

## Síntese do $Zn_2SiO_4$ dopado com Mn(II) pelo Método da Precipitação

Flávio M. Vichi\* (PQ)<sup>1</sup>, Jones L. Soares (PG)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química da Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748 – Butantã – São Paulo – SP

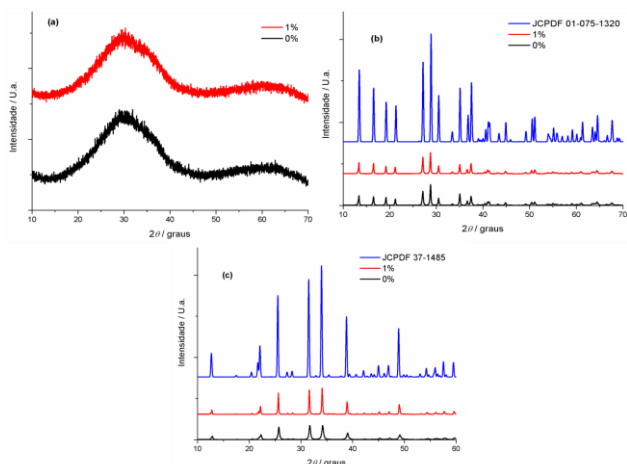
[jones@iq.usp.br](mailto:jones@iq.usp.br)

Palavras Chave: reações de precipitação, silicato de zinco, luminescência.

### Introdução

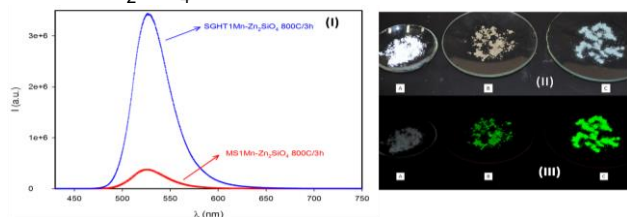
O silicato de zinco  $Zn_2SiO_4$  (willemita) é utilizado principalmente como material luminescente quando dopado com manganês Mn(II). Neste trabalho o silicato foi obtido a partir da precipitação de silicato amorfo pela mistura de TEOS em meio fortemente alcalino (OH<sup>-</sup>/Si = 4/1) e adição de solução 0,5 mol/L de  $Zn(NO_3)_2$ . O precipitado amorfo é tratado hidrotermicamente (pressão autôgena) a 130°C por 18 h e finalmente calcinado a 800°C por 3 horas. A matriz foi dopada por substituição dos íons Zn(II) com 1% em mol de Mn(II).

### Resultados e Discussão



**Figura 1.** Difratomogramas. (a) Silicato precipitado; (b) Hemimorfita; (c) Silicato calcinado a 800°C por 3 horas.

A Fig. 1 mostra que o silicato precipitado é amorfo. Depois da precipitação, o pH da solução resultante é neutro, o que indica que todo OH<sup>-</sup> foi consumido na reação. Ainda de acordo com a Fig.1 após tratamento hidrotérmico observa-se a formação da hemimorfita e após sua calcinação forma-se o silicato  $Zn_2SiO_4$  fase willemita.



**Figura 2.** (I) Espectros de emissão dos silicatos dopados com Mn(II). Em vermelho a curva do silicato obtido por sal fundido. Em azul a curva do silicato obtido por precipitação. (II) Aspecto dos silicatos. (III) Silicatos sob radiação UV.

O espectro de emissão da matriz  $Zn_2SiO_4$  dopada com 1% de Mn(II) na temperatura ambiente é ilustrado na Fig. 3 (I). A amostra de silicato foi excitada com radiação ultravioleta (250,6 nm) e um pico de emissão foi observado em 526,6 nm que corresponde à cor verde. Esse comprimento de onda apresenta um valor muito próximo do reportado na literatura<sup>1,2</sup>. O comprimento de onda emitido corresponde à transição  ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$  e está associada à transferência de carga da banda de condução para a banda de valência. Quando o silicato é excitado, a luz ultravioleta promove a ionização do  $Mn^{2+}$  da banda de valência para a banda de condução ( $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+} + e^-$ ), pois o limiar de ionização para os íons Mn é de ~3,9 eV. A recombinação dos elétrons com os íons  $Mn^{3+}$  da banda de condução para a banda de valência resulta na emissão da luz verde característica<sup>3</sup>.

A Fig. 2 (II) mostra que o silicato dopado por precipitação apresenta uma coloração verde depois de calcinado. Já o silicato obtido por sal fundido apresenta a coloração marrom característica dos íons manganês (III) e (IV). Isso evidencia que por precipitação o íon manganês não sofre oxidação. De acordo com a Fig. 2 (III), observa-se que quando irradiado por UV, o silicato obtido por precipitação apresenta intensidade de emissão uma ordem de grandeza maior em relação ao silicato obtido por sal fundido.

### Conclusões

A maior intensidade de emissão do silicato obtido por precipitação evidencia, junto com os dados de difratometria de raios X uma melhor ordenação da estrutura cristalina em relação ao material obtido pelo método do sal fundido.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o CNPq pela bolsa de doutorado concedida, a FAPESP (2011/19941-4) pelos recursos e o Prof. Sidney J. L. Ribeiro do IQ-Unesp Araraquara pelos espectros de emissão.

<sup>1</sup> Leverenz, H. W.; Seitz, F. *J. Appl. Phys.* **1939**, 479, 479.

<sup>2</sup> Sohn, K-S et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, 20, 1043.

<sup>3</sup> Park, H.D.; Song, K-S; Cho, B. *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 2779.