zn_{0.9}Mn_{0.1}SiO_4$  com excitação em 254 nm, após tratamento térmico a  $1140\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h

## CONCLUSÃO

O método para a síntese dos ortossilicatos de zinco e manganês via reação sol-gel pode ser facilmente executado por alunos de graduação que já tenham passado por aulas laboratoriais básicas. Além disso, não se faz uso de vidraria ou equipamentos de difícil acesso, com exceção talvez de uma mufla capaz de atingir altas temperaturas (acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que não constitui um impedimento à realização da síntese.

A caracterização dos produtos finais pode ser realizada de várias formas, como espectroscopia no infravermelho, DR-X, microscopia e fluorescência, entretanto, a difração de raios X é a mais versátil, per-

mitindo que verifiquemos não só o sucesso das sínteses e da dopagem por manganês com obtenção de produtos cristalinos, mas também que a dopagem não altera a estrutura do material (substituição isomórfica).

No decorrer do experimento conceitos de química inorgânica e reatividade (preparação do TEOS etc) são abordados. Outro ponto positivo é a possibilidade de contato com a técnica sol-gel, uma ferramenta cada vez mais utilizada em aplicações acadêmicas e industriais que, muitas vezes, não é abordada em cursos de graduação. Esses pontos constituem ganhos importantes na formação dos alunos.

## REFERÊNCIAS

- Zoppi, R. A.; Morteau, N. H. R.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 727.
- Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Nassor, E. C. O.; Cestari A.; Ciuffi, K. J.; Calefi, P. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1567.
- Nassar, E. J.; Ávila, L. R.; Pereira, P. F. S.; de Lima, O. J.; Rocha, L. A.; Mello, C.; Ciuffi, K. J.; Carlos, L. D.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 238.
- Costa, V. C.; Vasconcelos, W. L.; Bray, K. L.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 374.
- Niyama, E.; Alencar, A. C.; Vila, L. D.; Stucchi, E. B.; Davolos, M. R.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 183.
- Andrade, A. L.; Domingues, R. Z.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 100.
- Vasconcelos, W. L.; *Quim. Nova* **1998**, *21*, 514.
- Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 544.
- Prado, A. G. S.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 738.
- Pires, A. M.; Davolos, M. R.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 21.
- Welker, T.; *J. Lumin.* **1991**, *48-49*, 49.
- Mishra, K. C.; Johnson, K. H.; DeBoer, B. G.; Berkowitz, J. K.; Olsen, J.; Dale, E. A.; *J. Lumin.* **1991**, *47*, 197.
- Khristov, T. I.; Popovich, N. V.; Galaktinov, S. S.; Soshchin, N. P.; *Inorg. Mater.* **1996**, *32*, 89.
- Golovikin, A. G.; Grekov, F. F.; Chernovets, B. V.; *Inorg. Synth. Ind. Inorg. Chem.* **2004**, *77*, 1593.
- Popovich, N. V.; Khristov, T. I.; Galaktinov, S. S.; *Glass Ceram.* **1994**, *50*, 392.
- Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
- ICDD - The International Center for Diffraction Data (PDF Number 8-492).