

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**NANOCERÂMICAS TRANSPARENTES E FUNCIONAIS: SÍN-
TESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE MATERIAIS
TRANSPARENTES BASEADOS EM GRANADA-ÍTRIO-ALU-
MÍNIO E LANTANÍDEOS SIMILARES**

Igor Barbosa da Cruz*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite

***Bolsista CAPES**

São Carlos

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Igor Barbosa da Cruz, realizada em 24/07/2025.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Edson Roberto Leite (UFSCar)

Prof. Dr. Kalil Bernardino (UFSCar)

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli (UNESP)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 88887.904560/2023-00.

Agradeço à UFSCar e ao Programa de Pós-graduação em Química – PPGQ, pelo apoio e dedicação excepcional à formação dos alunos.

Ao meu amado marido, Ivan, dedico o agradecimento mais profundo e sincero. Você é o meu porto seguro e minha maior inspiração ao longo de toda esta jornada. Agradeço por me ajudar a enxergar, com suas perguntas e desafios, que iluminavam minha mente para resolver cada problema que encontrei no caminho. Mais do que tudo, agradeço por cada momento, pelos sorrisos nos dias bons e pelo seu apoio incondicional nos dias ruins, você é a minha companhia mais querida e feliz para celebrar cada vitória. Desde que te conheci, sua presença tem sido meu maior conforto e minha maior alegria. Obrigado por caminhar ao meu lado, hoje e sempre, obrigado por tudo meu amor.

Minha sincera gratidão ao professor Dr. Edson Roberto Leite, cuja confiança e incentivo foram essenciais para dar continuidade e aprofundar esse projeto. Sua orientação atenta e seus questionamentos pertinentes não só guiaram esta pesquisa, mas também fortaleceram significativamente minha formação ao me fazer revisitar conhecimentos fundamentais.

Agradeço imensamente a todos os membros do Grupo de Processamento de Nanocerâmicas pela troca de conhecimentos, pelo ambiente colaborativo e pelo incentivo constante que foram essenciais para o meu desenvolvimento acadêmico e para a evolução desse trabalho.

Estendo minha gratidão à equipe de microscopia de varredura e transmissão, cuja expertise e suporte técnico foram cruciais para a obtenção e análise das imagens que fundamentam essa pesquisa. Um agradecimento especial também à equipe de engenharia de fornos da DAT, pela assistência e pela disponibilidade na utilização dos equipamentos, que foram vitais para a preparação das amostras.

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Sete sistemas cristalinos e as relações entre os eixos e ângulos, retirado da referência ⁵	5
TABELA 5.1: Resultados obtidos das análises de DRX por refinamento Rietveld.....	45
TABELA 5.2: Tabela com as análises para determinar a concentração real das soluções estoques.	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: As 14 redes de Bravais. Descrição: P (primitiva), I (corpo centrado), F (faces centradas), C (com um ponto reticular em duas faces opostas) e R (romboédrico), retirado da referência ⁴	6
FIGURA 3.2: Planos cristalinos com seus índices de Miller, retirado da referência ⁵	7
FIGURA 3.3: Difração de raios-X por planos de átomos, retirado da referência ³	8
FIGURA 3.4: Diagrama representando o esquema de um difratômetro de raios-X, onde T é a fonte de raios-X; S é a amostra; C é o detector; e O é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector, retirado da referência ³	9
FIGURA 3.5: Difratograma para uma amostra pulverizada de chumbo, retirado da referência ³	10
FIGURA 3.6: A esquerda o processo de espalhamento elástico, e à direita, o espalhamento inelástico, adaptado da referência ⁷	11
FIGURA 3.7: Representação esquemática dos sinais gerados pela interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida, adaptado da referência ⁸	12
FIGURA 3.8: Diagrama ilustrando os fenômenos resultantes da interação do feixe de elétrons com a matéria, adaptado da referência ¹⁰	13
FIGURA 3.9: Esquema geral de um equipamento de análise termogravimétrica, retirado da referência ¹⁵	16
FIGURA 3.10: Esquema geral de um equipamento de DSC e seus dois modos, retirado da referência ¹⁵	18

FIGURA 3.11: Esquema do espalhamento de luz enquanto atravessa uma cerâmica policristalina isotrópica, adaptado da referência ¹⁷	20
FIGURA 3.12: Processos reacionais para a formação de YAG via SSR, adaptado da referência ¹⁷	23
FIGURA 3.13: Esquema de conversão cintiladora de um fóton de alta energia, adaptado da referência ³⁰	28
FIGURA 4.1: Esquema geral de síntese do YAG pelo procedimento adaptado de ²	33
FIGURA 5.1: Gráfico de TGA/DSC da amostra de precursor produzido pelo método da coprecipitação.	36
FIGURA 5.2: Difratoograma de raios X do pó calcinado a 1100°C por 3 horas.....	38
FIGURA 5.3: Difratoograma de raios-X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C.	39
FIGURA 5.4: Imagem de BSE obtida por SEM utilizando o detector vCD, da pastilha de YAG produzida com o pó calcinado a 1100°C por 3 horas.	40
FIGURA 5.5: Imagem de BSE obtida por SEM, da pastilha de YAG com a análise de EDS e seus gráficos mostrando a proporção dos elementos detectados.	41
FIGURA 5.6: Análise de STEM-HAADF e EDS do pó calcinado de YAG. (a) Região de baixo Z identificado por HAADF; (b-d) alta magnificação e mapeamento por EDS revelando regiões ricas em alumínio, confirmando a presença de alumina amorfa não detectada por DRX.	43
FIGURA 5.7: Gráfico do LOD da fase de alumina por análise de DRX.	46

FIGURA 5.8: Difratoograma de raios x na região de interesse das amostras de YAG com adição de alumina.....	47
FIGURA 5.9: Difratoogramas de raios x do pó de YAG calcinado nas temperaturas de 400 °C a 900 °C.	48
FIGURA 5.10: Difratoogramas de raios x do pó de YAG calcinado nas temperaturas de 825 °C a 900 °C.	49
FIGURA 5.11: Difratoogramas de raios x do pó de YAG calcinado nas temperaturas de 900 °C a 1500 °C.	50
FIGURA 5.12: Imagens de MET e SAED dos pós de YAG calcinados a 900 °C e 1100 °C.....	51
FIGURA 5.13: Padrões de difração de elétrons comparando os pós de YAG calcinados a 900 °C e 1100 °C.	52
FIGURA 5.14: Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C, concentração pela gravimetria.	56
FIGURA 5.15: Imagem de BSE da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, concentração pela gravimetria.....	57
FIGURA 5.16: Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C, concentração pelo ICP.	58
FIGURA 5.17: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, concentração pelo ICP.	59
FIGURA 5.18: Espectro de FT-IR dos precursores de YAG obtidos com diferentes solventes. a: mistura etanol-água (R=0,8); b: água destilada, retirado da referência ³¹	61
FIGURA 5.19: Imagem de BSE da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, concentração pelo ICP e adição de álcool. ...	62

- FIGURA 5.20: Imagens de BSE das pastilhas de YAG. A: redução de 0,13 mmol Al^{3+} ; B: redução de 0,26 mmol Al^{3+} ; C: redução de 0,39 mmol Al^{3+} 64
- FIGURA 5.21: Imagens de BSE das pastilhas de YAG. A: redução de 0,13 mmol Al^{3+} ; B: redução de 0,13 mmol Al^{3+} e aumento de 0,18 mmol Y^{3+} ; C1/C2: redução de 0,13 mmol Al^{3+} e aumento de 0,36 mmol Y^{3+} 65
- FIGURA 5.22: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese de repetição. 66
- FIGURA 5.23: Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C, síntese de repetição. 67
- FIGURA 5.24: Fluxograma ilustrando a modificação na preparação das soluções para a síntese otimizada. 68
- FIGURA 5.25: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese final otimizada. 69
- FIGURA 5.26: Imagem processada da pastilha de YAG obtida com o procedimento otimizado e com correção empírica..... 70
- FIGURA 5.27: Gráfico de TGA/DSC do precursor de LuAG, produzido pelo método da coprecipitação e procedimento otimizado. 72
- FIGURA 5.28: Difratoograma de raios X do pó precursor de LuAG, calcinado a 1100°C por 3 horas..... 74
- FIGURA 5.29: Difratoograma de raios X da pastilha de LuAG, sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C. 75

- FIGURA 5.30: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de LuAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese otimizada estequiométrica. 76
- FIGURA 5.31: Imagem de BSE obtida por SEM, da pastilha de YAG com a análise de EDS e seus gráficos mostrando a proporção dos elementos detectados. 77
- FIGURA 5.32: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de LuAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese final otimizada e corrigida..... 78
- FIGURA 5.33: Imagem processada da pastilha de LuAG obtida com o procedimento otimizado e com correção empírica..... 79
- FIGURA 5.34: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de LuAG com uma maior ampliação. 80
- FIGURA 5.35: Análise de HRTEM do pó calcinado de LuAG puro..... 81
- FIGURA 5.36: Gráfico de TGA/DSC do precursor de TAG, produzido pelo método da coprecipitação e procedimento otimizado. 83
- FIGURA 5.37: Difratoograma de raios X do pó precursor de TAG, calcinado a 1100°C por 3 horas. 85
- FIGURA 5.38: Difratoograma de raios X da pastilha de TAG, sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C. 85
- FIGURA 5.39: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de TAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese otimizada estequiométrica. 86
- FIGURA 5.40: Imagem de BSE obtida por SEM, da pastilha de YAG com a análise de EDS e seus gráficos mostrando a proporção dos elementos detectados. 87

- FIGURA 5.41: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de TAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese otimizada e corrigida. 89
- FIGURA 5.42: O diagrama de fases $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ baseado na avaliação termodinâmica de Fabrichnaya *et al*, retirado da referência ³³ 90
- FIGURA 5.43: Diagrama esquemático da Energia Livre de Gibbs versus composição para as diversas fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, retirado da referência ³². 92
- FIGURA 5.44: Gráfico de TGA/DSC do precursor de YAG, produzido pelo método da coprecipitação e procedimento otimizado. 94
- FIGURA 5.45: Pastilhas das granadas produzidas do procedimento otimizado. 96
- FIGURA 5.46: Pastilhas de YAG e LuAG cintilando durante análise de DRX. 96

RESUMO

NANOCERÂMICAS TRANSPARENTES E FUNCIONAIS: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FABRICAÇÃO DE MATERIAIS TRANSPARENTES BASEADOS EM GRANADA-ÍTRIO-ALUMÍNIO E LANTANÍDEOS SIMILARES. A presente pesquisa tem como motivação a produção da granada de ítrio-alumínio (YAG), uma cerâmica transparente, de estrutura cristalina cúbica, que apresenta aplicações tecnológicas relevantes como laser de estado sólido, podendo ser utilizado para medicina, defesa militar e indústria. Quando dopada com átomos de cério (III), é aplicado como cintilador de raios-X, que é utilizado como detector nas linhas de luz do Sirius, localizado no campus do CNPEM em Campinas (SP). A partir de um artigo selecionado na literatura, realizou-se um estudo detalhado das condições do método de síntese por coprecipitação, com o objetivo de aprimorar a produção do material (pós e pastilhas). Após a obtenção de um sistema monofásico, esse conhecimento foi expandido para avançar na fabricação de outras granadas, como a granada de lutécio-alumínio (LuAG) — empregada como cintilador para raios X de alta energia — e a granada de térbio-alumínio (TAG), utilizada como matriz em diversos dispositivos óptico-magnéticos. Os pós obtidos foram analisados por Difração de Raios X (DRX), e os resultados indicaram a obtenção de uma fase pura após calcinação a 1100 °C durante 3 horas. As análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) forneceram informações essenciais quanto ao tamanho e à morfologia das partículas, revelando um diâmetro médio de aproximadamente 43 nm e estruturas facetadas à mesma temperatura. Ao examinar os dados de DRX da pastilha produzida, identificou-se a presença de uma fase secundária nos materiais iniciais, cuja natureza foi confirmada por meio de investigações adicionais via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Subsequentemente, a análise do pó calcinado por TEM corroborou a presença de uma fase secundária de alumina na superfície. Ajustes foram implementados no processo de síntese com o objetivo de otimizar a dispersão do precipitado e do pó. Ao final da pesquisa, foi possível solucionar a formação da fase secundária, obtendo-se materiais monofásicos, conforme confirmado pelas análises de DRX e MEV.

Palavras-chave: YAG, coprecipitação, sinterização, cintilador.

ABSTRACT

TRANSPARENT AND FUNCTIONAL NANOCERAMICS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND FABRICATION OF TRANSPARENT MATERIALS BASED ON YTTRIUM-ALUMINUM-GARNET AND RELATED LANTHANIDES. This research is motivated by the production of yttrium–aluminum garnet (YAG), a transparent ceramic with a cubic crystalline structure that exhibits technologically relevant applications, such as solid-state lasers used in medicine, military defense, and industry. When doped with cerium (III) atoms, it is employed as an X-ray scintillator, serving as a detector in the Sirius beamlines located at the CNPEM campus in Campinas (SP). Based on a selected article from the literature, a detailed study of the conditions of the co-precipitation synthesis method was conducted with the aim of improving the production of the material (powders and pellets). After obtaining a single-phase system, this knowledge was extended to advance the fabrication of other garnets, such as lutetium–aluminum garnet (LuAG)—employed as a scintillator for high-energy X-rays—and terbium–aluminum garnet (TAG), used as a matrix in various optical–magnetic devices. The powders obtained were analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the results indicated the achievement of a pure phase after calcination at 1100 °C for 3 hours. Transmission electron microscopy (TEM) analyses provided essential information regarding the particle size and morphology, revealing an average diameter of approximately 43 nm and faceted structures at the same temperature. Upon examining the XRD data of the produced pellet, a secondary phase was identified in the initial materials, and its nature was confirmed by additional investigations using scanning electron microscopy (SEM). Subsequently, the analysis of the calcined powder by TEM corroborated the presence of a secondary alumina phase on its surface. Adjustments were implemented in the synthesis process to optimize the dispersion of both the precipitate and the powder. At the conclusion of the research, it was possible to resolve the formation of the secondary phase, achieving single-phase materials as confirmed by the XRD and SEM analyses.

Keywords: YAG, co-precipitation, sintering, scintillator.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	iv
LISTA DE FIGURAS	v
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Estrutura Cristalina	4
3.2 Lei de Bragg e Difração de Raios-X.....	7
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	10
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão	13
3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	15
3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	17
3.7 Síntese de cerâmicas transparentes	18
3.7.1 Monocristalino e policristalino	18
3.7.2 Transparência.....	20
3.7.3 Via Sólida: Reação de Estado-sólido (SSR).....	23
3.7.4 Rota Química Via Líquida.....	24
3.8 Cintiladores	27
3.8.1 Cintiladores Inorgânicos: Propriedades	29
4 METODOLOGIA	32

4.1	Materiais	32
4.2	Preparo das soluções.....	32
4.3	Síntese YAG:Ce - Preliminar	33
4.4	Preparo das pastilhas para sinterização.....	34
4.5	Procedimento de sinterização das pastilhas.....	34
4.6	Preparo das amostras para análises.....	35
4.6.1	Análise Térmica.....	35
4.6.2	Análise de DRX.....	35
4.6.3	Análise de SEM	35
4.6.4	Análise de TEM.....	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1	Analisando a síntese preliminar.....	36
5.1.1	Análises Térmicas	36
5.1.2	Análises Estruturais	38
5.1.3	Análises Morfológicas.....	40
5.2	Averiguando o limite de detecção quantitativo (LOD) por análise de DRX	45
5.3	Estudo sobre a temperatura de calcinação	47
5.4	Estudo de correção da síntese – Parte 1.....	53
5.5	Estudo de correção da síntese – Parte 2.....	63
5.6	Estudo de correção da síntese – Parte 3.....	66
5.7	Avançando a produção: LuAG	71
5.7.1	Análises Térmicas.....	71
5.7.2	Análises Estruturais	73
5.7.3	Análises Morfológicas.....	75

5.8	Avançando a produção: TAG	82
5.8.1	Análises Térmicas	82
5.8.2	Análises Estruturais	84
5.8.3	Análises Morfológicas	86
5.9	Discussões Gerais	90
5.9.1	Excesso do óxido de terras-raras	90
5.9.2	Revisão da análise térmica do YAG.....	93
5.9.3	Trazendo os materiais para o real	95
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	97
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
8	APÊNDICE.....	102

1 INTRODUÇÃO

O Sirius é o acelerador de partículas de 4ª geração do Brasil, um projeto iniciado em 2012 e inaugurado em 2018, localizado em Campinas (SP). Considerado o maior e mais complexo equipamento científico já construído no país, sua missão é estudar a estrutura da matéria em escala atômica e molecular. O Sirius é operado pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização social qualificada vinculada ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) ¹.

Representando um avanço significativo para a ciência e tecnologia nacional, o Sirius funciona como uma fonte de luz síncrotron. Ele utiliza um complexo sistema de ímãs para acelerar elétrons a velocidades próximas à da luz e, ao desviar a trajetória dessas partículas, gera uma luz de altíssimo brilho. Essa luz síncrotron é então direcionada para estações experimentais, chamadas de linhas de luz, onde é utilizada para analisar a estrutura de materiais com resolução atômica, impulsionando pesquisas em áreas como física, química, biologia e ciência dos materiais. O projeto também demandou e fomentou o desenvolvimento de tecnologias de ponta no Brasil, como ímãs de alta precisão, detectores avançados e sistemas de ultra-alto vácuo, gerando um impacto positivo na capacidade tecnológica do país ¹.

Um componente essencial para o monitoramento e ajuste do feixe nas linhas de luz é o detector cintilador, um dispositivo que converte radiação de alta energia em luz visível. Para esta aplicação, a granada de ítrio e alumínio (YAG) se destaca como uma excelente matriz cerâmica, devido à sua combinação de robustez mecânica, alta estabilidade térmica e, crucialmente, sua estrutura cristalina cúbica, que garante propriedades ópticas isotrópicas e elimina o espalhamento de luz por birrefringência *Li et al.* ¹⁶.

Embora o YAG puro seja opticamente passivo, que não altera as propriedades da luz que o atravessa, sua dopagem com íons de cério (Ce^{3+}) o transforma em um material cintilador altamente eficiente. Quando exposto à radiação ionizante de alta energia, como os raios X do Sirius, a energia é transferida para os íons Ce^{3+} , que emitem luz visível (pico em 530 nm, verde-amarelada) por meio de uma rápida transição eletrônica ($5d \rightarrow 4f$), com um tempo de decaimento de 60-70 ns, característica ideal para a detecção de alta velocidade ¹⁶.

A fabricação do YAG:Ce na forma de cerâmica policristalina transparente oferece vantagens significativas sobre os monocristais, como um menor custo, produção mais rápida e maior incorporação de dopantes. No entanto, seu desempenho depende da qualidade óptica: defeitos como poros, fases secundárias ou contornos de grão mal consolidados dispersam a luz emitida e reduzem a eficiência do detector ¹⁷. Assim, o controle rigoroso da síntese do pó e da sinterização é essencial para garantir sua aplicação nas linhas de luz do Sirius.

Diante do contexto apresentado, o objetivo principal desse trabalho é realizar um estudo compreensivo sobre a síntese da granada de ítrio e alumínio (YAG). Subsequentemente, busca-se estender o conhecimento e a metodologia otimizada para a produção de outras granadas com relevância tecnológica, como o LuAG e o TAG.

Para atingir esses objetivos, será empregada uma abordagem de caracterização multitécnicas. A evolução térmica e as características químicas dos precursores serão investigadas por análises de TGA/DSC. A estrutura cristalina e a pureza de fase dos materiais serão determinadas por DRX. Finalmente, a análise da microestrutura, da morfologia e das características em escala atômica será conduzida por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e de Transmissão (MET).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver e caracterizar cerâmicas transparentes à base de Granadas de Alumínio e Ítrio (YAG), com substituições de lantanídeos e dopadas com Cério (Ce). Visa-se, com isso, obter um material cintilador capaz de emitir luz visível sob excitação por raios X, para ser aplicado no sistema de monitoramento e posicionamento de feixes da linha de luz do Sirius.

2.2 Objetivos Específicos

- Estabelecer as rotas de síntese e realizar a caracterização estrutural e microestrutural dos pós cerâmicos das seguintes matrizes de granada puras:
 - Granada de Alumínio e Ítrio ($Y_3Al_5O_{12}$ - YAG);
 - Granada de Alumínio e Lutécio ($Lu_3Al_5O_{12}$ - LuAG);
 - Granada de Alumínio e Térbio ($Tb_3Al_5O_{12}$ - TAG).
- Incorporar íons de cério (Ce^{3+}) como dopante nas matrizes de granada sintetizadas;
- Investigar e otimizar o processamento cerâmico, incluindo as etapas de conformação e sinterização, para a obtenção de pastilhas densas e com elevada transparência óptica;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Estrutura Cristalina

O estado sólido da matéria caracteriza-se por apresentar volume e forma definidos, uma consequência da proximidade e da baixa energia cinética de suas partículas constituintes ³. Dentro desse estado, os materiais podem ser classificados fundamentalmente em amorfos ou cristalinos. Um sólido cristalino distingue-se por uma organização interna rigorosa, na qual os átomos, íons ou moléculas se dispõem em um arranjo tridimensional periódico e ordenado, conhecido como retículo cristalino ⁴. Essa ordem de longo alcance é a característica intrínseca que governa suas propriedades.

Macroscopicamente, essa regularidade interna se manifesta na forma de superfícies planas e lisas, denominadas faces do cristal, que se interceptam em ângulos bem definidos e constantes para uma dada substância. Essas faces representam, em essência, os planos de maior densidade atômica do retículo subjacente. A natureza e a estabilidade dessas estruturas são determinadas pela força das ligações interatômicas ³. Com base nisso, os sólidos cristalinos podem ser classificados em quatro categorias principais:

- Sólidos moleculares: nos quais moléculas discretas são mantidas unidas por forças intermoleculares fracas (como van der Waals ou pontes de hidrogênio);
- Sólidos covalentes (ou reticulares): em que os átomos estão interligados por uma rede contínua de ligações covalentes direcionais, resultando em materiais de altíssima dureza e ponto de fusão;
- Sólidos metálicos: formados por uma rede de cátions metálicos imersos em um "mar" de elétrons de valência deslocalizados. Essa configuração é responsável por propriedades como alta condutividade elétrica e térmica;
- Sólidos iônicos: compostos por cátions e ânions mantidos coesos por fortes atrações eletrostáticas (ligações iônicas). Resultando em estruturas altamente ordenadas ⁴;

Um cristal perfeito é um modelo idealizado que consiste na repetição infinita de um arranjo ordenado de átomos, íons ou moléculas. A menor unidade de repetição que preserva todas as características geométricas e de composição do cristal é chamada de célula unitária. Ao empilhar essa célula unitária de forma contínua e sem rotações nas três dimensões, é possível reconstruir toda a estrutura cristalina ⁴.

Ao representar geometricamente essa célula, usa-se um paralelepípedo, no qual têm-se os comprimentos a , b e c e os ângulos α , β e γ . O ângulo α está localizado entre os eixos b e c , o ângulo β entre os eixos a e c e o ângulo γ entre os eixos a e b . Com isso, há a formação de relações da combinação dos comprimentos e ângulos.

Assim, é possível descrever os sete sistemas cristalinos aos quais um cristal pode ser associado, observando a simetria dos átomos que compõem o cristal, é possível atribuí-lo ele a um sistema que está listado na TABELA 3.1 ⁴.

TABELA 3.1: Sete sistemas cristalinos e as relações entre os eixos e ângulos, retirado da referência ⁵.

Sistema Cristalino	Relação entre eixos	Relação entre ângulos
Cúbico	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Tetragonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Hexagonal	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
Trigonal ou Romboédrico	$a=b=c$	$\alpha=\beta\neq\gamma\neq90^\circ$
Ortorômbico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Monoclinico	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq90^\circ$
Triclinico	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$

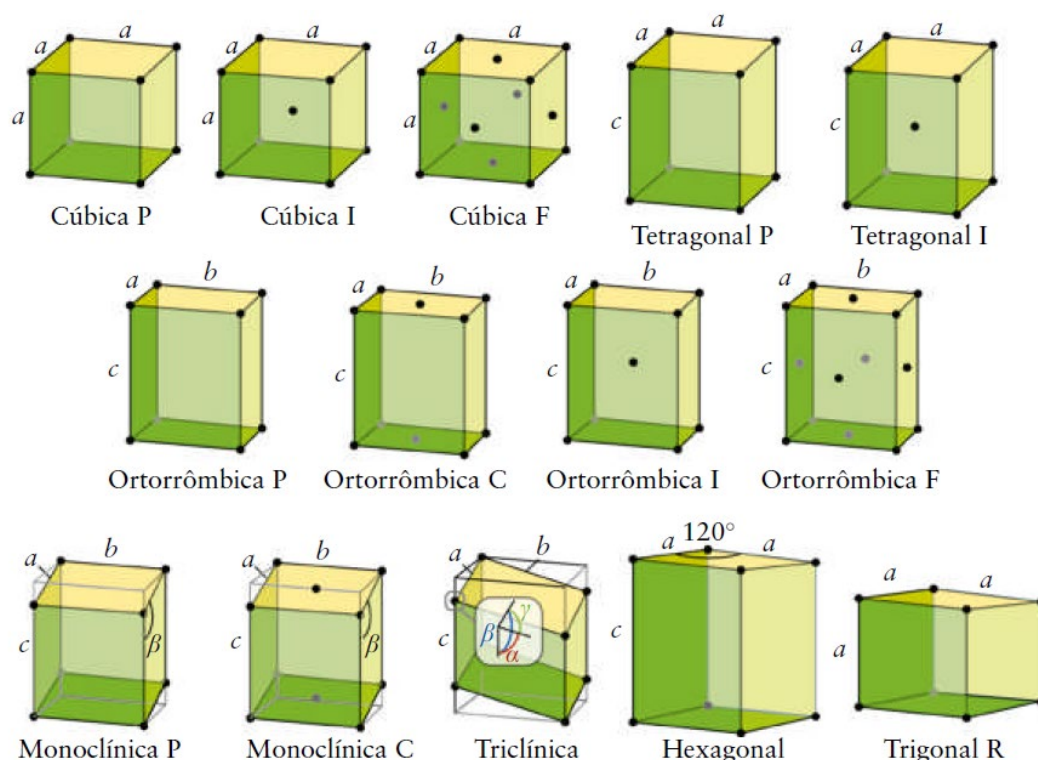
Para um sistema cristalino, os componentes da célula unitária podem ocupar diferentes posições e formar diversas combinações. Esses padrões de combinações foram descritos matematicamente por Auguste Bravais e, por isso, esse conjunto recebe o nome de Redes de Bravais, compreendendo 14 padrões distintos, ao todo e representados na FIGURA 3.1 ⁴.

É interessante observar que as formas pentagonais regulares (com lados de mesmo comprimento e ângulos idênticos) não estão presentes nas redes, pois não conseguem preencher o espaço tridimensional completamente sem deixar lacunas ⁵. Da mesma forma, os heptágonos regulares e demais formas superiores não podem ser empilhadas de modo a preencher o espaço sem deixar vazios.

A classificação da simetria de um cristal vai além da rede. A classe de cristal, ou grupo pontual, descreve o conjunto de operações de simetria como, rotação, reflexão e inversão, que mantém pelo menos um ponto do cristal fixo. A combinação dessas operações com os sete sistemas cristalinos resulta em 32 classes de cristal distintas ³.

Elevando ainda mais a complexidade, o grupo espacial incorpora todas as operações de simetria de uma estrutura, incluindo as translacionais como, eixos helicoidais e planos de deslizamento, juntamente com o grupo pontual. Isso resulta em um total de 230 grupos espaciais únicos, que descrevem exhaustivamente todas as possíveis disposições simétricas de átomos em um cristal ^{3,6,7}.

FIGURA 3.1: As 14 redes de Bravais. Descrição: P (primitiva), I (corpo centrado), F (faces centradas), C (com um ponto reticular em duas faces opostas) e R (romboédrico), retirado da referência ⁴.



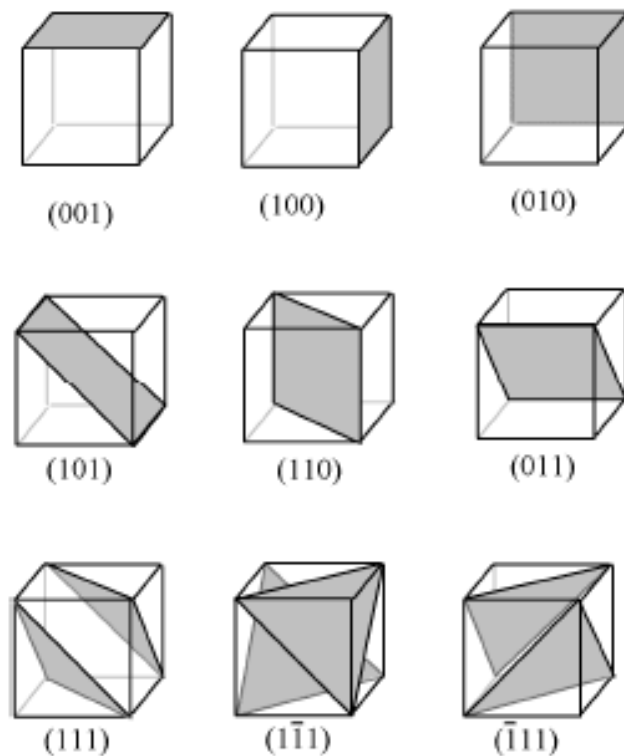
No estudo de materiais cristalinos, a especificação de pontos, direções e planos atômicos dentro do retículo cristalino é fundamental para descrever e prever diversas propriedades do material como, densidade, condutividade elétrica e térmica ³. Para garantir uma comunicação inequívoca, foram desenvolvidas convenções de notação baseadas em um conjunto de índices numéricos.

Para a designação de planos cristalográficos, utiliza-se o sistema de índices de Miller (hkl). Esses índices são obtidos a partir de um procedimento formalizado: primeiro, determinam-se os interceptos do plano com os eixos cristalográficos; em seguida, calculam-se os recíprocos desses valores; e, por fim, os números são reduzidos aos menores inteiros possíveis, mantendo-se a proporção ³.

Os índices resultantes são escritos entre parênteses (hkl). Se um plano intercepta um eixo no lado negativo da origem, um traço (barra) é colocado sobre o índice correspondente, como em ($\bar{h}kl$) ^{3,4}.

Todos os planos paralelos entre si constituem uma família de planos, designada pelos mesmos índices de Miller e caracterizar uma distância interplanar característica, denotada por d_{hkl} ³. Esse parâmetro é crucial, pois governa a difração de ondas, como raios X e feixes de elétrons, sendo a base para técnicas de caracterização microestrutural⁷. A FIGURA 3.2 permite a visualização de alguns conjuntos de planos cristalinos e os índices correspondentes⁵.

FIGURA 3.2: Planos cristalinos com seus índices de Miller, retirado da referência⁵.



3.2 Lei de Bragg e Difração de Raios-X

Os raios X consistem em radiação eletromagnética de alta frequência e, conseqüentemente, alta energia. Seus comprimentos de onda são da mesma ordem de magnitude que as distâncias interatômicas nos sólidos (aproximadamente 1 Å ou 0.1 nm)³. Quando um feixe de raios X penetra um material cristalino, ele interage com a nuvem eletrônica dos átomos, resultando no espalhamento coerente dessa radiação em várias direções³.

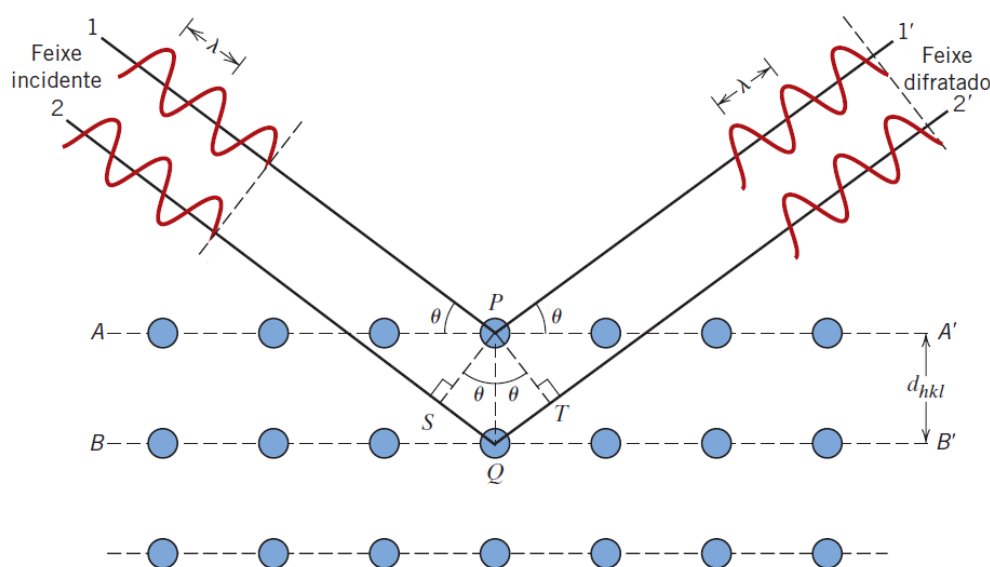
Segundo o modelo Bragg, um feixe de raios X monocromático e colimado incidido sobre um cristal refletirá em uma família de planos cristalinos segundo a lei de Snell, em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão⁵.

Para ilustrar melhor esse conceito, consideram-se dois planos atômicos paralelos A-A' e B-B', representados na FIGURA 3.3, os quais possuem os mesmos índices de Miller (hkl) e o mesmo espaçamento interplanar d_{hkl} . Suponha que dois átomos P e Q, sejam incididos por um feixe de raios X paralelo, monocromático e colimado (em fase), com comprimento de onda λ e com um ângulo de incidência θ .

Se a diferença entre os comprimentos das trajetórias 1P1' e 2Q2' for igual a um número inteiro n de comprimentos de onda, ocorrerá interferência construtiva dos raios dispersos 1'e 2' também ocorrerá em um ângulo θ em relação aos planos. Para que a difração ocorra, essa condição deve ser satisfeita:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta$$

FIGURA 3.3: Difração de raios-X por planos de átomos, retirado da referência ³.

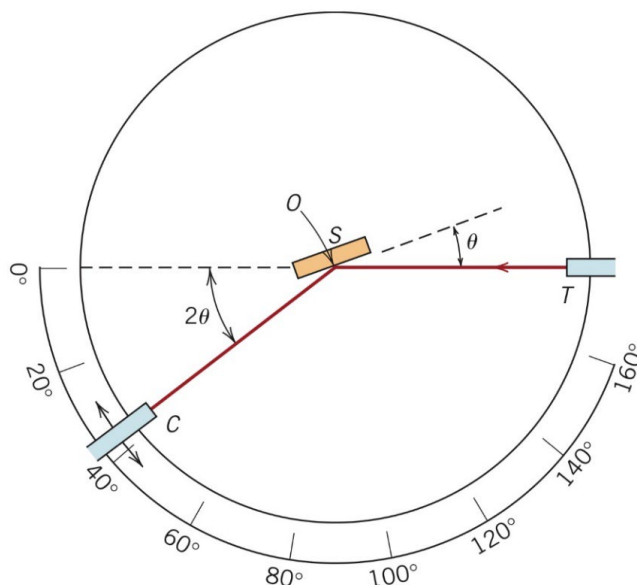


Essa lei informa que, para um plano cristalino (hkl) com distância interplanar d_{hkl} , a difração ocorre apenas em um determinado ângulo específico de incidência da radiação monocromática colimada, ou seja, a interação construtiva só ocorre sob essa condição precisa, nas demais não será construtiva, resultando em um feixe difratado de muito baixa intensidade.

Para identificar experimentalmente os ângulos nos quais essa condição de difração é satisfeita, utiliza-se o difratômetro, um equipamento projetado para determinar os ângulos de difração em amostras pulverizadas ou policristalinas, composta por inúmeras partículas finas com orientações aleatórias. Essa aleatoriedade garante que todos os conjuntos de planos cristalinos possíveis estejam disponíveis para a difração ^{3,5}.

Na FIGURA 3.4, tem-se a representação esquemática do equipamento: uma amostra S posicionada de forma que pode rotacionar ao redor do eixo O, o feixe monocromático de raios-X é gerado no local T, e os feixes difratados são detectados pelo contador C.

FIGURA 3.4: Diagrama representando o esquema de um difratômetro de raios-X, onde T é a fonte de raios-X; S é a amostra; C é o detector; e O é o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector, retirado da referência ³.



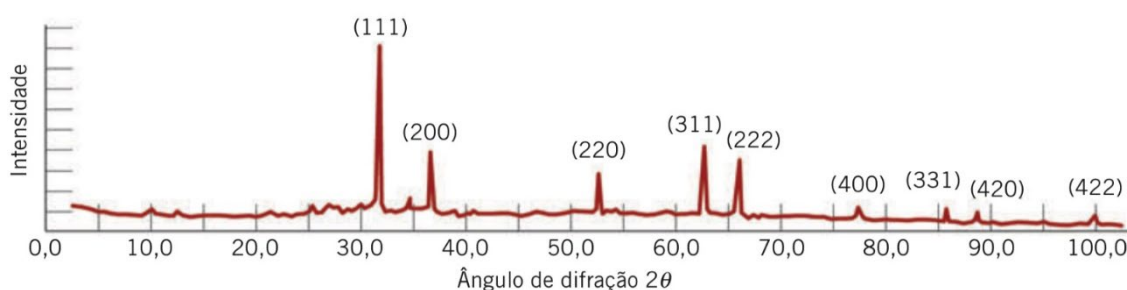
É importante salientar que a amostra, a fonte e o detector estão posicionados no mesmo plano. O contador está montado em uma plataforma móvel que permite ser girada ao redor do eixo O, e para garantir que os ângulos incidentes e de reflexão sejam os mesmos, a plataforma e a amostra estão conectadas mecanicamente, de forma que, ao rotacionar a amostra com ângulo θ , o contador rotaciona com ângulo 2θ . Pode-se utilizar colimadores que serão posicionados na trajetória do feixe para deixar focado e bem definido, e um filtro que irá deixá-lo praticamente monocromático ³.

A geometria θ - 2θ é a mais utilizada nos equipamentos modernos, pois oferece um custo reduzido em comparação com outros arranjos. Uma das principais aplicações do difratômetro de raios X é poder determinar a estrutura cristalina, onde podemos extrair o tamanho e a geometria da célula unitária a partir das posições angulares dos picos. Já a intensidade relativa desses picos fornece o arranjo dos átomos no interior da célula ⁵.

O método da difração no pó baseia-se na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra policristalina, composta por milhares de pequenos cristalitos. Cada cristalito difrata a radiação incidente, e o resultado do experimento é representado em um gráfico, no qual o eixo y indica a intensidade (baseado no número de contagens da radiação difratada) e no eixo x representa o ângulo 2θ .

Na FIGURA 3.5, observa-se um exemplo de difratograma gerado a partir de uma amostra pulverizada de chumbo. Esse gráfico, também chamado de padrão de difração, apresenta os picos correspondentes à radiação difratada pelos diferentes planos cristalinos ^{3,5}.

FIGURA 3.5: Difratograma para uma amostra pulverizada de chumbo, retirado da referência ³.



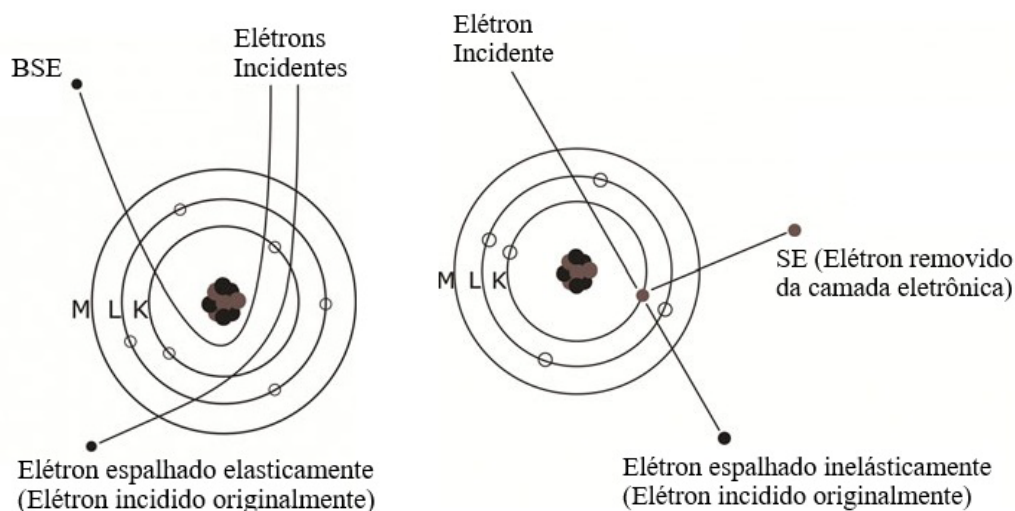
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - *Scanning Electron Microscopy*) representa uma família de técnicas de caracterização de alta performance, essencial para a investigação de materiais em micro e nanoescala. Sua operação se baseia na varredura de uma área selecionada da amostra com um feixe de elétrons finamente focado e de alta energia, usualmente entre 1 e 30 keV.

Ao penetrar na amostra, esse feixe não se limita à superfície, mas interage com os átomos dentro de um volume de interação em forma de pera, cuja profundidade e largura são ditadas pela energia inicial do feixe (E_0) e pelo número atômico médio ($Z_{\text{médio}}$) do material. Uma energia maior resulta em uma penetração mais profunda, enquanto um número atômico mais elevado aumenta a probabilidade de espalhamento, gerando um volume mais largo e raso ⁷.

Dentro desse volume, os elétrons do feixe passam por dois processos de espalhamento, ilustrado na FIGURA 3.6. No espalhamento elástico, eles desviam sua trajetória com uma perda de energia insignificante. No espalhamento inelástico, por outro lado, transferem uma parte substancial de sua energia aos átomos da amostra, resultando em sua excitação ^{7, 8}.

FIGURA 3.6: A esquerda o processo de espalhamento elástico, e à direita, o espalhamento inelástico, adaptado da referência ⁷.



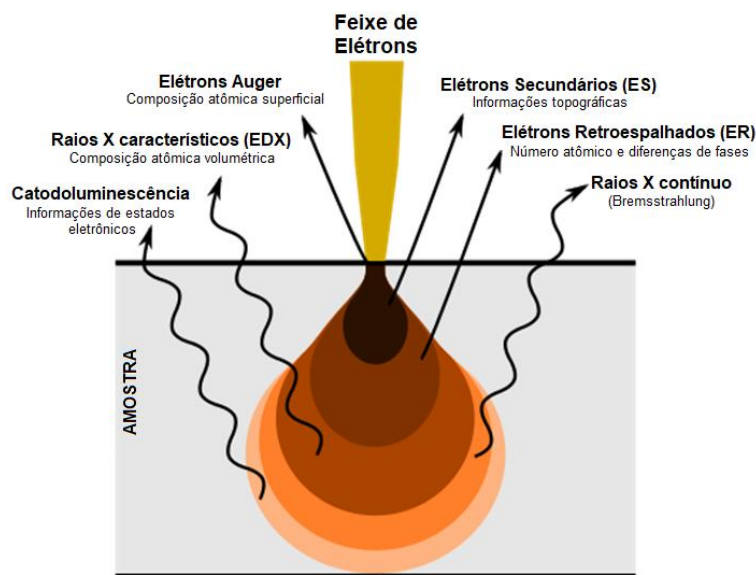
Cada um desses processos de espalhamento dá origem a sinais específicos que são a chave para decodificar as propriedades do material, o volume de interação e os tipos de sinais gerados, estão exibidos na FIGURA 3.7. O espalhamento inelástico, por exemplo, ejeta elétrons secundários (SE – *Secondary Electrons*) de baixa energia das camadas eletrônicas dos átomos.

Devido à sua baixa energia, somente os SEs gerados nos primeiros nanômetros da superfície conseguem escapar (SE1), o que os torna extremamente sensíveis à topografia. A mais alta resolução espacial é obtida a partir dos elétrons SE1, gerados diretamente pelo feixe primário, enquanto outros, como os SE2 (gerados por elétrons retroespalhados), contribuem para o sinal geral, mas com menor resolução espacial ⁷.

Em contrapartida, os elétrons retroespalhados (BSE – *Backscattered Electrons*), originados de múltiplos eventos de espalhamento elástico, são partículas de alta energia que emergem de regiões mais profundas. A probabilidade de um elétron ser retroespalhado aumenta drasticamente com o número atômico do átomo com o qual colide, resultando em um forte contraste composicional (ou de Z) nas imagens, onde fases de elementos pesados aparecem mais brilhantes. Além disso, a canalização do feixe em diferentes orientações cristalográficas também modula o sinal de BSE, gerando contraste de orientação ⁷.

Por fim, o processo inelástico de ionização de uma camada eletrônica interna, seguido pelo decaimento de um elétron de uma camada superior, pode resultar na emissão de um raio X característico, cuja energia funciona como uma "impressão digital" inequívoca do elemento químico que o emitiu ^{7,8}.

FIGURA 3.7: Representação esquemática dos sinais gerados pela interação de um feixe de elétrons com uma amostra sólida, adaptado da referência ⁸.



Na prática, essas informações são exploradas por meio de um conjunto de técnicas analíticas. A modalidade mais fundamental é a captura de imagens, que utiliza os sinais de SE e BSE para visualizar a topografia e a distribuição composicional, respectivamente. Para a análise química, a microanálise por raios X é empregada, utilizando principalmente duas tecnologias de espectroscopia: a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), que utiliza um detector de estado sólido para adquirir rapidamente todo o espectro de raios X de uma só vez, sendo ideal para análises qualitativas e quantitativas padrão.

A Espectroscopia por Comprimento de Onda Dispersivo (WDS - *Wavelength Dispersive Spectroscopy*), que emprega cristais difratores que, seguindo a Lei de Bragg, selecionam um único comprimento de onda por vez. Embora mais lenta, a WDS oferece resolução espectral e limites de detecção vastamente superiores, sendo indispensável para análises de elementos traço ou para resolver sobreposições de picos energéticos complexos ⁷.

Tão importante quanto, a técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD - *Electron Backscatter Diffraction*) analisa os padrões de difração de Kikuchi formados pelos BSEs em uma tela de fósforo. Um software dedicado então indexa esses padrões para determinar a orientação cristalográfica (ângulos de Euler) em cada ponto, permitindo a criação de mapas detalhados de fases, textura, deformação e natureza dos contornos de grão ⁷.

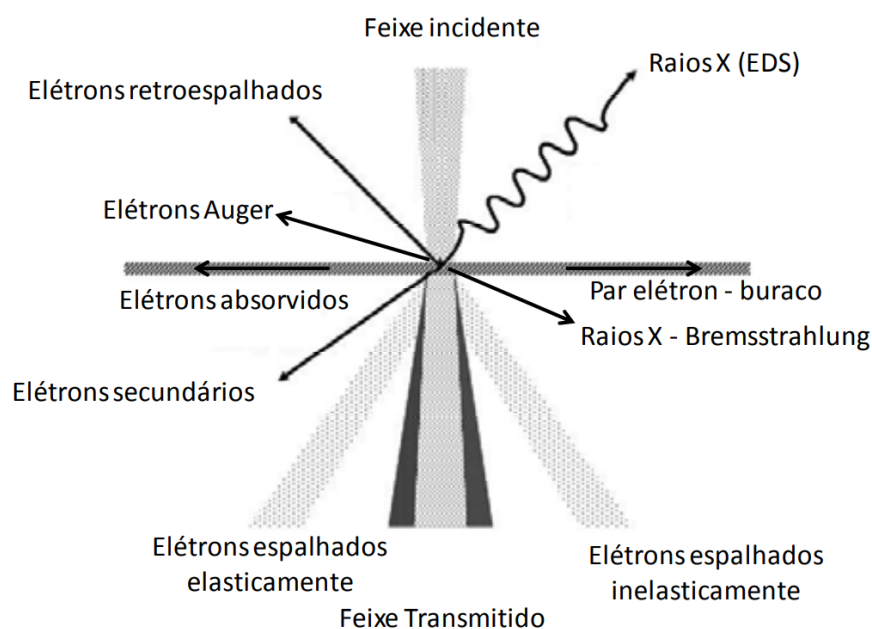
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM - *Transmission Electron Microscopy*) é uma ferramenta de caracterização de materiais excepcional, capaz de fornecer informações estruturais e químicas em escala atômica. Seu funcionamento exige que um feixe de elétrons monocromático e quase paralelo, acelerado a altas-tensões (100-300 kV ou mais), atravesse uma amostra que foi cuidadosamente preparada para ser eletronicamente transparente, geralmente com espessura inferior a 100 nm^{9,10}.

Essa exigência de uma amostra ultrafina é crucial para minimizar eventos de espalhamento múltiplo, os quais podem dificultar significativamente a interpretação das imagens e dos espectros obtidos^{9,10}. À medida que os elétrons de alta energia penetram na amostra, interagem com o potencial eletrostático dos núcleos atômicos e dos elétrons da amostra.

Essas interações ocorrem, predominantemente, por meio do espalhamento elástico, um processo dominado pelo espalhamento de Rutherford em grandes ângulos, que desvia os elétrons sem perda de energia significativa e é a base para o contraste de difração^{9,10}, conforme visualizado na FIGURA 3.8.

FIGURA 3.8: Diagrama ilustrando os fenômenos resultantes da interação do feixe de elétrons com a matéria, adaptado da referência¹⁰.



Alternativamente, o espalhamento inelástico ocorre através da interação do feixe com os elétrons da amostra, resultando na perda de energia discreta do elétron primário e na geração de sinais secundários, como fônons (vibrações da rede), plásmos (excitações coletivas de elétrons de valência) e ionizações de camadas internas, que são a base para a análise espectroscópica ^{9,10}.

A geração de imagens no TEM depende de sofisticados mecanismos de contraste que exploram os elétrons espalhados. A técnica de campo claro (BF – *Bright Field*) forma uma imagem utilizando majoritariamente o feixe direto (transmitido), que é isolado por uma abertura de objetiva. Regiões do cristal que difratam fortemente os elétrons, como em torno de defeitos como discordâncias ou interfaces, desviam esses elétrons para fora da abertura, aparecendo como feições escuras e gerando o chamado contraste de difração ⁹.

A técnica de campo escuro (DF – *Dark Field*), por sua vez, forma a imagem selecionando um feixe difratado específico, o que ilumina seletivamente os cristais ou domínios que estão na orientação exata para gerar aquela difração. Uma variante avançada, a técnica de Campo Escuro de Feixe Fraco (WBDF – *Weak-Beam Dark-Field*), utiliza uma reflexão difratada fracamente excitada para obter imagens de altíssima resolução de núcleos de discordâncias e outros defeitos de rede ⁹.

A informação cristalográfica é obtida diretamente no plano focal traseiro da lente objetiva na forma de padrões de difração de elétrons em área selecionada (SAED – *Selected Area Electron Diffraction*), que funcionam como uma “impressão digital” da estrutura cristalina.

Para análises em nanoescala, a Difração de Elétrons por Feixe Convergente (CBED – *Convergent Beam Electron Diffraction*) utiliza um feixe focado para gerar discos de difração que contêm informações tridimensionais detalhadas sobre a simetria do grupo pontual e espacial, e a espessura local da amostra.

No ápice da capacidade de captura de imagens, a MET de alta resolução (HRTEM – *High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) explora o contraste de fase, utilizando a interferência entre o feixe transmitido e vários feixes difratados para formar uma imagem que, sob condições rigorosas e controladas pela função de transferência de contraste do microscópio, corresponde à projeção da estrutura atômica do cristal ⁹.

Além da elucidação estrutural, o TEM se destaca por suas capacidades analíticas, que investigam os produtos do espalhamento inelástico. A Espectroscopia de raios X por Dispersão em Energia (EDS - *Energy Dispersive X-ray*

Spectroscopy) permite a análise composicional através da detecção de raios X característicos, cuja quantificação extremamente precisa (usando métodos como o de Cliff-Lorimer com fatores k) é, no entanto, limitada pelo alargamento do feixe (*beam broadening*) dentro da amostra, o que degrada a resolução espacial da análise ⁹.

De forma ainda mais poderosa, a Espectrometria de Perda de Energia de Elétrons (EELS – *Electron Energy-Loss Spectroscopy*) analisa a distribuição de energia dos elétrons transmitidos. O espectro EELS é tipicamente dividido em três regiões: o pico de perda zero (ZLP – *Zero Loss Peak*), cuja largura define a resolução energética do sistema; a região de baixas perdas (< 50 eV), dominada por excitações de plásmons e usada para medir a espessura da amostra; e a região de altas perdas, que contém as quinas de ionização correspondentes às camadas internas dos átomos ⁹. Ao realizar uma análise fina dessas quinas, conhecida como ELNES (*Energy-Loss Near-Edge Structure*), revela detalhes sobre o estado de valência, coordenação e hibridização das ligações químicas, transformando o TEM em um laboratório de caracterização completo em escala atômica ⁹.

3.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA - *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica termoanalítica fundamental, cujo princípio baseia-se na medição contínua e precisa da variação de massa de uma amostra quando submetida a um programa de temperatura controlada, sob uma atmosfera rigorosamente definida. O resultado dessa análise é um termograma, um gráfico que representa a massa (geralmente expressa como percentual da massa inicial) em função da temperatura, no modo de varredura, ou do tempo, no modo isotérmico ^{11,12}.

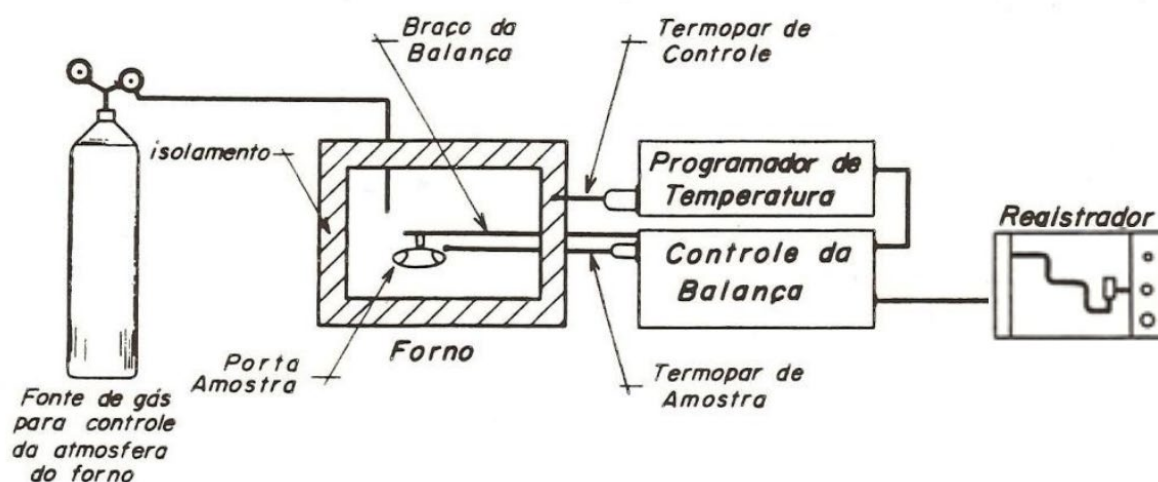
O gráfico permite a observação de uma ampla variedade de transformações físicas e químicas, como, por exemplo, sublimação, evaporação, degradação, decomposição, oxidação, entre outras. A natureza quantitativa dessas variações de massa possibilita a obtenção de informações valiosas sobre a composição estequiométrica da amostra, a identificação de intermediários reacionais, a avaliação da estabilidade térmica do material e o estudo da cinética dos processos físico-químicos que ocorrem ^{11,13}.

Um desafio analítico comum na TGA é a sobreposição de reações que ocorrem em faixas de temperatura muito próximas, o que pode obscurecer a interpretação dos dados. Para superar essa dificuldade, utiliza-se a Termogravimetria Derivada (DTG - *Differential Thermogravimetric Analysis*), que consiste na primeira derivada da curva TGA. Essa abordagem matemática transforma os degraus de perda de massa em picos distintos, o que evidencia e resolve eventos sobrepostos, permitindo uma visualização mais clara e uma análise mais precisa dos fenômenos ^{14,15}.

É crucial reconhecer que os resultados obtidos não são uma propriedade intrínseca e imutável do material, mas são profundamente influenciados por uma série de fatores experimentais, onde teremos parâmetros como a quantidade, volume, estado físico e morfologia da amostra, somado a atmosfera utilizada e a taxa de aquecimento, cujas características, são variáveis cinéticas que podem alterar substancialmente o perfil da curva, tornando o controle rigoroso dessas condições essenciais para a reprodutibilidade e a correta interpretação dos resultados ^{13,15}.

A FIGURA 3.9 fornece um esquema geral do equipamento, que consiste em uma termobalança, que medirá com precisão na cada de microgramas, qualquer alteração de massa da amostra em função da temperatura, logo, os componentes são: uma balança, um forno, o suporte da amostra e sensor de temperatura, um programador de temperatura, um sistema que registrará os dados obtidos e um controlador da atmosfera ¹⁵.

FIGURA 3.9: Esquema geral de um equipamento de análise termogravimétrica, retirado da referência ¹⁵.



3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

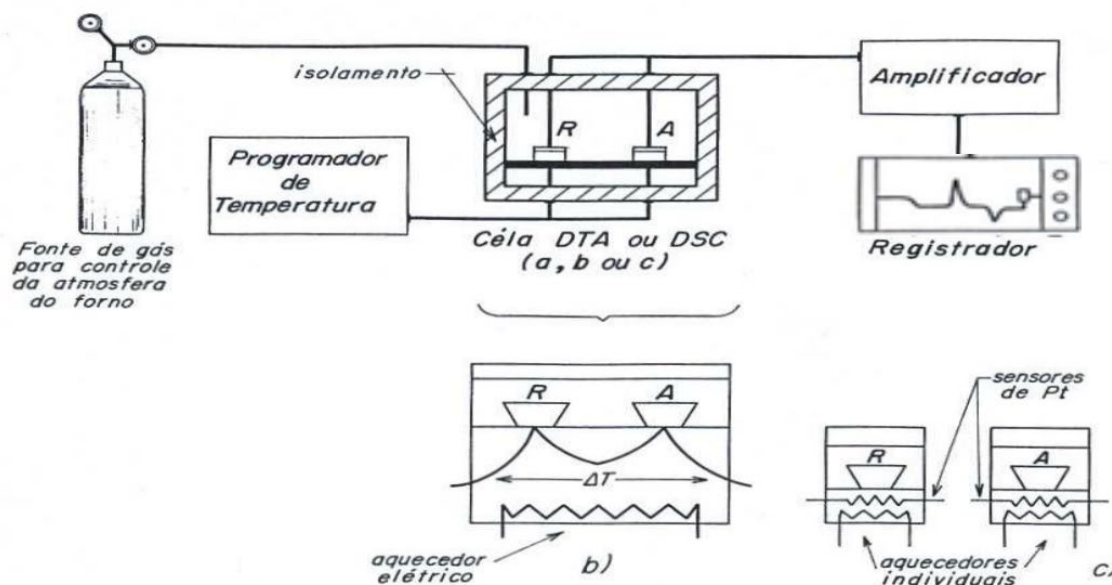
A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) é uma técnica termoanalítica que opera medindo a diferença no fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência termicamente inerte, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlado. O princípio fundamental consiste em quantificar a energia absorvida (processos endotérmicos) ou liberada (processos exotérmicos) pela amostra, o que a torna sensível a qualquer transformação física ou química que envolva uma variação de entalpia ¹⁵.

O resultado da análise é um termograma que plota o fluxo de calor em função da temperatura, cuja interpretação revela uma riqueza de informações: uma mudança em degrau na linha de base indica uma transição vítrea (T_g), característica de materiais amorfos; picos endotérmicos agudos representam a fusão (T_m) de estruturas cristalinas; e picos exotérmicos podem corresponder à cristalização (T_c), cura de polímeros ou reações de oxidação. Além da identificação qualitativa desses eventos, a DSC é uma poderosa ferramenta quantitativa, pois a área integrada sob um pico é diretamente proporcional à variação de entalpia (ΔH) da transição, permitindo o cálculo de propriedades como o grau de cristalinidade de polímeros ^{14,15}.

A instrumentação se divide em duas modalidades principais: DSC de fluxo de calor, que mede a diferença de temperatura (ΔT) entre a amostra e a referência em um único forno, e DSC de compensação de potência, que utiliza fornos separados e ajusta a potência fornecida a cada um para manter uma condição isotérmica, medindo diretamente a energia necessária para tal compensação. Assim como na TGA, os resultados são influenciados por parâmetros cinéticos, como a taxa de aquecimento, que pode afetar a resolução e a temperatura dos eventos, exigindo um controle experimental rigoroso para uma análise confiável ¹⁵.

Na FIGURA 3.10, temos o esquema geral do equipamento e seus dois modos possíveis, apesar da informação que cada sistema capturará seja diferente, por meio de calibrações, podemos obter os mesmos resultados. No gráfico produzido pelas análises, teremos no eixo y a energia em mW por mg da amostra e no eixo x a temperatura em graus Celsius ^{14,15}.

FIGURA 3.10: Esquema geral de um equipamento de DSC e seus dois modos, retirado da referência ¹⁵.



3.7 Síntese de cerâmicas transparentes

3.7.1 Monocristalino e policristalino

Historicamente, a produção de materiais ópticos de alta performance foi dominada pelo método de crescimento de monocristais, que são, por natureza, livres de defeitos como contornos de grão e poros, representando o padrão máximo em termos de perfeição óptica. No entanto, essa rota de fabricação apresenta desvantagens significativas que limitam sua aplicação prática ^{16,17}.

Processos como o de Czochralski, utilizado para crescer monocristais de YAG, são extremamente lentos, podendo levar de semanas até um mês para produzir um único cristal, e exigem temperaturas muito elevadas, próximas ao ponto de fusão do material, como os 1970 °C para o YAG. Além do alto custo energético e de tempo, o método impõe restrições severas ao tamanho, à geometria das peças e à concentração de íons dopantes que podem ser incorporados à estrutura cristalina sem a ocorrência de segregação ^{16,17}.

Uma revolução nesse cenário começou na década de 1960, com o trabalho pioneiro de R. L. Coble na General Electric ²¹, que resultou na patente da primeira cerâmica de alumina policristalina transparente, conhecida como Lucalox. Esse marco demonstrou que era possível, através da sinterização de pós cerâmicos de alta pureza e do controle rigoroso da microestrutura, obter um material policristalino com transparência óptica comparável à de um monocristal. A partir de então, a rota cerâmica emergiu como uma alternativa tecnológica poderosa e versátil ^{16,17}.

As cerâmicas policristalinas transparentes superam muitas das limitações dos monocristais. A sua fabricação via sinterização de pós é drasticamente mais rápida — um processo que leva dias em vez de semanas — e mais econômica, permitindo a produção em larga escala e a conformação de peças grandes com geometrias complexas. Em termos de propriedades, as cerâmicas geralmente exibem maior resistência mecânica e dureza devido à sua microestrutura com grãos finos, que dificultam a propagação de trincas ^{16,17}.

Uma das vantagens mais impactantes é a capacidade de incorporar altas concentrações de dopantes de forma homogênea. Por exemplo, enquanto monocristais de YAG:Nd são limitados a cerca de 1-1.5 at.% de neodímio, cerâmicas de YAG:Nd podem atingir até 9 at.% de dopagem, o que é fundamental para o desenvolvimento de lasers de estado sólido mais eficientes e potentes, onde essa capacidade se deve à ausência de uma interface sólido-líquido durante a consolidação, que é onde a segregação de dopantes ocorre no crescimento de cristais ^{16,17}.

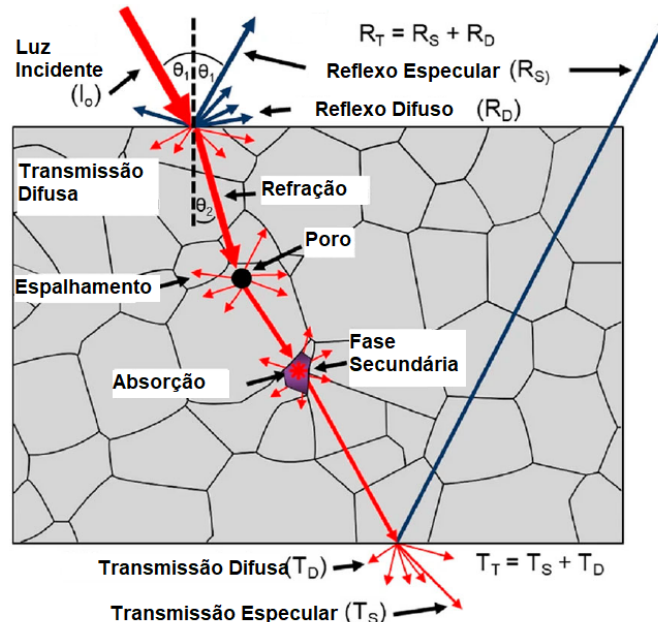
Em suma, embora os monocristais ainda representem um ideal de perfeição estrutural, as cerâmicas policristalinas transparentes se consolidaram não apenas como uma alternativa de menor custo, mas como uma classe de materiais com propriedades aprimoradas e uma flexibilidade de design inatingível pela rota de cristal único, impulsionando inovações em diversas áreas, desde lasers de alta potência a detectores de radiação e blindagens transparentes.

3.7.2 Transparência

A obtenção de cerâmicas policristalinas com transparência óptica comparável à de monocristais é um feito de engenharia de materiais que depende da supressão rigorosa de todos os fenômenos que causam o espalhamento da luz. Alcançar essa transparência, no entanto, envolve uma gestão complexa de interações de fatores cinéticos e termodinâmicos em todas as etapas do processamento, onde o sucesso nesta missão exige um controle meticuloso sobre as propriedades intrínsecas do material, a pureza química, a microestrutura física e o acabamento superficial.

A luz quando atravessa um material pode ser afetada por quatro fenômenos: espalhamento intrínseco entre borda de grãos (birrefringência), espalhamento por superfície não uniforme, espalhamento devido a poros na microestrutura e absorção de luz devido a fases secundárias¹⁷. Temos esses conceitos ilustrados na FIGURA 3.11, é importante salientar que não está representado o efeito de birrefringência, onde teríamos uma refração para cada contorno de grão.

FIGURA 3.11: Esquema do espalhamento de luz enquanto atravessa uma cerâmica policristalina isotrópica, adaptado da referência¹⁷.



O primeiro fator, de natureza intrínseca, é o espalhamento por birrefringência, esse fenômeno ocorre em materiais com estruturas cristalinas opticamente anisotrópicas (não cúbicas), onde o índice de refração varia com a direção cristalográfica. Em um corpo policristalino com grãos orientados aleatoriamente, a luz é refratada e espalhada a cada vez que cruza um contorno de grão, resultando em opacidade¹⁷.

A solução para esse problema fundamental reside na seleção de materiais com estrutura cristalina cúbica, que são opticamente isotrópicos. É por esta razão que materiais como a granada YAG e seus análogos (LuAG, TAG), o espinélio (MgAl_2O_4), e os sesquióxidos (Y_2O_3 , Sc_2O_3) são os principais candidatos para aplicações transparentes ¹⁷.

Para o segundo fator, teremos a presença de fases secundárias, o que está ligado diretamente à pureza química e ao controle do processo, em que qualquer fase com um índice de refração diferente da matriz principal atuará como um centro de espalhamento de luz. A principal causa para a formação dessas fases é um desvio, mesmo que sutil, da estequiometria ideal ¹⁷.

No sistema do YAG, por exemplo, um leve excesso de alumínio no precursor químico pode resultar na precipitação de alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) na cerâmica final. Essa alumina pode, inclusive, existir como uma fase amorfa no pó calcinado — indetectável pela análise de DRX — e cristalizar-se apenas durante a sinterização em alta temperatura ^{17,22}.

Além disso, a rota de formação de fase a partir de precursores químicos é governada pela cinética: um precursor perfeitamente homogêneo pode cristalizar diretamente na fase YAG pura, mas qualquer inomogeneidade pode levar à formação de fases intermediárias indesejadas, como YAP (YAlO_3) e YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), que, se não forem completamente eliminadas, comprometem a transparência ¹⁷.

O terceiro fator, e o mais crítico em uma cerâmica quimicamente pura, é a porosidade residual, pois os poros são os espalhadores de luz mais eficientes devido à grande diferença no índice de refração entre a matriz cerâmica e o vácuo ou gás em seu interior. O impacto é tão severo que uma porosidade de apenas 0,1% pode reduzir a transmissão de luz de uma cerâmica de alumina de 86% para apenas 1%, ou seja, a eliminação de poros é um desafio cinético complexo ¹⁷.

A sinterização ocorre em altas temperaturas para promover a difusão atômica que fecha os poros (densificação), mas essas mesmas temperaturas também causam o crescimento dos grãos. Se os grãos crescem de forma descontrolada, eles podem “varrer” e isolar os poros em seu interior (poros intragranulares), tornando-os extremamente difíceis de remover, pois os contornos de grão, que atuam como “drenos” de vacâncias, não estão mais acessíveis. A dificuldade está exatamente em gerenciar essa competição entre densificação e crescimento de grão ^{17,23}.

A solução para esse desafio é fazer uma verdadeira engenharia na estrutura interna do material usando aditivos de sinterização, e podemos pensar em dois tipos de aditivos com funções complementares. Por um lado, temos o TEOS (precursor de SiO_2) que forma uma espécie de fase líquida transitória que acelera a densificação ¹⁷.

Por outro lado, temos o MgO, que segrega nos contornos de grão, “ancorando-os” e inibindo o crescimento excessivo deles, fazendo justamente o controle que permite que os poros permaneçam nos contornos de grão por mais tempo, onde podem ser eliminados de forma mais eficiente por difusão ²³. No YAG, é comum o uso de TEOS para auxiliar a densificação, muitas vezes em conjunto com MgO para controlar o crescimento de grão ^{17,22,23}.

Por último, mas não menos importante, imagine uma cerâmica perfeitamente densa e pura, onde mesmo nesse estado ideal, sua transparência ainda depende de um detalhe crucial: a superfície. Se a superfície estiver áspera ou com arranhões, mesmo que microscópicos, espalhará a luz incidente antes que ela possa ser transmitida, portanto, uma etapa final de polimento de alta precisão é essencial ²³.

Dessa forma minimizaremos a refletividade e garantiremos a máxima transmitância, é como lapidar uma joia: o acabamento minimiza os reflexos e garante que o máximo de luz passe, revelando a verdadeira transparência da peça e completando o complexo processo de fabricação de uma cerâmica transparente ^{17,23}.

Sendo assim, fabricar uma cerâmica transparente é muito mais do que apenas eliminar defeitos, é um delicado balanço entre vários fatores. A qualidade da matéria-prima (pureza, estequiometria, morfologia), os aditivos utilizados e os ajustes finos no processo de sinterização, precisam ser controlados com muito cuidado, pois o objetivo é eliminar todas as possíveis armadilhas que espalham a luz, para que um material formado por milhares de cristais possa, finalmente, alcançar a perfeição óptica ¹⁷.

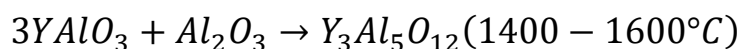
3.7.3 Via Sólida: Reação de Estado-sólido (SSR)

O método da Reação em Estado Sólido (SSR), uma abordagem tradicional e amplamente utilizada para a síntese de YAG, inicia-se com a mistura de óxidos precursores de alta pureza. O óxido de ítrio (Y_2O_3) e o óxido de alumínio (Al_2O_3) são combinados em proporções estequiométricas. Nessa etapa inicial, também é possível adicionar óxidos dopantes, como o Nd_2O_3 ou Ce_2O_3 , realizando os devidos ajustes nas proporções. A homogeneização da mistura é um passo crucial, sendo realizada por meio de moagem de alta energia (como a de bolas) para prevenir a formação de fases indesejadas ¹⁷.

O mecanismo de formação da fase YAG é baseado na difusão de íons Al^{3+} nas partículas de óxido de ítrio durante o aquecimento, um processo que pode ocorrer simultaneamente à sinterização ou em uma calcinação anterior. A eficiência dessa difusão é crítica: o uso de pós mais finos, particularmente de óxido de ítrio, encurta o caminho que os íons precisam percorrer, o que acelera a formação da fase YAG e ajuda a eliminar fases secundárias.

É importante notar que a reação não ocorre de forma direta, em vez disso, ela avança por uma série de compostos intermediários, evoluindo da fase monoclinica YAM para a peroviskita YAP, antes de finalmente atingir a estrutura cúbica da granada YAG ^{17,24}, conforme visualizado na FIGURA 3.12.

FIGURA 3.12: Processos reacionais para a formação de YAG via SSR, adaptado da referência ¹⁷.



Uma desvantagem significativa desse processo é que essas transformações de fase são acompanhadas por grandes variações de volume: uma expansão de 5,97% para a fase YAM, uma contração de 17,44% para a fase YAP e uma expansão de 11,46% para a fase YAG ¹⁷. Essas variações volumétricas durante a sinterização afetam negativamente a densificação do material, e para minimizar esse problema, uma etapa de calcinação é frequentemente implementada antes da sinterização para garantir que a formação da fase YAG seja concluída previamente ¹⁷.

Estudos como o de Bagayev *et al.*²⁵, demonstraram que a calcinação do pó antes da compactação e sinterização resulta em cerâmicas com maior transparência óptica (83,28% de transmitância em 1064 nm), em comparação com a sinterização sem calcinação (68,47%) ou com a calcinação do corpo verde já compactado (75,98%).

Apesar de seus benefícios, a rota de estado sólido possui desvantagens notáveis. O processo exige altas temperaturas, frequentemente superiores a 1650°C, e longos tempos de patamar, o que inevitavelmente leva ao crescimento excessivo dos grãos e ao endurecimento da microestrutura, prejudicando a sinterabilidade do pó sintetizado²⁴. O controle sobre a microestrutura, o tamanho e a forma das partículas resultantes são limitados, e mesmo com longos tratamentos térmicos, mostra que pode ser difícil de obter uma fase YAG pura, livre das fases de YAM e YAP.

Além disso, a etapa de calcinação, embora benéfica e essencial, forma aglomerados duros que requerem uma moagem adicional, que aumenta o tempo de processamento e o risco de contaminação, além do desafio da manutenção da estequiometria precisa, pois os pós precursores podem absorver umidade, alterando sua massa e exigindo o manuseio em ambientes com atmosfera controlada^{17,24}.

Apesar disso, o método SSR apresenta vantagens importantes, como a sua relativa simplicidade, o que o torna adequado para a produção em larga escala, com uma ampla disponibilidade comercial de pós nanométricos de óxidos de ítrio e de alumínio de alta pureza abrangendo diversas distribuições de tamanho de partícula, bem como, a facilidade de ajustar as concentrações de dopantes e as razões estequiométricas, torna esse método mais direto em comparação com as complexas rotas de síntese química¹⁷.

3.7.4 Rota Química Via Líquida

Com a expectativa de superar as limitações do método de SSR, como as altas temperaturas de reação e a falta de homogeneidade, as rotas químicas por via úmida foram desenvolvidas como uma alternativa para sintetizar pós de YAG com elevado grau de pureza com sinterabilidade aprimorada, na qual as técnicas partem de soluções de sais ou alcóxidos de ítrio e alumínio, permitindo uma mistura dos reagentes em nível atômico e/ou molecular^{17,24}.

A principal vantagem dessa abordagem é a obtenção de produtos com excelente homogeneidade química, alta pureza e grãos finos, o que consequentemente reduz a temperatura necessária para a formação da fase YAG, nesse sentido, discutiremos métodos como a coprecipitação, a rota sol-gel e a hidrotérmica^{17,24}.

Dentre os métodos químicos úmidos para a síntese de pós, a coprecipitação tem o destaque como uma técnica versátil e conveniente, que permite um controle apurado sobre a morfologia e o grau de homogeneidade dos pós precursores de YAG, sendo amplamente utilizado na pesquisa e produção desse material^{16,17,24}.

O processo geral inicia-se com a preparação de uma solução catiônica, na qual sais de ítrio e alumínio — como nitratos, sulfatos ou cloretos — são dissolvidos em água deionizada, em adição, para a produção de YAG dopado, o sal do elemento dopante, como nitrato de neodímio ou de cério, é adicionado com o ajuste da proporção estequiométrica desejada¹⁷.

Posteriormente, um agente precipitante, como hidróxido de amônio ou bicarbonato de amônio (AHC), é adicionado à solução sob agitação para induzir a formação de um precipitado precursor, que após a precipitação, a solução é filtrada, e os pós obtidos são repetidamente lavados e secos antes da calcinação final para formar a fase YAG¹⁷.

Contudo, o sucesso desse método e a qualidade do pó final dependem de um controle rigoroso de diversas variáveis, sendo uma delas a concentração molar dos cátions na solução. Investigações mostram que altas concentrações podem ser prejudiciais, levando à formação de fases secundárias indesejadas, como a YAM¹⁶.

Em contrapartida, uma concentração moderada promove a formação de partículas uniformes e menores, facilitando a difusão iônica e permitindo a formação da fase YAG pura a temperaturas de calcinação mais baixas². Além da concentração, a temperatura da reação também é fundamental e deve ser mantida abaixo de 25°C para prevenir a formação dessas fases secundárias²⁶. Para aprimorar ainda mais o processo, a adição de etanol à solução do precipitante atua como um dispersante, promovendo uma mistura mais homogênea e beneficiando a formação da fase YAG²⁶.

Apesar de suas vantagens, como a redução da temperatura de síntese em comparação com a reação de estado sólido, o método de coprecipitação possui desvantagens também, sendo a principal delas, a contaminação do precipitado por ânions (como nitratos e cloretos) dos sais precursores, o que exige lavagens repetidas, que por sua vez, pode alterar a composição do material e dificultar o controle preciso da estequiometria ¹⁷.

O método sol-gel é outra técnica utilizada para a síntese de YAG, destacando-se por reduzir a temperatura de cristalização da fase pura para aproximadamente 900°C. O sucesso do método reside na formação de uma solução coloidal inicial (sol), onde os reagentes se misturam em nível atômico, que resulta em uma homogeneidade química excepcional e confere ao gel precursor uma sinterabilidade muito superior à dos pós preparados por métodos convencionais ²⁴.

No entanto, o processo enfrenta um desafio crítico durante a secagem, onde as partículas ultrafinas do gel tendem a se aglomerar prejudicialmente, que de forma paradoxal, a aglomeração gera um comprometimento na sinterabilidade do pó de YAG final, embora haja medidas especiais para minimizar esse problema, ele ainda não foi resolvido ²⁴.

Outra técnica é a pirólise por spray, que pode produzir pós altamente dispersos, almejando realizar a sinterização em temperaturas mais baixas, no entanto, a alta taxa de aquecimento e o curto tempo de aquecimento que são características do próprio processo, tendem a favorecer a formação de fases cineticamente estáveis como YAM e YAP, em vez da fase YAG, que é termodinamicamente estável ²⁴.

Vale o apontamento, que Kagawa *et al.* ²⁷ apesar de algumas tentativas, nunca conseguiram produzir por meio do processo de pirólise por spray. A síntese hidrotermal também é uma rota que consegue evitar o problema da aglomeração, mas exige o uso de instalações complexas e dispendiosas. Nesse método, a cristalização do YAG ocorre em temperaturas de 400°C a 700°C, necessitando de uma autoclave e de pressões entre 70 e 175 MPa por um longo período ²⁴.

Além desses, existem métodos diversos. Hess *et al.* ²⁸ utilizaram uma rota de combustão com glicina, onde uma solução de nitratos metálicos e glicina, ao ser aquecida rapidamente, entrava em ignição espontânea, resultando em um produto monofásico e cristalino.

Cinibulk *et al.*²⁹ preparou um precursor usando nitratos de alumínio e ítrio em etanol, com adição de ácido cítrico e etilenoglicol para formar uma resina polimérica. Panneerselvam *et al.*³⁰ empregaram uma síntese assistida por micro-ondas, expondo uma mistura de tri-sec-butóxido de alumínio e nitrato de ítrio em acetato de etila à radiação de micro-ondas para formar um pó precursor.

Também já foi utilizado processo de conversão por spray também foi utilizado, no qual uma solução de nitratos era nebulizada e aquecida a cerca de 125°C, sendo o produto intermediário posteriormente aquecido a 1000°C para obter YAG altamente cristalino²⁴.

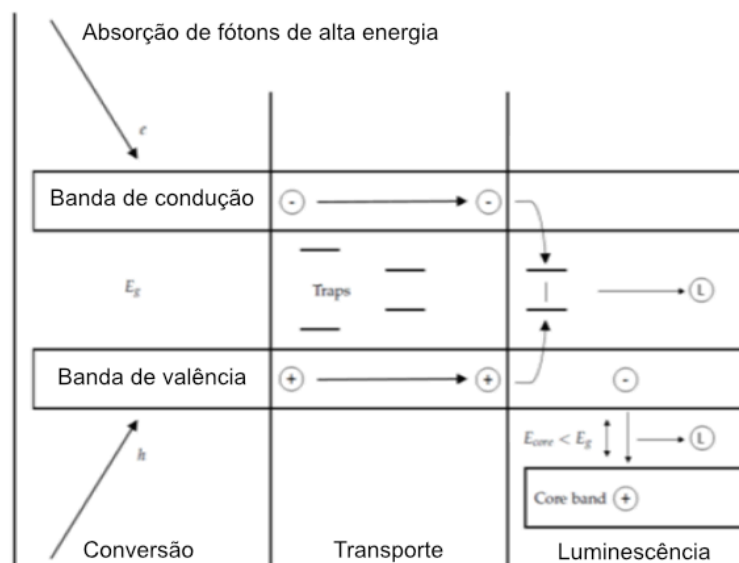
De fato, existem diversas rotas de síntese via úmida para a obtenção de YAG, e apesar dessa variedade, a literatura demonstra que a coprecipitação é uma das técnicas mais difundidas e exploradas, com muitos estudos que utilizam variações da coprecipitação, empregando diferentes sais e precipitantes, evidenciando sua ampla aplicação e importância na síntese desse material cerâmico¹⁷.

3.8 Cintiladores

Para uma melhor compreensão do processo de cintilação, primeiramente é importante descrever a estrutura de bandas de um material. Essa estrutura de bandas é dividida em três regiões críticas: banda de condução (CB), banda de valência (VB) e o gap de energia (E_g) que as separa³⁰.

A CB é composta por elétrons que possuem energia suficiente para se moverem livremente através do cristal, enquanto a VB é composta por elétrons ligados à estrutura do retículo. A CB e a VB são separadas pelo gap de energia, uma região onde não existem estados eletrônicos disponíveis, temos essa visualização na FIGURA 3.13³⁰.

FIGURA 3.13: Esquema de conversão cintiladora de um fóton de alta energia, adaptado da referência ³⁰.



A absorção de energia proveniente de interações com radiação pode promover elétrons para a banda de condução (CB), um mecanismo fundamental por trás do fenômeno da cintilação. Contudo, o decaimento direto desses elétrons por meio da emissão de fótons pode ser ineficiente, gerando fótons com energia fora do espectro visível e, portanto, indetectáveis por sistemas fotodetectores. Para contornar esse problema, utilizam-se materiais cintiladores, cuja função é deslocar o comprimento de onda do fóton emitido para a faixa do visível ou próximo a ele ³⁰.

Para intensificar essa emissão de luz visível, uma pequena quantidade de impureza, conhecida como ativador ou dopante, é introduzida na estrutura do retículo cristalino. Esses ativadores criam sítios energéticos especiais, chamados de centros de luminescência ou de recombinação, que modificam a estrutura de bandas e se localizam dentro do "gap" de energia — uma região tradicionalmente proibida ³⁰.

Ao serem temporariamente aprisionados nesses sítios, os elétrons são removidos da banda de condução. A transição subsequente para a banda de valência (VB) ocorre a partir desses níveis de menor energia, resultando na emissão de fótons com energias mais baixas, que se enquadram no espectro visível. Esse aprisionamento temporário é vantajoso, pois impede a recombinação imediata e não-radiativa com o retículo, garantindo que a luz gerada consiga escapar do material cintilador para ser detectada ³⁰.

A cintilação em materiais inorgânicos pode ser descrita em três fases: evento de ionização que cria um buraco na camada interna e um elétron primário com alta energia. Quando a energia do elétron se torna inferior ao limiar de ionização, os elétrons e buracos térmicos se termalizam. Esse processo, por sua vez, transfere energia para excitar os centros luminescentes no gap de energia. As espécies luminescentes excitadas relaxam para o estado fundamental, ocorrendo então a emissão da luz de cintilação ³⁰.

3.8.1 Cintiladores Inorgânicos: Propriedades

Temos propriedades importantes que são consideradas na avaliação de materiais candidatos a cintiladores que incluem: densidade, transparência, viabilidade de produção e usinabilidade, rendimento luminoso, linearidade da emissão de luz, tempo de decaimento e pós-luminescência.

A primeira e mais básica, é a alta densidade sendo de uma importância crítica as para aplicações de alta energia, devido ao maior poder de barragem intrínseco proporcionado pela rede do material hospedeiro. Os cintiladores também se beneficiam de elementos com alto número atômico efetivo (Z_{eff}), os quais possuem maior tamanho físico dentro da rede cristalina, sendo mais eficazes na absorção de partículas de alta energia dentro do cristal. Além disso, uma densidade mais elevada também permite a redução do tamanho físico do detector, o que é relevante para aplicações em campo ³⁰.

A transparência de um cintilador é uma propriedade crucial que define sua eficiência em guiar os fótons de cintilação, gerados internamente, até um fotodetector. Quando partículas de alta energia atingem a face de entrada do cristal, a luz produzida precisa atravessá-lo, sendo transportada por múltiplas reflexões e espalhamentos em seu interior e em suas superfícies ³⁰.

Para maximizar a detecção, é fundamental minimizar o caminho óptico percorrido por esses fótons, pois trajetos mais longos aumentam a chance de auto absorção da luz e tornam o material mais vulnerável a perdas de eficiência por danos de radiação ³⁰.

A seleção de materiais para cintiladores é guiada por fatores práticos como facilidade de produção e usinagem, que impactam diretamente o custo. A necessidade de produzir geometrias cristalinas específicas e reproduzíveis para os detectores torna a usinagem um processo delicado, onde a clivagem (fratura) do cristal é um risco constante ³⁰.

Além da usinabilidade, o material deve possuir resistência química, mecânica e à radiações adequadas. Idealmente, prefere-se cristais que sejam termicamente estáveis entre sua fusão e a temperatura ambiente, pois sua ausência de transformações de fase ou decomposição simplifica enormemente o processo de produção ³⁰.

Devemos levar em conta também, o rendimento de luz (LY), que é medido em fótons/MeV, onde o LY de um cintilador é determinado pelos processos que excitam os centros de luminescência dos íons cintilantes. O número de fótons UV-Vis, N_{ph} , produzidos por unidade de energia pode ser expresso como:

$$N_{ph} = (E/\beta \cdot E_g) \cdot S \cdot Q \quad 30$$

Onde E é a energia, β representa a energia média necessária para produzir um par elétron-buraco excitado, E_g é a energia de gap (banda proibida), S e Q são as eficiências quânticas das etapas de transporte e luminescência, respectivamente. A energia média necessária para produzir um par elétron-buraco excitado relaciona-se com a energia tal que $\beta \approx 2-3,6$. E a eficiência relativa de um cintilador, η , onde E_{gen} é a energia do fóton UV-Vis pode ser expressa como:

$$\eta = (E_{gen} \cdot N_{ph}) / E \quad 30$$

A avaliação de um material cintilador deve considerar a resolução de energia, que é a medida da capacidade de um sistema detector distinguir entre diferentes energias de fótons gama. A luz visível ou UV gerada pelo cintilador é captada com alta sensibilidade por fotodetectores, como os de estado sólido ou fotomultiplicadores.

A resolução do sistema é então definida numericamente pela Largura Total à Meia Altura (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) do fotopico, dividida pela energia do pico. Sendo assim, a resolução de energia está diretamente ligada ao LY do cintilador, pois a quantidade de luz produzida afeta a precisão da medição ³⁰.

A performance de um cintilador é medida por quão próximo ele chega do cenário ideal: converter um fóton gama em luz visível de forma perfeitamente proporcional. Contudo, processos como o espalhamento Compton (onde um fóton perde energia ao interagir com um elétron) e irregularidades na microestrutura do cristal introduzem ineficiências ³⁰.

Esses fenômenos criam uma resposta não linear, onde a quantidade de luz emitida não escala de forma previsível com a energia do fóton gama incidente. Essa não proporcionalidade é um dos fatores mais críticos que determinam a resolução de energia, sendo que qualquer desvio da linearidade ideal compromete o desempenho do cintilador ³⁰.

E por último, o tempo de decaimento, também conhecido como a resposta do cintilador, é um fator importante na determinação da resolução temporal, quanto mais rápido é o tempo de decaimento do íon luminescente, melhor será a resolução temporal, tendo em vista o íon de Ce^{3+} , a transição óptica se dá de 4f–5d, e apresenta tempo de decaimento típico na faixa de 10 a 60 ns ³⁰.

O fenômeno do *afterglow*, diretamente relacionado ao tempo de decaimento, descreve a fração de luz cintilante que perdura por um tempo após a fonte de radiação ionizante ser removida. Sua origem está no aprisionamento temporário de elétrons e lacunas em “armadilhas” na estrutura do material, o que leva a uma recombinação radiativa retardada ³⁰.

Como consequência, a emissão de luz se estende por um período significativamente mais longo que o desejado. Esse brilho residual é prejudicial em muitas aplicações, pois, se não for controlado, aumenta o tempo morto do detector e reduz sua capacidade de resolver eventos próximos no tempo (resolução temporal) ³⁰.

4 METODOLOGIA

Nesse capítulo, apresentam-se os materiais, os equipamentos e o método experimental para obtenção do pó, tanto pelo procedimento descrito no artigo de referência quanto pelo método desenvolvido no presente projeto. Também são detalhadas as etapas de calcinação, preparação da pastilha, sinterização e pós-processamento.

4.1 Materiais

Descrição dos reagentes utilizados para a síntese do material: Bicarbonato de amônio >99,0%, Sigma-Aldrich; Óxido de ítrio 99,99%, Sigma-Aldrich; Nitrato de alumínio nonahidratado >98%, Sigma-Aldrich; Ácido nítrico 65,0-67,0%, Sigma-Aldrich;

4.2 Preparo das soluções

Para o preparo da solução estoque de nitrato de ítrio, foi inicialmente pesado em um béquer 0,1 mol de óxido de ítrio, foi adicionado 100 mL de água deionizada e ligou a agitação. Foi aquecido até estabilizar a temperatura em 60 °C, foi adicionado aos poucos ácido nítrico em excesso até dissolver todo o óxido presente na solução.

Mantendo o aquecimento, foi deixado para evaporar o excesso de ácido e, gradualmente, foi acrescentado 100 mL de água deionizada. Foi desligado o aquecimento e a solução foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente, após, foi transferido para um balão volumétrico de 1 L quantitativamente e completado até o menisco, e transferido para um frasco de armazenamento.

Para o preparo da solução estoque de nitrato de alumínio, foi inicialmente pesado em um béquer 0,15 mol de nitrato de alumínio, foi adicionado 100 mL de água deionizada apenas para solubilização do reagente, foi transferido para um balão volumétrico de 1 L quantitativamente e completado até o menisco, e transferido para um frasco de armazenamento.

Para a solução estoque de nitrato de cério, foi inicialmente pesado 0,0303 mol de nitrato de cério e o mesmo procedimento para o preparo da solução de nitrato de alumínio foi repetido para essa solução.

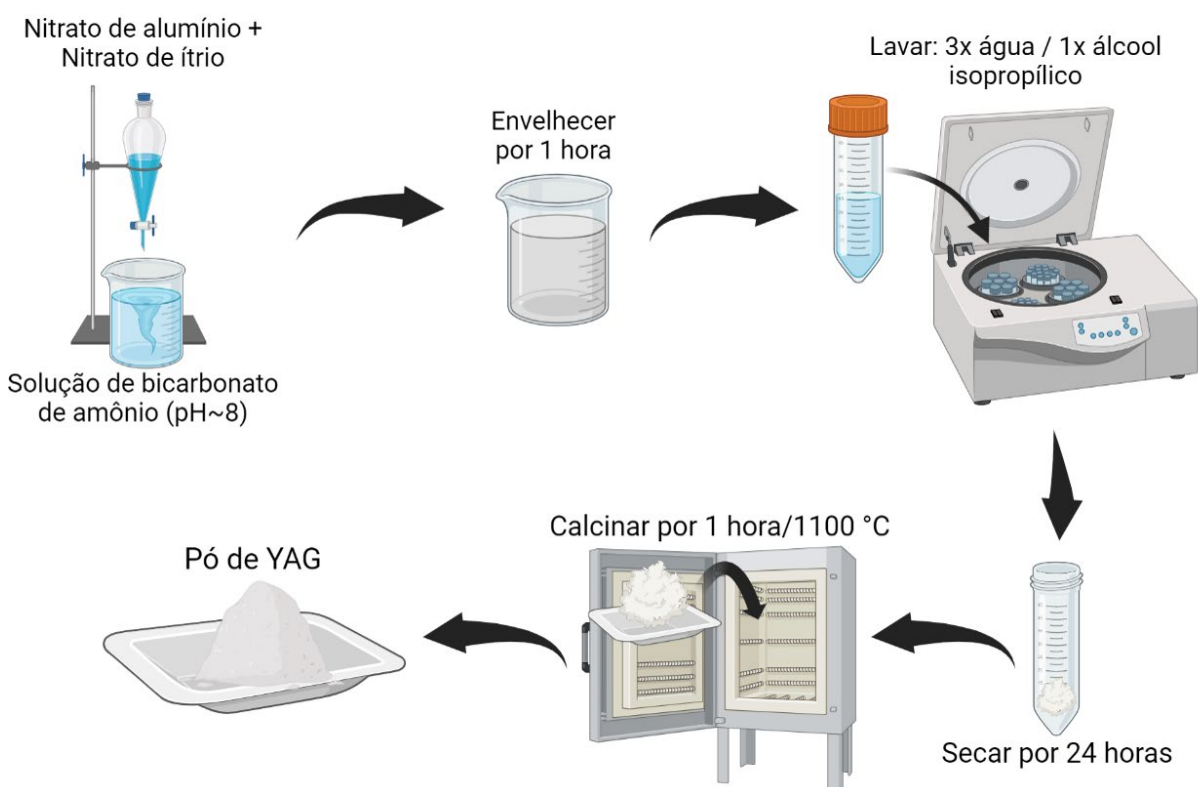
4.3 Síntese YAG:Ce - Preliminar

Inicialmente, foi preparado a solução precipitante de bicarbonato de amônio, sendo adicionado em um béquer, 0,48 mols de bicarbonato de amônio (AHC - *Ammonium Hydrogen Carbonate*). Em outro béquer com 100 mL de água deionizada sob agitação, foi adicionado o bicarbonato de amônio e lavando o béquer do reagente com mais 220 mL de água, adicionando-a na solução para evitar perda de reagente, então manteve sob agitação até dissolver completamente. Após completa dissolução, reservou-se a solução tampada com papel-alumínio.

Para o preparo da solução dos íons metálicos (Y, Al e Ce), foi transferido para um béquer usando uma proveta, 25,8 mL de solução 0,2 M de nitrato de ítrio, 54,6 mL de solução 0,15 M de nitrato de alumínio, 1,5 mL de solução 0,0303 M de nitrato de cério, a mistura das soluções foi homogeneizada e transferida para um funil de adição.

Para o preparo do precursor de YAG, foi montado um sistema com um suporte universal e um funil de adição com a solução dos íons metálicos, a torneira fechada inicialmente. Logo abaixo foi posicionado o béquer com a solução de bicarbonato de amônio 1,5M e mantido sob agitação média-forte. A FIGURA 4.1 ilustra o procedimento do preparado do pó de YAG no geral.

FIGURA 4.1: Esquema geral de síntese do YAG pelo procedimento, adaptado da referência ².



Foi iniciado o gotejamento, mantendo 1 gota/segundo para obter uma taxa de adição de 3 mL/min, após finalizado o gotejamento, a solução foi deixada envelhecer por mais uma hora.

Por fim, para encerrar o processo de síntese, a reação foi centrifugada, lavada três vezes com água deionizada e uma vez com álcool isopropílico. Foi mantida na estufa à 75 °C por vinte e quatro horas. Retirado da estufa, o pó precursor foi moído com pestilo e almofariz de quartzo, e colocado em um tubo Falcon, foram separadas amostras para realizar análises de TG/DSC e DRX.

Para o processo de calcinação, o pó precursor foi colocado em uma barquinha de alumínio, e calcinado nas temperaturas de 900 °C e 1100 °C durante uma hora com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Ao final da calcinação as amostras foram utilizadas para as análises de TG/DSC e DRX.

4.4 Preparo das pastilhas para sinterização

Para o preparo e confecção da pastilha, foi pesado 0,2 gramas de pó de YAG obtido após a calcinação à 1100 °C, após isso, usou o ácido esteárico nas paredes internas do molde como lubrificante sólido para reduzir o atrito entre os componentes do molde, e adicionou o pó para fazer a pastilha, com o molde pronto, levamos para a prensa uniaxial e foi aplicado uma pressão de 173 MPa. Foi retirado a pastilha a verde do molde e submetida a um pré-tratamento térmico no forno Carbolite, de 650 °C por três horas com uma rampa de 30 °C/min para retirar gases e água, e decompor o ácido esteárico antes de ir para a sinterização.

4.5 Procedimento de sinterização das pastilhas

Após o pré-tratamento a pastilha pode ser colocada sob uma pastilha de sacrifício dentro do forno do tipo mufla (EDG - 1800 Sinter) e é realizado a sinterização da pastilha com uma temperatura de 1650 °C por três horas, a rampa de aquecimento do forno EDG é de 10 °C/min. Após o resfriamento total da pastilha, pode ser feito um pós-tratamento térmico no forno Carbolite, de 1000 °C por três horas com uma rampa de 30 °C/min, para eliminação de possíveis vacâncias ou impurezas resultantes do processo.

4.6 Preparo das amostras para análises

4.6.1 Análise Térmica

Para a análise de TG/DSC, foi realizado no equipamento STA 449 F3 Jupiter - NETZSCH Analyzing & Testing, sob as condições de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de ar sintético.

4.6.2 Análise de DRX

As análises de DRX de todas as amostras foram realizadas no equipamento Bruker D8 Advance Eco, com passo de 0,04° para uma varredura padrão e passo de 0,01° para uma varredura de refinamento Rietveld.

4.6.3 Análise de SEM

A análise de SEM foi realizada no microscópio Thermo Fisher Scientific Inspect F50 para a pastilha, onde é fraturada ao meio, e uma metade é montada no suporte do porta amostra do equipamento com um aterramento de fita de cobre e uma camada de recobrimento de carbono de 8 nm para melhoria de sinal.

4.6.4 Análise de TEM

A análise de TEM foi realizada no microscópio Thermo Fisher/FEI Titan Cubed Themis, apenas do pó calcinado, onde é pego uma ponta de espátula da amostra e é colocado em um Eppendorf de 2 mL com 1,5 mL de álcool isopropílico, onde é deixado no ultrassom por 30 minutos. Após isso, é gotejado 10 µL em uma grade de TEM, e é realizado uma limpeza da grade em plasma de argônio 75% - oxigênio 25% por 15 segundos no equipamento Plasma Cleaner Model 1020 da Fischione Instruments.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

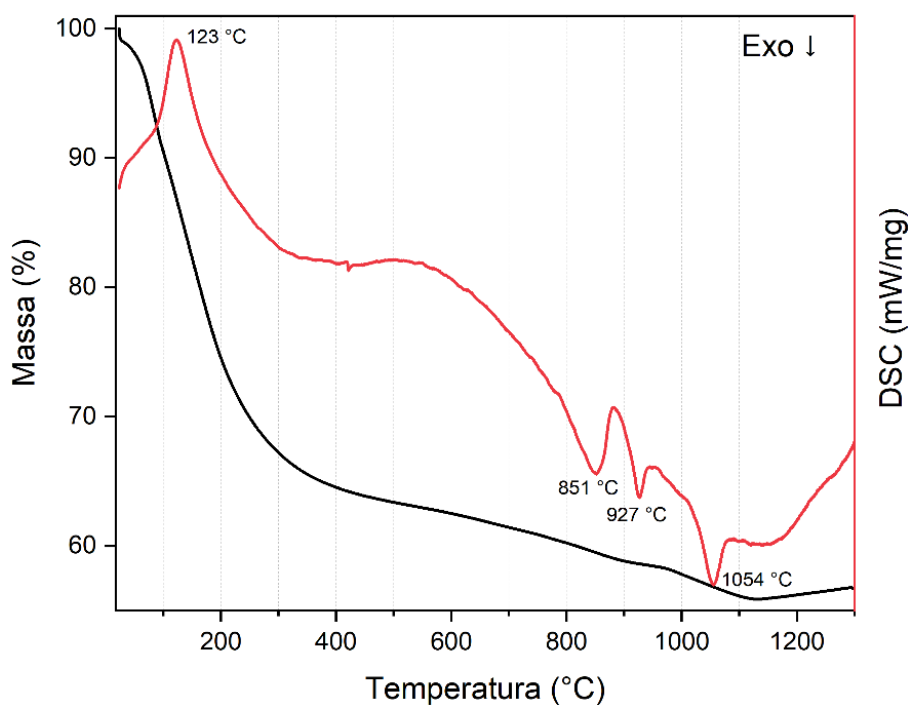
5.1 Analisando a síntese preliminar

Buscando verificar os resultados obtidos pelo artigo de interesse produzido por Li *et al.*² foi realizado uma síntese seguindo a metodologia descrita na sessão de métodos desse trabalho, e realizado análises de TG/DSC, DRX e microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

5.1.1 Análises Térmicas

As análises químicas de TGA/DSC, do precursor sem calcinação obtido pelo método de coprecipitação, estão apresentadas na FIGURA 5.1. Com a curva de TGA (preto) obtemos informação da variação de massa em função da temperatura e pela curva de DSC (vermelho) ela revela os eventos endotérmicos e exotérmicos, que podem ser diretamente correlacionados e comparados com os processos de decomposição e cristalização detalhados no artigo de Li *et al.*².

FIGURA 5.1: Gráfico de TGA/DSC da amostra de precursor produzido pelo método da coprecipitação.



Observa-se na curva TGA do material uma perda de massa inicial expressiva de aproximadamente 30%, entre a temperatura ambiente e cerca de 250°C, acompanhada por um amplo pico endotérmico na curva DSC com máximo em 123°C. Esse resultado está em boa concordância com dados da literatura ², que reportam um pico endotérmico ligeiramente mais agudo a 125°C, atribuído à evaporação de água adsorvida e à liberação de água molecular da decomposição do $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Portanto, o evento endotérmico principal a 123°C provavelmente engloba essas etapas de desidratação, acompanhado da decomposição inicial do precursor (como a liberação de amônia e a decomposição parcial dos grupos carbonato e hidroxila), o que é corroborado pela significativa perda de massa registrada.

Subsequentemente à fase inicial, a curva TGA revela uma segunda etapa de perda de massa, mais gradual e correspondente a aproximadamente 10%, que se estende de 250°C a 550°C. Li *et al.* ² reportam que a perda de massa em temperaturas elevadas (>400°C) é atribuída, principalmente, à decomposição adicional de espécies de carbonato.

Portanto, esta segunda etapa no precursor analisado deve corresponder à decomposição contínua dos componentes carbonato e hidróxidos remanescentes, levando à formação dos óxidos metálicos amorfos. A perda de massa total observada, atingindo cerca de 44% em torno de 1100°C, comparativamente aos 54,2% (até 1000°C) reportados na referência 2, a perda de massa total sugere que o teor de voláteis do precursor de YAG produzido é levemente diferente do material obtido por Li *et al.* ².

A análise DSC revela três eventos exotérmicos em altas temperaturas, com picos em 851°C, 927°C e 1054°C. Esses resultados estão em excelente concordância com os dados de Li *et al.* ², que reportaram picos a 917°C (formação de YAP) e 1000°C (formação de YAG).

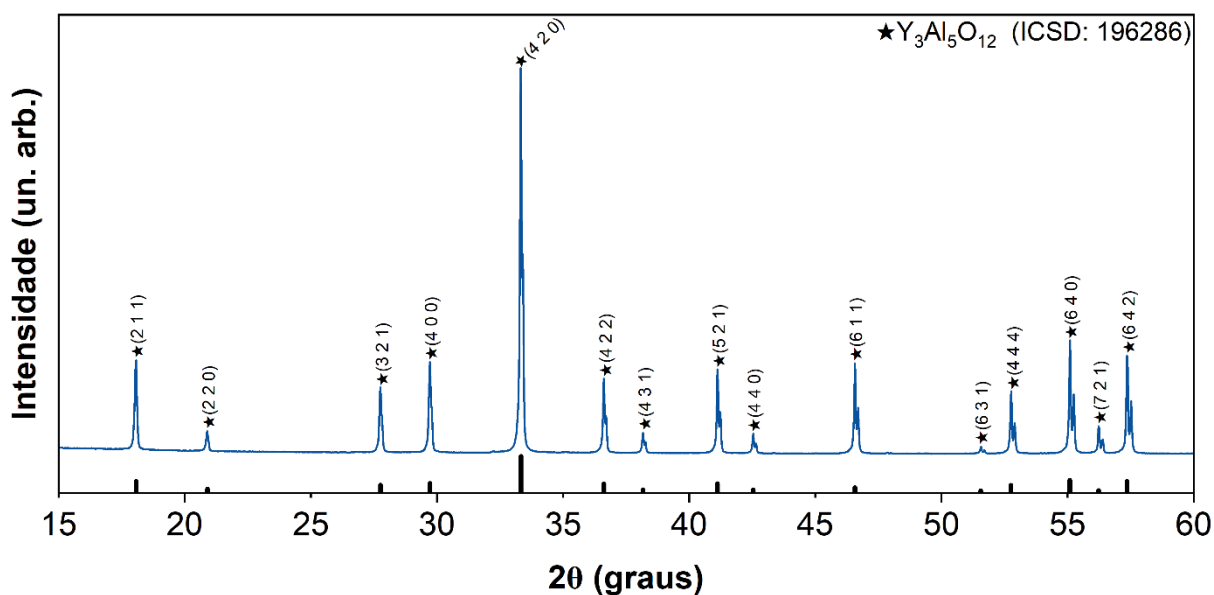
Embora os autores ² também observem o início da formação de YAG a 925°C e uma conversão quase completa para YAG na faixa de 1200°C, a correspondência dos principais picos exotérmicos é clara. Desse modo, o pico a 851°C pode ser atribuído à cristalização de uma fase intermediária YAM como foi reportado por Palmero *et al.* ¹⁹. O pico a 927°C é consistente com a formação de YAP, e o evento a 1054°C indica a cristalização principal da fase YAG.

É comum que pequenas discrepâncias nas temperaturas de pico ocorram, resultantes de ligeiras variações na estequiometria do precursor, no tamanho das partículas ou na calibração instrumental. Em suma, o comportamento térmico do precursor de YAG sintetizado assemelha-se notavelmente ao descrito por Li *et al.*², o que sugere a eficácia do método de síntese empregado na produção de um material com características térmicas e composicionais.

5.1.2 Análises Estruturais

O difratograma do pó apresentado na FIGURA 5.2, resultante da calcinação a 1100°C por 3 horas do precursor de YAG sintetizado com AHC, revela a formação da fase YAG com excelente pureza de fase e alta cristalinidade. A ausência de picos correspondentes a fases secundárias cristalinas, conforme analisado nos softwares de identificação de fase, é um indicativo da completa conversão do precursor para a fase YAG desejada.

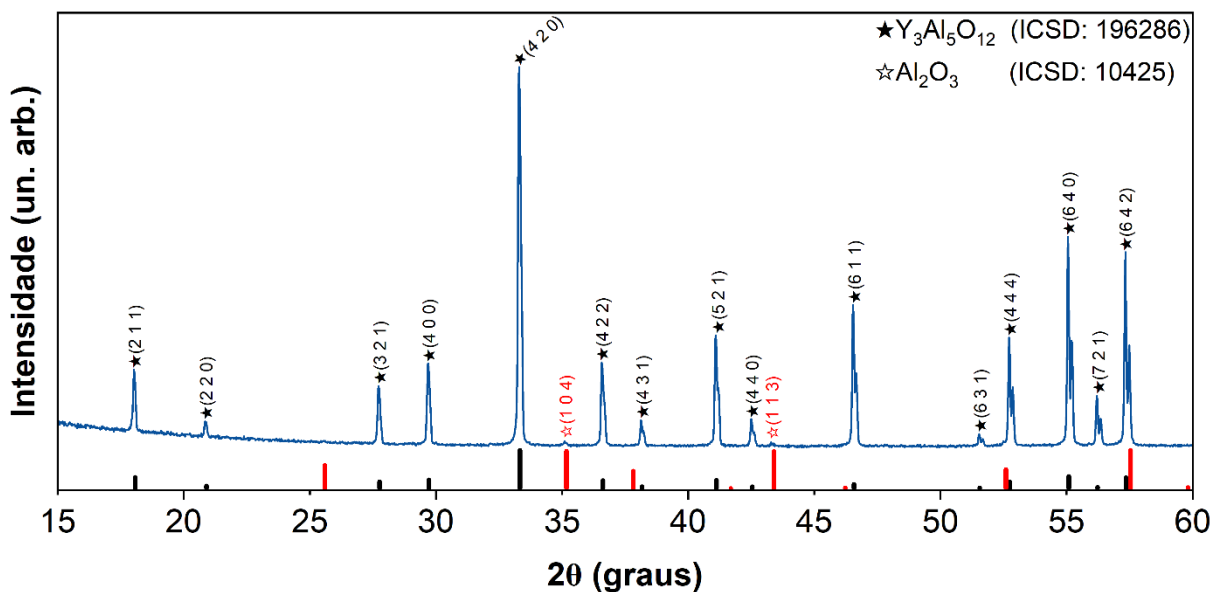
FIGURA 5.2: Difratograma de raios X do pó calcinado a 1100°C por 3 horas.



Os picos de difração são nítidos e suas posições angulares e intensidades relativas são totalmente consistentes com o padrão cristalográfico da estrutura cúbica do YAG (ICSD 196286). Esse resultado é consistente e corrobora com os achados de Li *et al.*² que investigaram o efeito do precipitante na síntese e sinterização de pós de YAG. No referido estudo, Li *et al.*² demonstraram que o precursor produzido pelo método com AHC cristalizou como YAG puro já a 900°C, sem a formação de fases intermediárias detectáveis por DRX, como é reportado pelo trabalho.

Eles atribuíram essa formação direta e pura do YAG à maior homogeneidade catiônica do precursor obtido com a utilização de AHC, também mencionam que acima de 900°C, observa-se um refinamento contínuo das formas e intensidades dos picos, indicando o crescimento dos cristalitos de YAG com o aumento da temperatura.

FIGURA 5.3: Difratoograma de raios-X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C.



A análise do difratograma de raios-X da pastilha de YAG visualizado na FIGURA 5.3, onde foi sinterizada a 1650°C por 3 horas e tratada termicamente a 1200°C, confirma a fase YAG como o principal constituinte cristalino, com picos bem definidos que indicam boa cristalinidade. Contudo, a identificação de picos correspondentes à α -alumina como fase secundária (notadamente em $2\theta \approx 35.16^\circ$ e 43.19°) é um achado significativo.

A presença de alumina na cerâmica de YAG sinterizadas é frequentemente um indicativo de um desvio da estequiometria precisa Y:Al de 3:5 no material de partida, resultando de uma deficiência de ítrio ou um excesso de alumínio.

Esse fenômeno é corroborado por estudos anteriores, onde Li *et al.*¹⁶ reportaram a formação de alumina em suas cerâmicas de YAG e atribuíram isso à não estequiometria do pó precursor, que era ligeiramente rico em alumínio, e de forma similar, Singh *et al.*²⁰ observaram α -alumina como fase secundária em amostras de Nd:YAG que apresentavam deficiência de ítrio.

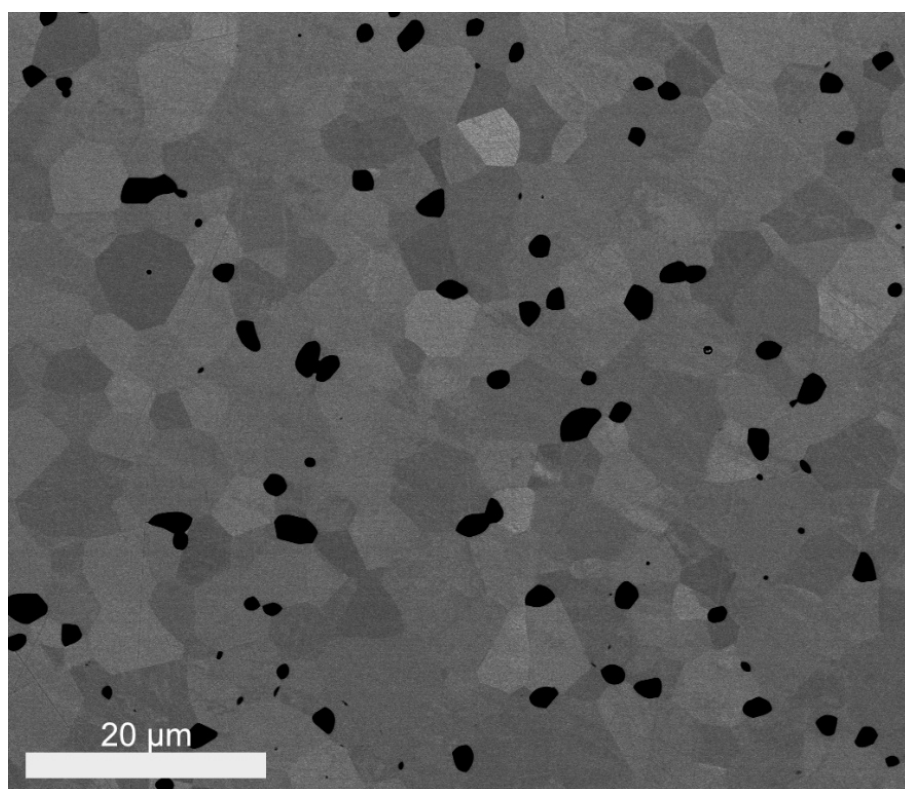
Considerando o estudo de Li *et al.* ², que detalhou a síntese de pós de YAG com alto grau de pureza e com alta sinterabilidade pelo método de coprecipitação com AHC, é relevante notar que, embora tenham demonstrado a excelente qualidade do pó calcinado, o referido trabalho não incluiu um difratograma de raios-X da pastilha *após a sinterização*.

Isso implica que, mesmo partindo-se de um pó com alta pureza de fase, como o pó calcinado a 1100°C parecia ser, desvios estequiométricos sutis podem levar à segregação de fases secundárias, como a alumina, durante a etapa de sinterização a temperaturas elevadas como 1650°C. Nesse estágio, a intensificação da difusão atômica pode exacerbar e revelar desequilíbrios composicionais pre-existentes que não eram detectáveis no pó.

5.1.3 Análises Morfológicas

Para aprofundar a discussão iniciada com a análise de DRX da pastilha sinterizada, que indicou a presença de alumina como fase secundária, foi realizada uma investigação microestrutural e composicional por SEM acoplada à análise de EDS.

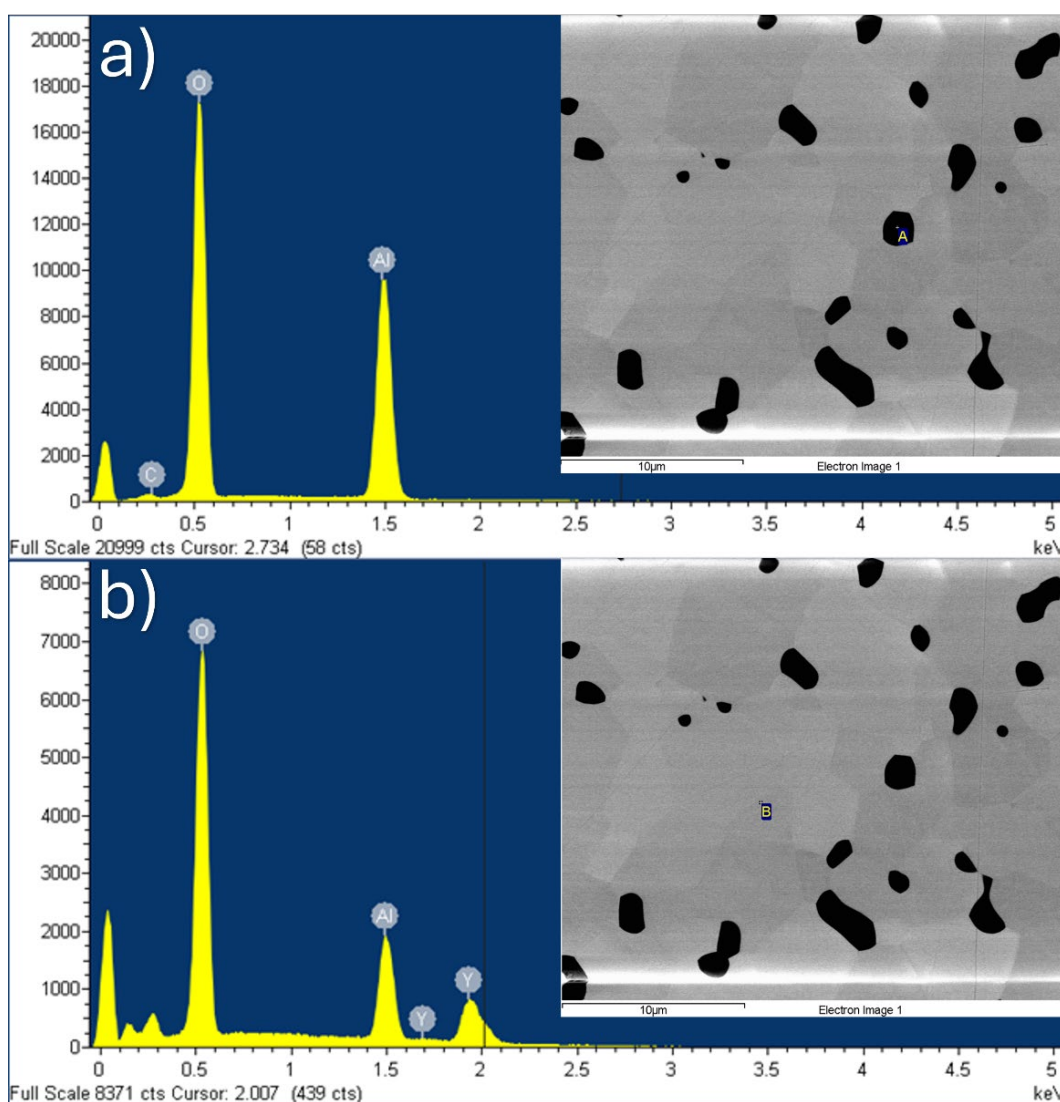
FIGURA 5.4: Imagem de BSE obtida por SEM utilizando o detector vCD, da pastilha de YAG produzida com o pó calcinado a 1100°C por 3 horas.



As observações corroboram e expandem os achados do DRX, a imagem obtida por SEM utilizando elétrons retroespalhados (BSE) da superfície da pastilha sinterizada (FIGURA 5.4) revela uma microestrutura densa com grãos bem definidos. Notavelmente, a imagem de BSE, que é sensível ao número atômico médio (Z) das fases presentes, exibe regiões com diferentes contrastes.

Observam-se grãos majoritariamente mais claros, que constituem a matriz da cerâmica, e fases secundárias que aparecem como regiões mais escuras, frequentemente localizadas nos contornos de grão. Considerando que o YAG apresenta $Z_{\text{médio}}$ igual a 13,9 e a alumina um $Z_{\text{médio}}$ igual a 10, logo, as regiões mais brilhantes na imagem BSE correspondem à matriz de YAG, enquanto as regiões mais escuras são consistentes com a presença de uma fase com menor número atômico médio, como a alumina.

FIGURA 5.5: Imagem de BSE obtida por SEM, da pastilha de YAG com a análise de EDS e seus gráficos mostrando a proporção dos elementos detectados.

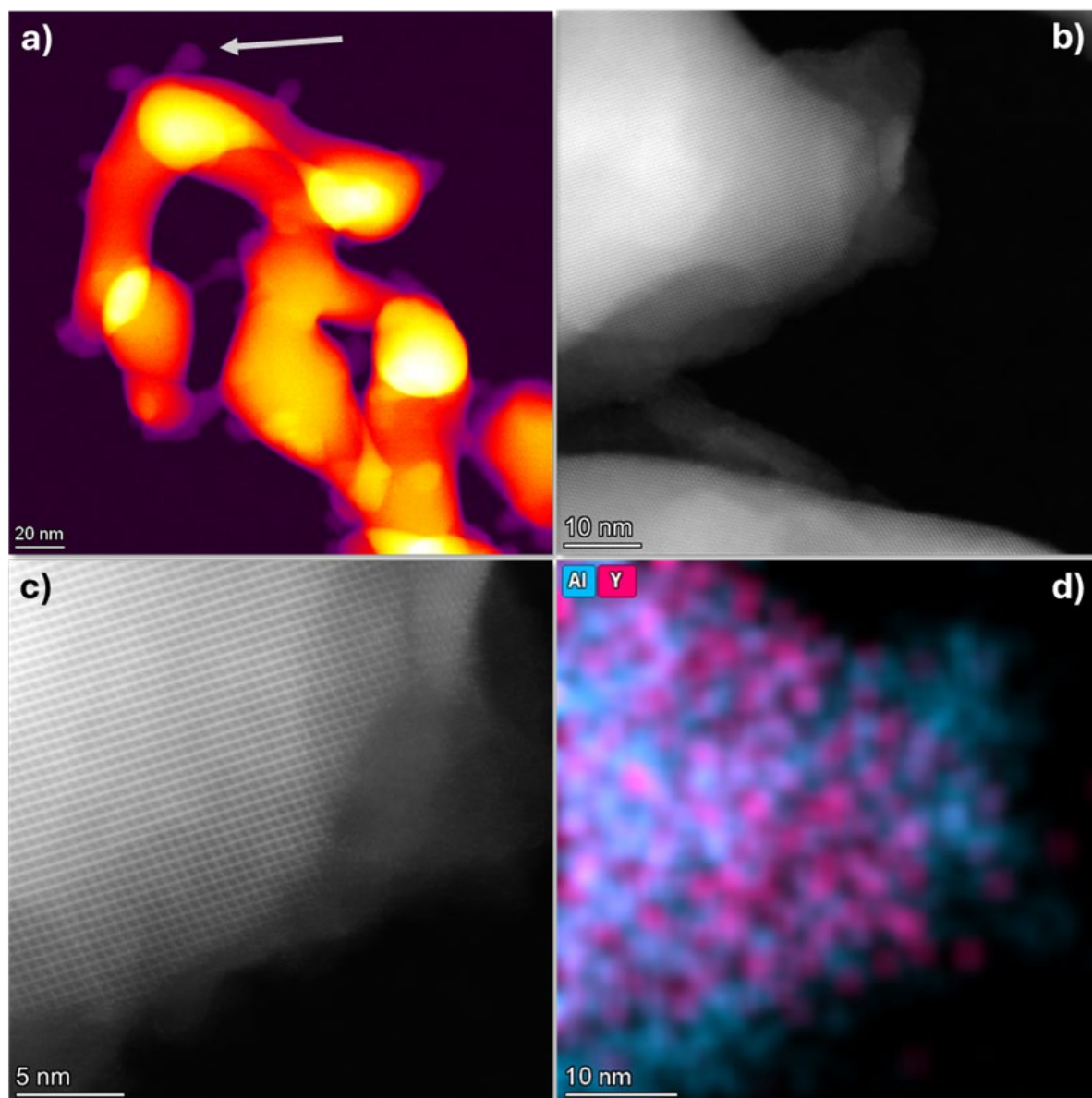


Para confirmar a natureza dessas fases, foram realizadas análises de EDS em pontos específicos conforme FIGURA 5.5. A análise no ponto a, direcionada a uma das regiões mais escuras e intergranulares, apresentou um espectro dominado por picos de alumínio e oxigênio, com a ausência de ítrio. Esta assinatura elementar é compatível com a fase alumina.

Por outro lado, a análise no ponto b, localizado sobre um dos grãos da matriz brilhante, revelou um espectro de EDS com picos intensos correspondentes aos elementos ítrio, alumínio e oxigênio. Esta composição elementar é característica da fase YAG, confirmando a natureza da matriz principal da cerâmica. A presença de um pico de carbono em ambos os espectros é devido à preparação da amostra com um recobrimento de carbono.

Dessa forma, as análises de SEM e EDS fornecem evidências microestruturais e composicionais diretas que não apenas confirmam a identificação de alumina como fase secundária feita por DRX, mas também elucidam sua distribuição preferencial nos contornos de grão da matriz de YAG. Esses resultados reforçam a discussão anterior sobre a provável origem desta fase secundária estar relacionada a um desvio da estequiometria Y:Al no pó de partida, possivelmente um excesso de alumínio.

FIGURA 5.6: Análise de STEM-HAADF e EDS do pó calcinado de YAG. (a) Região de baixo Z identificado por HAADF; (b-d) alta magnificação e mapeamento por EDS revelando regiões ricas em alumínio, confirmando a presença de alumina amorfa não detectada por DRX.



Para aprofundar a compreensão sobre a pureza do pó de YAG calcinado a 1100°C, que aparentava ser monofásico por DRX, foi realizada uma análise por microscopia eletrônica de transmissão em modo de varredura (STEM) com detector anular de campo escuro de alto ângulo (HAADF) e mapeamento por EDS (FIGURA 5.6). Esses resultados fornecem uma evidência crucial que reconcilia a aparente pureza do pó com a subsequente detecção de alumina na cerâmica sintetizada.

A análise por HAADF, uma técnica sensível ao número atômico (contraste por Z), revela na imagem (a) uma microestrutura composta por duas fases distintas. Observam-se partículas cristalinas brilhantes, correspondentes à fase de maior número atômico médio (YAG, devido à presença de ítrio), circundadas por um material de aparência amorfa e contraste escuro, indicando uma fase de baixo número atômico médio.

Para identificar quimicamente essas regiões, foi realizado um mapeamento por EDS em alta magnificação. As imagens (b) e (d) mostram a distribuição dos elementos alumínio e ítrio, respectivamente. O mapa de ítrio (rosa) confirma que esse elemento está localizado exclusivamente nas partículas cristalinas.

Em contrapartida, o mapa de alumínio (azul) mostra que esse elemento está presente tanto nas partículas cristalinas (como esperado para YAG) quanto na fase escura circundante. A combinação desses mapas demonstra que a fase escura é rica em alumínio, mas deficiente em ítrio, confirmando que se trata de uma forma de alumina.

A aparente contradição entre um pó de partida que se mostra monofásico por DRX e uma cerâmica sinterizada contendo alumina como fase secundária é resolvida pela análise microestrutural. As imagens de STEM-HAADF/EDS revelam a presença de uma fase de alumina amorfa no pó calcinado, explicando por que ela não foi detectada na análise inicial por DRX, uma técnica pouco sensível a fases não cristalinas.

Esse achado é a evidência direta da origem da alumina cristalina observada na pastilha final: um sutil desvio estequiométrico no precursor, especificamente um leve excesso de alumínio. Na temperatura de calcinação de 1100°C , esse excesso permaneceu como um componente amorfo disperso, abaixo do limite de detecção do difratômetro.

Contudo, durante a sinterização a 1650°C , a elevada energia térmica e a maior mobilidade atômica permitiram que o sistema avançasse em direção ao equilíbrio termodinâmico. Como resultado, o excesso de alumínio, que não foi possível ser acomodado na estrutura do YAG, segregou-se e cristalizou como a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, termodinamicamente estável e então facilmente identificável por DRX.

Em suma, o conjunto de caracterizações demonstra que, embora a rota de síntese tenha sido bem-sucedida em produzir um pó de YAG cristalino e aparentemente puro, o controle estequiométrico preciso na etapa de precipitação é o fator mais crítico e desafiador. A manifestação da fase de alumina apenas na cerâmica sinterizada final ressalta que mesmos pequenos desvios composicionais no precursor podem impactar diretamente a pureza de fase e, conseqüentemente, o potencial de transparência da cerâmica final.

5.2 Averiguando o limite de detecção quantitativo (LOD) por análise de DRX

A obtenção de cerâmicas de YAG com alta transparência óptica para aplicações avançadas exige um controle de pureza de fase absoluto. A presença de fases secundárias, como a alumina, é um problema recorrente que compromete severamente as propriedades ópticas, e sua formação está frequentemente ligada a desvios estequiométricos no material de partida.

O DRX é a ferramenta padrão para a verificação de fase, mas sua sensibilidade é limitada. Para quantificar esse limiar em um contexto prático, foi conduzido um estudo para determinar o limite de detecção (LOD) da alumina em uma matriz de YAG.

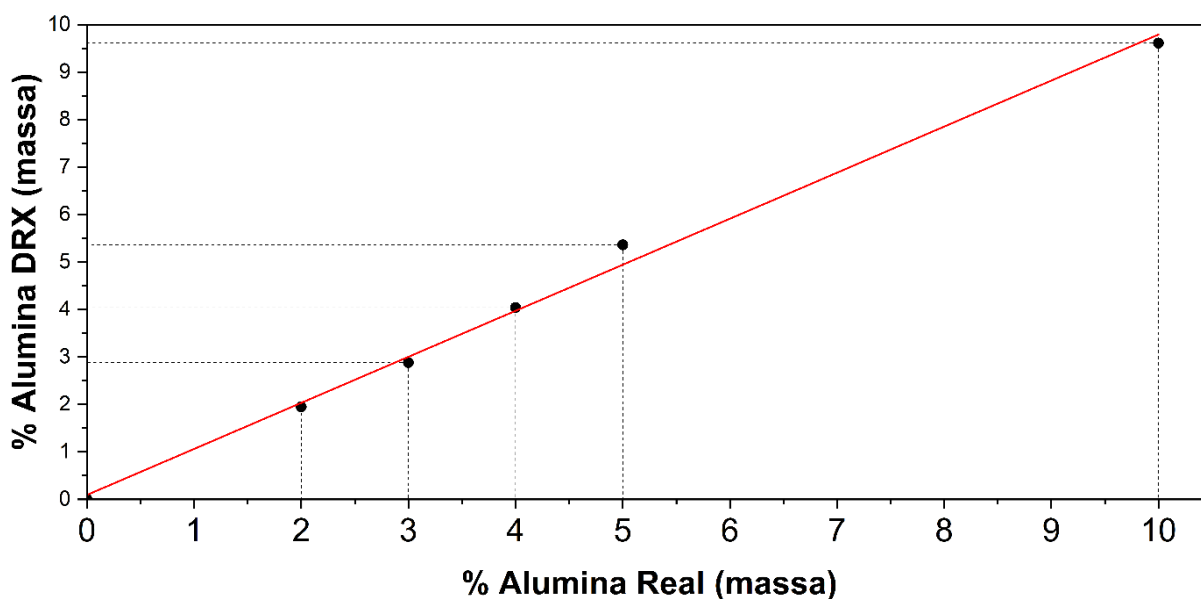
O método consistiu na adição de concentrações controladas de pó de alumina a uma matriz de YAG comercial de alta pureza, as misturas resultantes foram homogeneizadas e analisadas por DRX para se estabelecer o menor teor em que os picos característicos da alumina pudessem ser distinguidos do ruído de fundo do difratograma, os resultados obtidos das análises estão resumidos na TABELA 5.1 abaixo.

TABELA 5.1: Resultados obtidos das análises de DRX por refinamento Rietveld.

DRX	Real	DRX	Real
% Volume	% Volume	% Massa	% Massa
N.D.	1,15	N.D.	1
N.D.	1,5	N.D.	1,3
N.D.	1,84	N.D.	1,6
2,24	2,3	1,95	2
3,31	3,45	2,88	3
4,63	4,59	4,04	4
6,14	5,73	5,36	5
10,93	11,37	9,61	10

Inicialmente foi realizado as porcentagens de 1% a 5% e 10%, e como não foi detectado nenhuma fase de alumina na porcentagem de 1%, foram realizados mais dois testes para entender se cairia entre 1 e 2%, e mesmo assim ainda não foram detectadas. Com os dados da tabela foi produzido um gráfico para entender o comportamento dos dados, visualizado na FIGURA 5.7, os dados descrevem um comportamento linear cuja equação obtida é $y = 0,9696x$ com um R^2 de 0,9955.

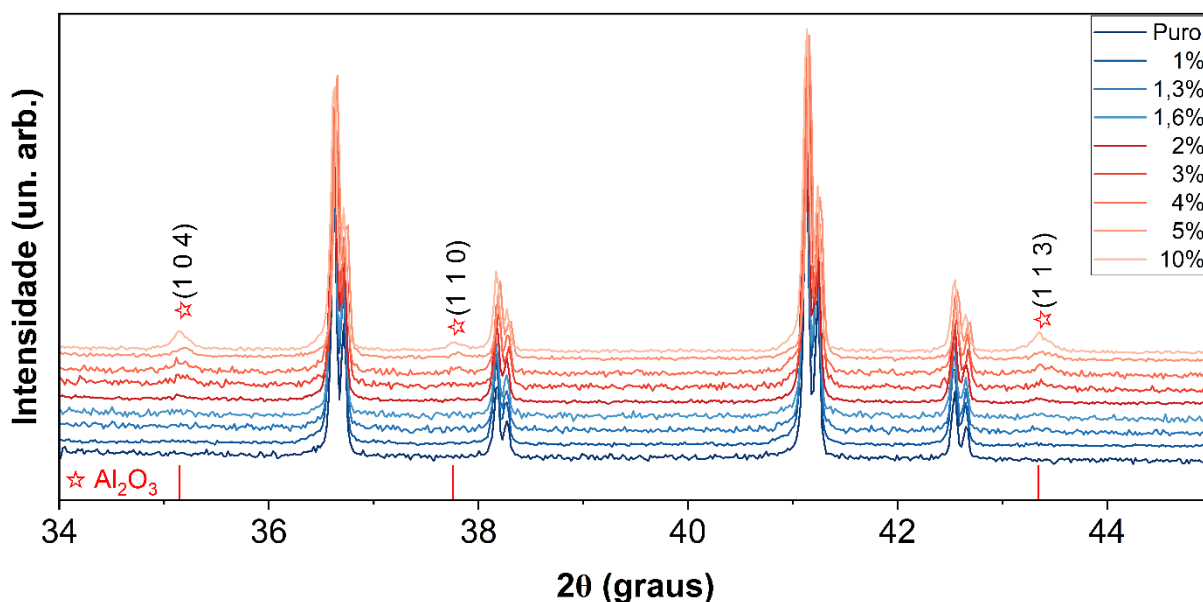
FIGURA 5.7: Gráfico do LOD da fase de alumina por análise de DRX.



Para investigar esse limiar com maior precisão, foi realizada uma varredura de DRX de alta sensibilidade, utilizando um passo lento ($0,01^\circ$) e um longo tempo de aquisição por passo (1920 segundos), focando nas regiões onde os principais picos da alumina (correspondentes aos planos 104, 110 e 113) aparecem sem sobreposição com os picos do YAG.

Conforme visualizado na FIGURA 5.8, mesmo com esse método otimizado para maximizar a razão sinal-ruído, os resultados confirmaram que abaixo de uma concentração de 2% de alumina, seus picos característicos são indistinguíveis do ruído de fundo do difratograma.

FIGURA 5.8: Difratoograma de raios x na região de interesse das amostras de YAG com adição de alumina.



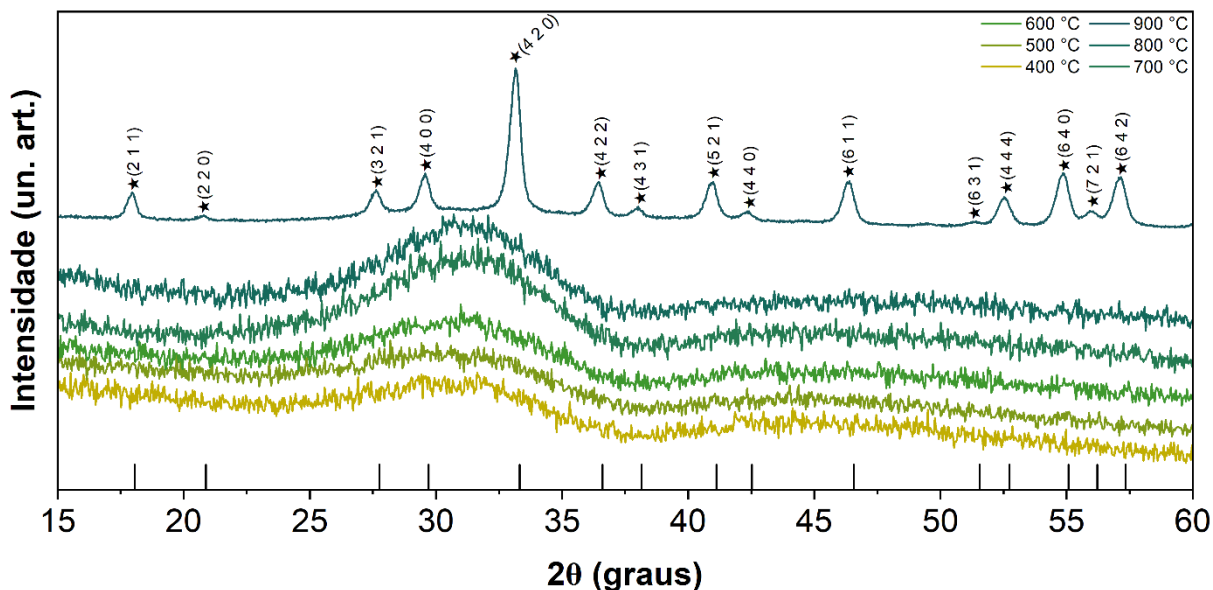
Portanto, esse estudo permitiu estabelecer que o limite de detecção prático para a fase cristalina de alumina em uma matriz de YAG, para a instrumentação utilizada, é de aproximadamente 2% em massa. Esta é uma conclusão crucial, pois implica que um pó de YAG sintetizado que aparenta ser monofásico por DRX pode, na realidade, conter até quase 2% de alumina cristalina, que é uma quantidade de fase secundária mais do que suficiente para introduzir centros de espalhamento de luz e impedir a obtenção de uma cerâmica com alta transparência, como foi observado anteriormente.

5.3 Estudo sobre a temperatura de calcinação

Para compreender as etapas críticas na síntese do YAG, investigou-se o efeito da temperatura de calcinação na obtenção de um pó monofásico e de alta cristalinidade. A evolução estrutural do material precursor foi avaliada por DRX em uma ampla faixa de temperatura, de 400 °C a 1500 °C, permitindo acompanhar a transição de um estado amorfo para uma estrutura cristalina bem definida.

O difratograma apresentado na FIGURA 5.9, exibe um conjunto de análises de raios x, mostrando a evolução estrutural do material quando submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico, que variam de 400 °C a 900 °C.

FIGURA 5.9: Difratogramas de raios x do pó de YAG calcinado nas temperaturas de 400 °C a 900 °C.

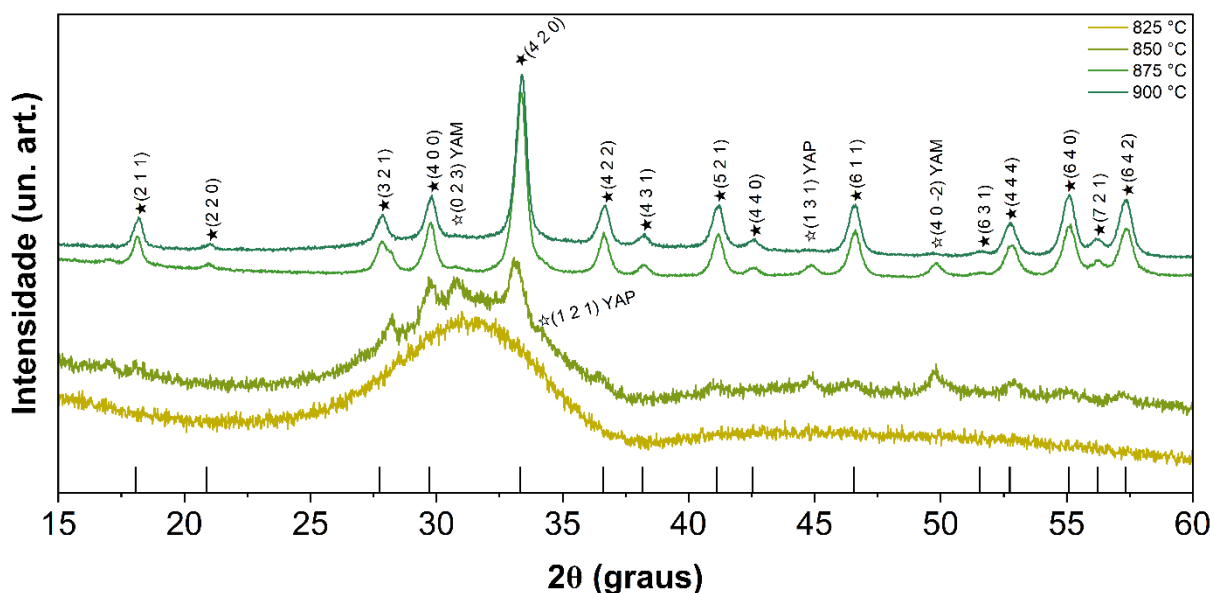


A análise inicial dos difratogramas obtidos entre 400 °C e 800 °C revela um perfil largo e pouco definido, característico de materiais com estrutura amorfa, com a ausência de picos cristalinos distintos, essa aparência é típica de um material com estrutura amorfa ou de baixa cristalinidade.

Contudo, uma mudança drástica ocorre no padrão de difração a 900 °C, que revela uma série de picos bem definidos, comprovando a formação de uma fase cristalina. A posição desses picos corresponde exatamente aos picos de Bragg de referência da fase YAG, o que confirma sua identidade. Esse resultado inicial sugeriu uma transição direta do estado amorfo para o cristalino, sem a formação de fases intermediárias.

Tal observação, no entanto, contradiz análises térmicas anteriores, que indicavam a formação de uma fase secundária de YAP antes da cristalização do YAG. Para investigar essa discrepância, novas análises foram realizadas nas temperaturas de 825, 850 e 875 °C, conforme apresentado na FIGURA 5.10.

FIGURA 5.10: Difratogramas de raios x do pó de YAG calcinado nas temperaturas de 825 °C a 900 °C.

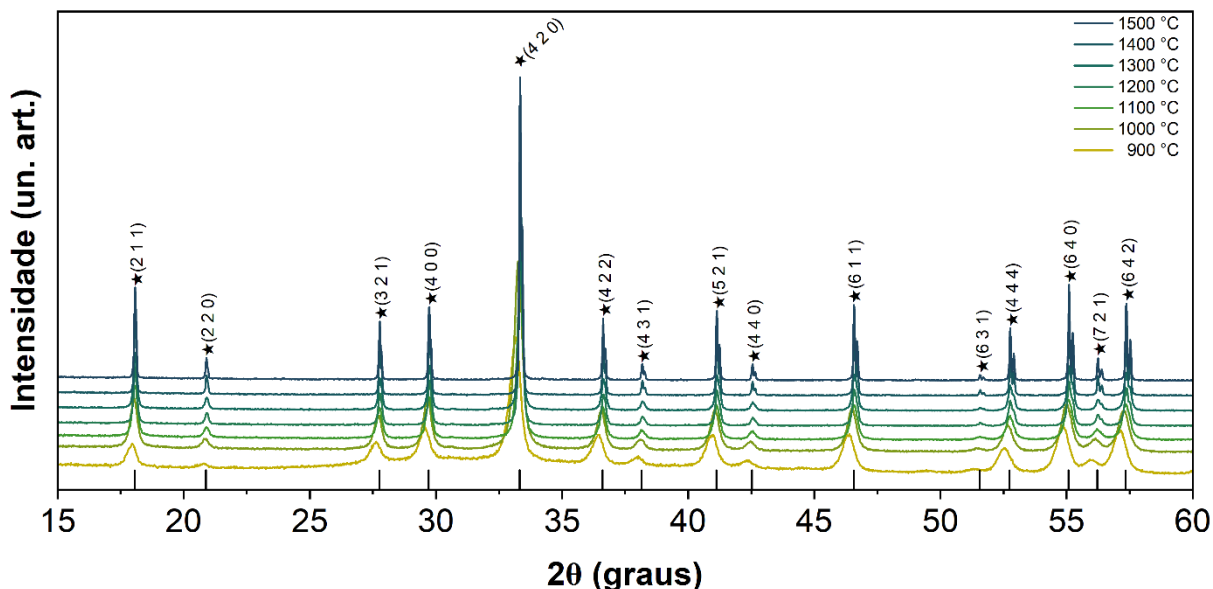


A análise em temperaturas intermediárias revelou que, a 825 °C, o material ainda se apresentava em estado amorfo. Com o aumento para 850 °C, iniciou-se o processo de cristalização, com o desenvolvimento dos picos principais da fase YAG, porém em coexistência com picos adicionais atribuídos às fases secundárias YAM e YAP.

Subsequentemente, a 875 °C, observou-se a diminuição na intensidade ou o desaparecimento dos picos das fases secundárias, enquanto os picos da fase YAG se tornaram predominantes. Esse estudo detalhado evidencia que a análise térmica realizada previamente não possuía sensibilidade suficiente para resolver os eventos de cristalização, que se sobrepõem devido à proximidade das temperaturas em que ocorrem.

Seguindo com o estudo das temperaturas, a FIGURA 5.11 exibe o conjunto de difratogramas que apresenta a evolução estrutural do material quando submetido as temperaturas de 900 °C a 1500 °C.

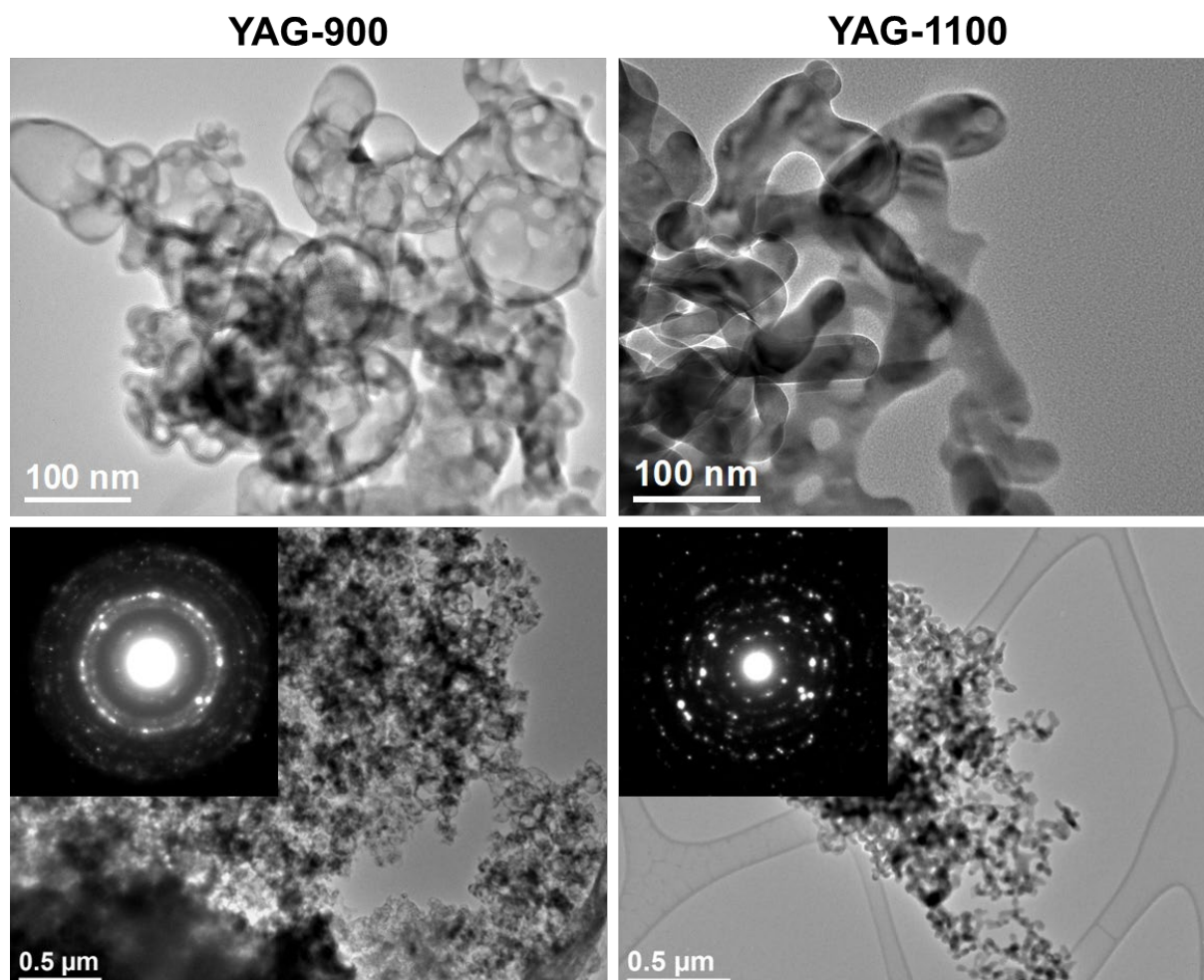
FIGURA 5.11: Difratogramas de raios x do pó de YAG calcinado nas temperaturas de 900 °C a 1500 °C.



A principal característica observada nesse conjunto de dados é a estabilidade da fase cristalina em toda a faixa de temperatura analisada, desde 900 °C até 1500 °C, isso indica que não ocorrem transformações de fase ou decomposição do material. Embora a estrutura cristalina seja a mesma, uma análise mais detalhada revela uma evolução na qualidade dessa estrutura que com o aumento da temperatura, os picos de difração tornam-se progressivamente mais intensos e visivelmente mais estreitos.

Esse refinamento dos picos, como pode ser visto, é um indicativo direto de um aumento da cristalinidade, cujo fenômeno é atribuído ao crescimento dos cristalitos e a redução de defeitos e na rede cristalina, processos que são termicamente ativados.

FIGURA 5.12: Imagens de MET e SAED dos pós de YAG calcinados a 900 °C e 1100 °C.



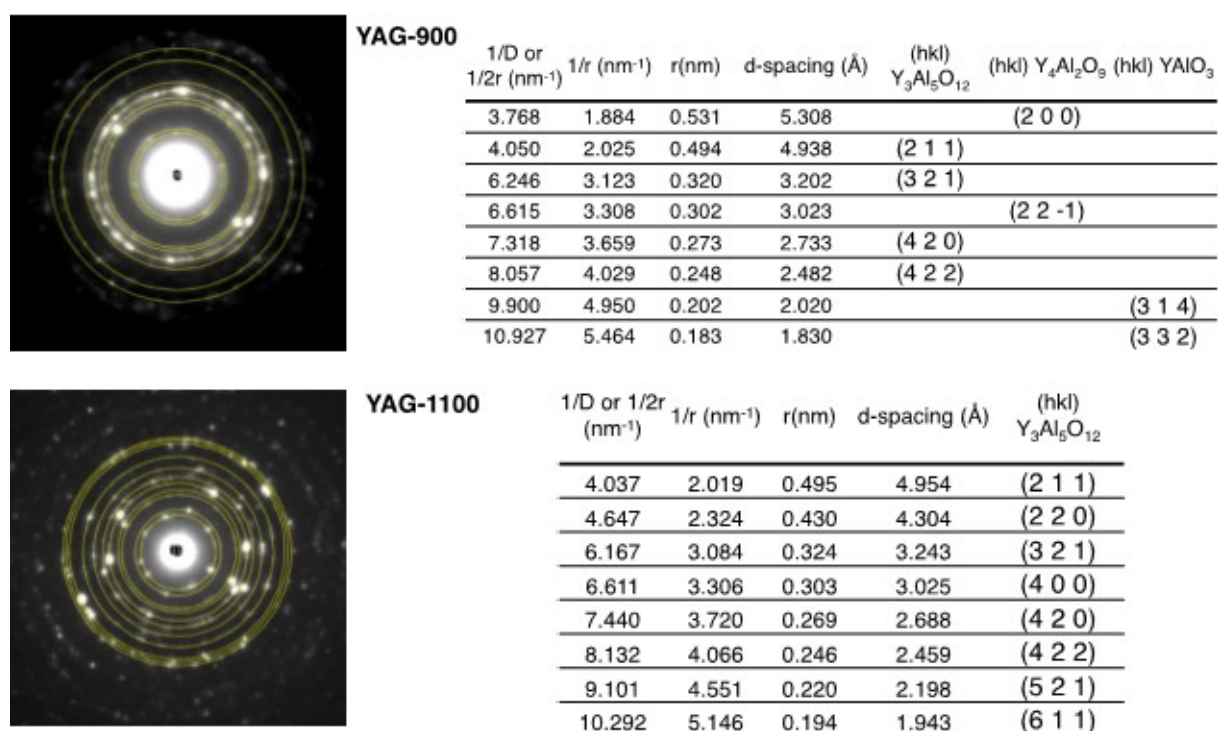
As imagens apresentadas na FIGURA 5.12 ilustram o desenvolvimento morfológico e o estado de cristalização dos pós de YAG submetidos à calcinação a 900 °C e 1100 °C. A amostra tratada a 900 °C exibe partículas de formato irregular e frouxamente agregadas, cuja cristalinidade parcial é evidenciada pelos anéis difusos na difração de elétrons.

Em contrapartida, a amostra a 1100 °C apresenta uma transformação microestrutural significativa, caracterizada pela formação de partículas facetadas e pela presença de múltiplas junções tipo "pescoço". Tais observações são fortemente sugestivas de um comportamento de sinterização incipiente, mediado por difusão em estado sólido.

Adicionalmente, os padrões de SAED (Difração de Elétron de Área Seleccionada) confirmam os achados do DRX, exibindo anéis bem definidos, consistentes com a fase cúbica do YAG. Essa análise revela também uma coalescência de partículas induzida termicamente, um processo microestrutural fundamental, que irá favorecer o fechamento de poros e a estabilização dos contornos de grão, para se alcançar a transparência óptica.

A técnica de SAED, contudo, é especialmente útil para revelar variações sutis na pureza de fase que não são facilmente detectáveis por DRX. A FIGURA 5.13, que compara os padrões obtidos para as diferentes amostras, ilustra claramente esse ponto.

FIGURA 5.13: Padrões de difração de elétrons comparando os pós de YAG calcinados a 900 °C e 1100 °C.



A análise detalhada dos padrões de SAED revela diferenças cruciais entre as amostras. A 900 °C, o padrão exibe anéis de difração fracos e adicionais, o que sugere a presença residual das fases intermediárias YAM e YAP resultantes de uma transformação de fase incompleta. Em nítido contraste, essas características estão completamente ausentes na amostra tratada a 1100 °C, que apresenta apenas anéis concêntricos e bem definidos, perfeitamente indexados à estrutura cúbica pura da granada.

Essa observação direta ressalta a superioridade do tratamento térmico a 1100 °C, que se mostra eficaz não apenas para alcançar alta cristalinidade, mas também para garantir a eliminação completa das fases de transição indesejáveis. Ficando sublinhada a importância de utilizar técnicas de difração local, como o SAED, para complementar análises de volume como o DRX, ou seja, a combinação de ambas as técnicas é fundamental na otimização da pureza de fase de cerâmicas avançadas.

5.4 Estudo de correção da síntese – Parte 1

Constatou-se a presença recorrente de alumina residual nas amostras cerâmicas após a sinterização, apesar de a síntese ser projetada com uma estequiometria rigorosamente controlada. Investigações preliminares indicaram que essa fase secundária já se encontra no pó precursor calcinado. Diante disso, tornou-se evidente que a análise por DRX, por si só, era insuficiente para elucidar a origem desse desvio composicional.

Para investigar a hipótese de um desvio estequiométrico originado nos precursores, a investigação foi direcionada à validação da concentração das soluções de partida. Com esse objetivo, realizou-se uma análise quantitativa por meio de duas técnicas complementares: análise gravimétrica, conduzida em triplicata com calcinação a 1200 °C, e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*).

TABELA 5.2: Tabela com as análises para determinar a concentração real das soluções estoques.

	[Mol/L]		[massa de íon M/grama de solução]	
	Al	Y	Al	Y
Calculado	0,15	0,2	0,0040	0,0178
Gravimetria	0,144	0,189	0,0038	0,0168
ICP	0,133	0,177	0,0036	0,0157

A análise comparativa de resultados químicos, como a apresentada na TABELA 5.2, exige a definição de um padrão de referência para avaliar a exatidão dos métodos empregados. Nesse contexto, a discussão será fundamentada na premissa de que os dados obtidos por ICP representam os valores verdadeiros da concentração de alumínio e ítrio na amostra. Tal suposição é plausível, dado que o ICP é uma técnica instrumental moderna de alta sensibilidade e exatidão, frequentemente utilizada para validação de métodos e certificação de materiais.

Partindo dessa premissa, o valor "calculado" deve ser interpretado como a concentração teórica alvo durante o preparo da solução. A comparação entre esse valor alvo (0,15 mol/L para Al; 0,2 mol/L para Y) e a concentração real medida pelo ICP (0,133 Mol/L para Al; 0,177 Mol/L para Y) revela uma discrepância significativa e consistente. O erro relativo entre o valor teórico e o real é de aproximadamente 12,8% para o alumínio e 13,0% para o ítrio, indicando que a concentração efetiva da solução é consideravelmente inferior à planejada.

A diferença substancial observada entre os resultados experimentais e os valores teóricos aponta para a existência de um erro, ocorrido durante a etapa de preparação da solução estoque. Fica, portanto, demonstrado que a solução precursora utilizada na síntese não possuía a concentração nominal que foi empregada como base para os cálculos estequiométricos.

A origem desse desvio pode ser atribuída a diversos fatores experimentais. Entre as causas mais prováveis, destacam-se: a pureza do reagente, que pode ser inferior à especificada pelo fabricante; a natureza higroscópica dos sais utilizados, que ao absorverem umidade resultam em uma massa real de analito inferior a pesada; perdas de material durante as transferências volumétricas; ou, ainda, imprecisões associadas à calibração de balanças e vidrarias.

Com a concentração real da solução estabelecida pelos dados de ICP, a avaliação do método gravimétrico pode ser realizada com maior critério. Os resultados da gravimetria (0,144 mol/L para Al; 0,189 mol/L para Y) são sistematicamente superiores aos valores de referência do ICP. A análise gravimétrica superestimou a concentração de alumínio em aproximadamente 8,3% e a de ítrio em 6,8%.

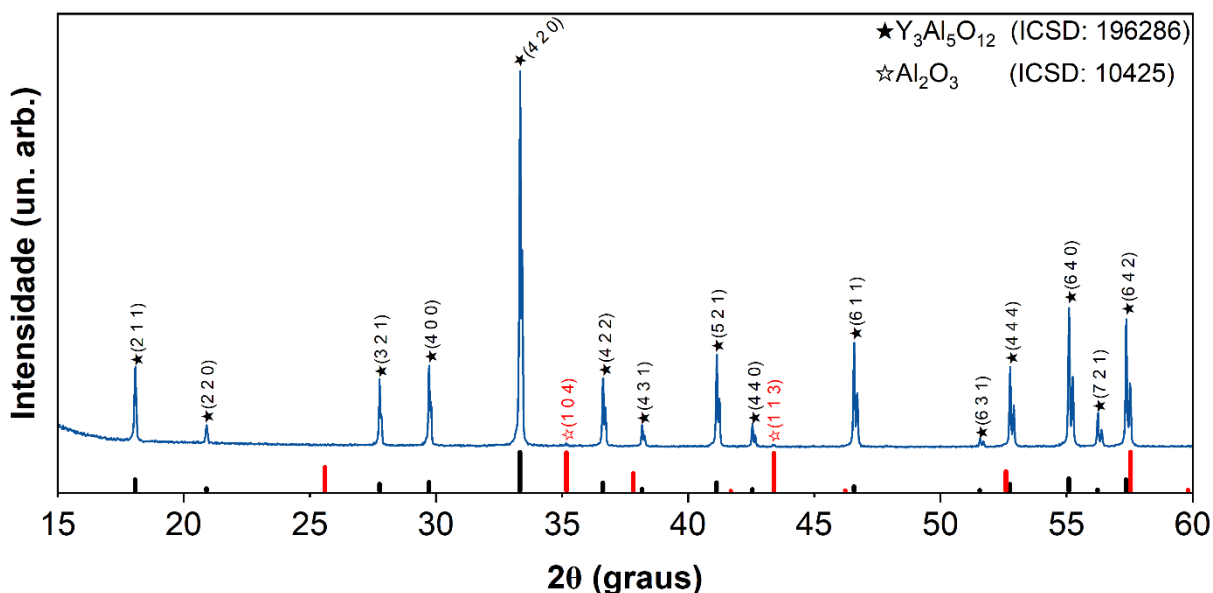
Uma balança analítica padrão, utilizada em qualquer laboratório de química quantitativa, oferece uma precisão elevada, tipicamente na quarta casa decimal ($\pm 0,0001$ g). A incerteza relativa associada à pesagem de alguns gramas de solução é, portanto, extremamente baixa. Em contrapartida, as vidrarias volumétricas, mesmo as de Classe A (padrão de maior exatidão), possuem tolerâncias significativamente maiores. Por exemplo, uma pipeta volumétrica de 25 mL pode ter uma tolerância de $\pm 0,03$ mL, e um balão volumétrico de 100 mL, uma tolerância de $\pm 0,08$ mL. Consequentemente, a incerteza relativa na medição de um volume é, por natureza, ordens de grandeza maior que a da medição de uma massa equivalente.

A escolha pela unidade de concentração gravimétrica (massa de íon M / grama de solução) em vez da volumétrica (molaridade) é uma decisão metodológica para minimizar a incerteza experimental. Essa abordagem, que visa neutralizar o impacto de erros instrumentais e de variações ambientais, simplifica o procedimento, aumenta sua robustez e, conseqüentemente, maximiza a precisão dos resultados.

Com base em testes de otimização, foram realizadas duas alterações significativas no procedimento experimental. A primeira modificação foi implementada na etapa de envelhecimento da solução precursora. No procedimento revisado, o período de uma hora, que anteriormente era conduzido em repouso, passou a ser realizado sob agitação magnética contínua.

A segunda alteração visou aprimorar o rendimento no processo de lavagem do precipitado. O número de ciclos de lavagem com água deionizada foi reduzido para dois. Esta decisão foi motivada pela observação visualmente e experimental de que um terceiro ciclo de lavagem causava a perda de material, gerando um sobrenadante, especificamente partículas de tamanho tão reduzido que não eram eficientemente sedimentadas pela centrífuga e, conseqüentemente, eram descartadas com o sobrenadante.

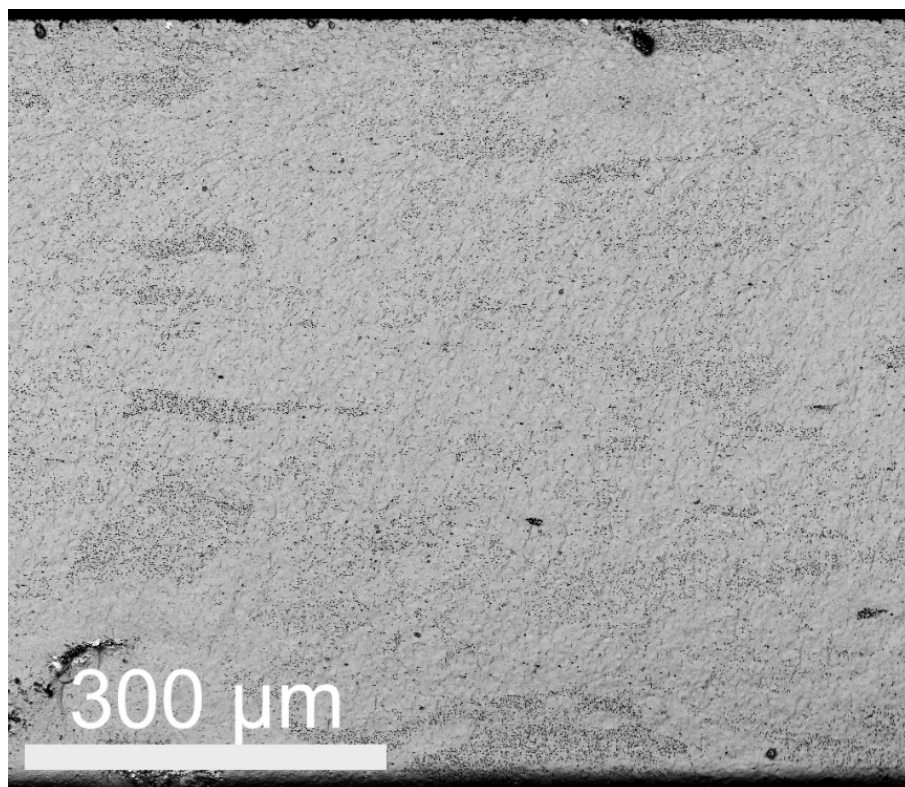
FIGURA 5.14: Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C, concentração pela gravimetria.



Para fins comparativos, realizou-se uma nova síntese empregando a concentração de precursores corrigida, a qual foi determinada previamente por análise gravimétrica. Contudo, a análise por DRX da pastilha sinterizada resultante, exibida na FIGURA 5.14, ainda revelou a presença de alumina residual. Embora os picos de difração correspondentes aos planos (104) e (113) sejam de baixa intensidade, sua detecção indica que a concentração desta fase secundária permanece acima do limite de quantificação da técnica, estimado em aproximadamente 2% em peso.

Diante da persistência da fase secundária, e com o objetivo de investigar sua distribuição e quantificar sua fração de forma mais precisa, a mesma amostra foi subsequentemente preparada para análise por SEM.

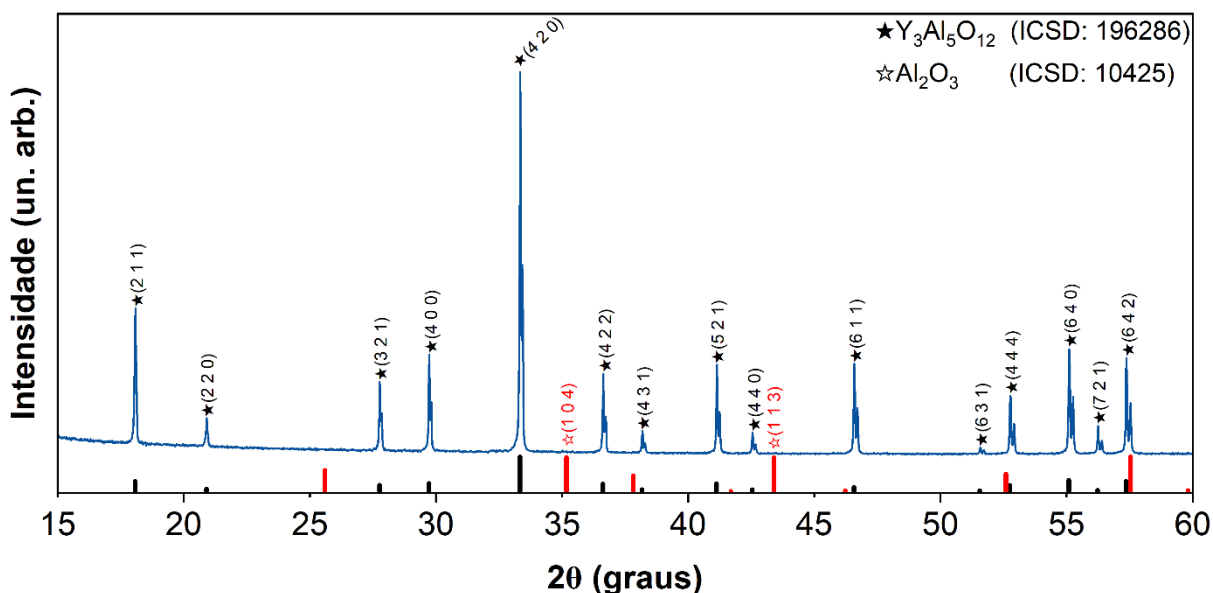
FIGURA 5.15: Imagem de BSE da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, concentração pela gravimetria.



A análise da microestrutura por BSE, exibida na FIGURA 5.15, revela que uma quantidade significativa de alumina persiste na amostra. Notavelmente, a fração volumétrica desta fase secundária é visualmente comparável aquela observada na amostra produzida na síntese preliminar, na qual foi sintetizada com a concentração teórica das soluções estoques dos precursores. Esse resultado indica que a correção da concentração da solução por gravimetria, por si só, não foi suficiente para eliminar a formação de alumina residual.

Uma análise mais detalhada da fase de alumina mostra que ela é composta por partículas finas, com diâmetros predominantemente na faixa de 1 a 2 μm . A distribuição dessas partículas na matriz de YAG, contudo, não é homogênea. Em vez de estarem dispersas uniformemente, as partículas de alumina formam grandes aglomerados que se alinham em bandas, atingindo espessuras que variam de 30 a 50 μm .

FIGURA 5.16: Difratoograma de raios X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C, concentração pelo ICP.

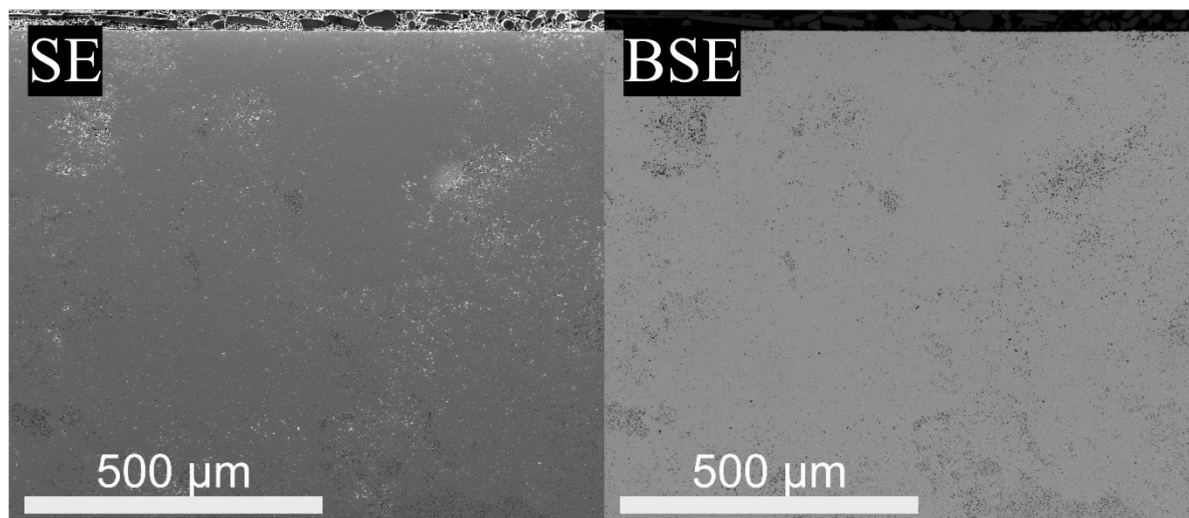


Na etapa seguinte, uma nova síntese foi conduzida implementando um conjunto de otimizações: o uso da concentração de precursores aferida por ICP-OES, juntamente com as mesmas modificações no procedimento experimental (agitação contínua e lavagem ajustada). A análise por DRX da pastilha sinterizada resultante, visualizada na FIGURA 5.16, demonstrou uma melhoria substancial.

Diferentemente da amostra anterior corrigida por gravimetria, o difratograma desta vez não apresentou picos de difração que pudessem ser atribuídos à alumina e distinguidos do ruído de fundo. Conclui-se, a partir desse resultado, que a concentração da fase secundária, se existente, está abaixo do LOD da técnica (~2% em peso).

Apesar desse resultado promissor, tornou-se necessário verificar se traços de alumina ainda persistiam em níveis não detectáveis pelo DRX. Portanto, para confirmar a pureza de fase em escala microestrutural, a mesma amostra foi subsequentemente preparada para análise por SEM.

FIGURA 5.17: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, concentração pelo ICP.



A análise da amostra otimizada por meio de BSE, apresentada na FIGURA 5.17, revela um padrão de distribuição de alumina que, embora ainda heterogêneo, é morfologicamente distinto do observado na síntese anterior. Em vez de se alinharem em bandas, as partículas de alumina agora formam grandes aglomerados difusos, criando "ilhas" com alta concentração da fase secundária em meio a vastas regiões da matriz praticamente isentas da mesma.

Esse resultado microestrutural corrobora a análise de DRX, por mais que não foi identificado picos de alumina, confirmando que a concentração de alumina é, de fato, inferior a 2% em peso, o que representa um avanço significativo. Uma observação mais detalhada, ao comparar a imagem de BSE com a de elétrons secundários, permite uma distinção crucial: demonstra-se que uma fração considerável dos pontos escuros na imagem de BSE, inicialmente atribuíveis à alumina, são na verdade poros. Essa constatação reforça que a quantidade real de alumina residual é ainda menor do que a impressão visual inicial sugere.

A capacidade de diferenciar as fases é potencializada por uma característica do detector de elétrons secundários (ETD - *Everhart-Thornley Detector*), que coleta uma pequena fração de elétrons retroespalhados, conferindo à imagem de SE um certo grau de contraste composicional. A análise criteriosa, utilizando essa capacidade, confirma de forma definitiva que a quantidade de alumina foi reduzida significativamente. Esse conjunto de resultados válida a rota de síntese que emprega a concentração aferida por ICP-OES como a mais precisa e eficaz.

As análises microestruturais precedentes consolidaram a identificação de um desafio crítico no processamento da cerâmica de YAG: a formação de uma fase secundária de alumina, heterogeneamente distribuída. Esse fenômeno é um indicativo direto da não homogeneidade química no pó precursor obtido por coprecipitação, onde variações locais na razão estequiométrica Y:Al resultam na segregação desta fase de alumina durante o tratamento térmico em alta temperatura.

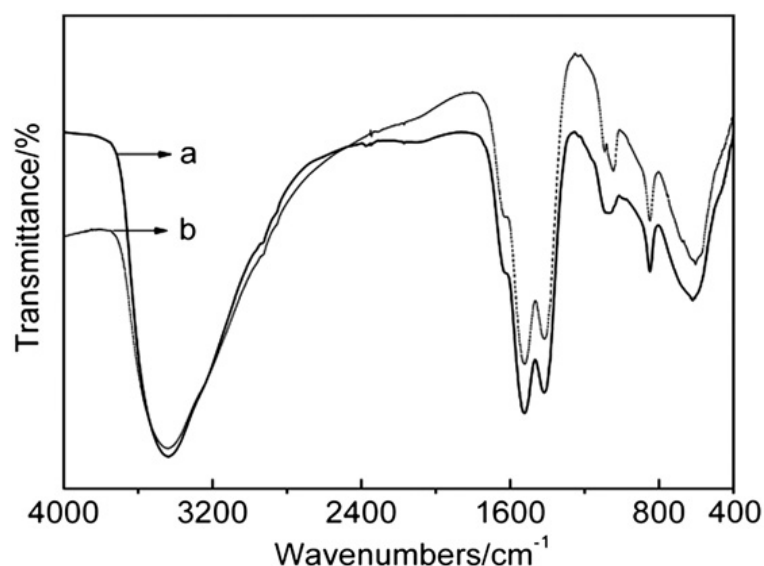
Visando solucionar esta questão e aprimorar a qualidade do material de partida, foi investigada uma nova abordagem focada em aumentar a homogeneidade durante a etapa de síntese. Nesse contexto, o trabalho de Tong *et al.*³¹ apresentou uma estratégia particularmente relevante, que propõe a modificação do meio de coprecipitação pela utilização de um solvente misto de álcool-água, em substituição à água pura.

A hipótese científica que fundamenta esse método destaca que a adição de álcool altera as propriedades físico-químicas do solvente. Essa alteração, por sua vez, teria o efeito de equalizar as velocidades de precipitação dos hidróxidos de ítrio e alumínio, promovendo a formação de um precursor quimicamente mais uniforme em escala atômica ou molecular³¹.

Tong *et al.*³¹ sugere que o solvente álcool-água é benéfico para a preparação de pós de YAG em fase pura. Foram realizadas análises de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)³¹, visualizado na FIGURA 5.18, dos precursores de YAG preparados apenas com água DI e com uma mistura R:0,8 de etanol-água. E as posições dos principais picos nas duas curvas são, basicamente, consistentes entre si. Isso indica que o solvente etanol-água não altera as principais composições do precipitado.

A adição de álcool ao meio aquoso promove alterações fundamentais nas propriedades físico-químicas do solvente, impactando o processo de coprecipitação. Primeiramente, a constante dielétrica da mistura etanol-água é significativamente menor que a da água pura. Essa redução diminui a força de solvatação dos íons metálicos, o que desestabiliza as camadas de hidratação ao redor dos complexos de ítrio e alumínio. Como resultado, os cátions Y^{3+} e Al^{3+} tornam-se mais reativos no meio, favorecendo sua precipitação com os íons carbonato³¹.

FIGURA 5.18: Espectro de FT-IR dos precursores de YAG obtidos com diferentes solventes. a: mistura etanol-água (R=0,8); b: água destilada, retirado da referência ³¹.



Em segundo lugar, e atuando como um efeito complementar, a viscosidade da solução aumenta com a adição do álcool. Esse aumento impõe uma barreira à difusão iônica no meio, o que, por consequência, desfavorece o crescimento de partículas já formadas, um fenômeno conhecido como amadurecimento de Ostwald. Isso tende a manter as partículas do precipitado em um tamanho menor e mais uniforme ³¹.

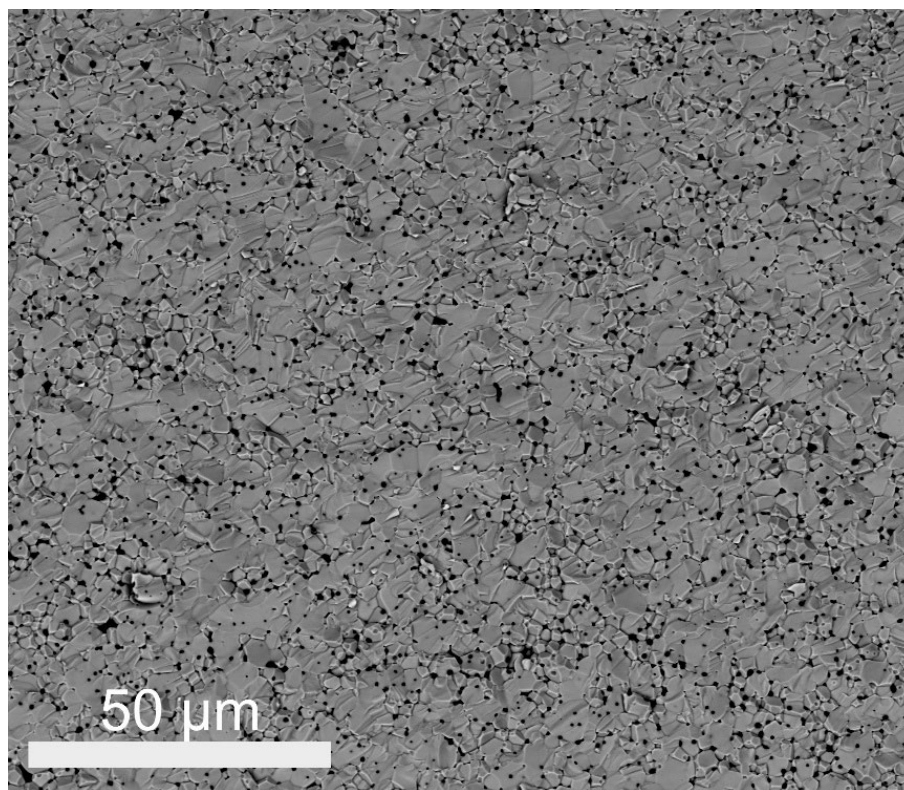
A combinação sinérgica desses dois efeitos, uma nucleação facilitada pela menor constante dielétrica e um crescimento de partículas limitado pela maior viscosidade, modula as cinéticas de precipitação para os íons Y³⁺ e Al³⁺. A hipótese central é que essa modulação impactará de forma benéfica a homogeneidade química do produto, ao promover taxas de deposição mais homogêneas entre os cátions de ítrio e alumínio durante a formação do precursor ³¹.

A otimização realizada por Tong *et al.* ³¹ da composição do solvente misto determinou que uma razão R de 0,8 (álcool/água) é a condição ideal para a síntese. Esse valor específico desempenha um papel fundamental em manter a razão molar local de Y³⁺ para Al³⁺ próxima da estequiometria desejada de 3:5. Adicionalmente, esta proporção representa um compromisso eficaz, pois evita o desperdício de reagentes e não reduz a solubilidade do bicarbonato de amônio a um ponto que comprometa sua função como agente precipitante ³¹.

Além da composição do solvente, a temperatura ambiente foi identificada como um segundo parâmetro de controle crucial para a obtenção de YAG monofásico. Em concordância com os achados de Palmero *et al.*¹⁹, foi verificado que temperaturas de processo superiores a 25 °C exercem um efeito adverso na coprecipitação dentro do sistema etanol-água, comprometendo a eficácia do método³¹.

A influência da temperatura é mista, pois afeta diretamente não apenas as cinéticas de precipitação dos íons Y^{3+} e Al^{3+} , mas também as propriedades físico-químicas da própria mistura solvente. Sugere-se ainda que, sob estas condições otimizadas, o álcool pode desempenhar um papel análogo ao de um surfactante, contribuindo para uma melhor dispersão das partículas no precipitado e, consequentemente, para a qualidade do pó cerâmico final³¹.

FIGURA 5.19: Imagem de BSE da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, concentração pelo ICP e adição de álcool.



A análise microestrutural por SEM em modo BSE, apresentada na FIGURA 5.19, revela melhorias drásticas na fase secundária de alumina. Observa-se uma redução notável no tamanho de suas partículas, que passaram de diâmetros da ordem de 2 µm nas sínteses anteriores, para dimensões inferiores a 500 nm. Além da redução de tamanho, a distribuição desta fase na matriz de YAG mostrou-se significativamente mais uniforme e dispersa.

Esses resultados demonstram de forma conclusiva o impacto benéfico da modificação do processo de coprecipitação com o uso do solvente etanol-água. A melhoria na distribuição e a redução no tamanho da fase de alumina são evidências diretas de que esta abordagem ³¹ promoveu um aumento substancial na homogeneidade química do pó precursor, uma qualidade que foi preservada no material após a calcinação.

A obtenção de imagens em alta ampliação foi um requisito essencial para a correta caracterização da nova morfologia nanométrica e do padrão de distribuição da alumina. Tendo em vista o sucesso dessa abordagem otimizada, em otimizar a segregação de fase, o procedimento de síntese modificado fica estabelecido como o procedimento padrão para os estudos subsequentes.

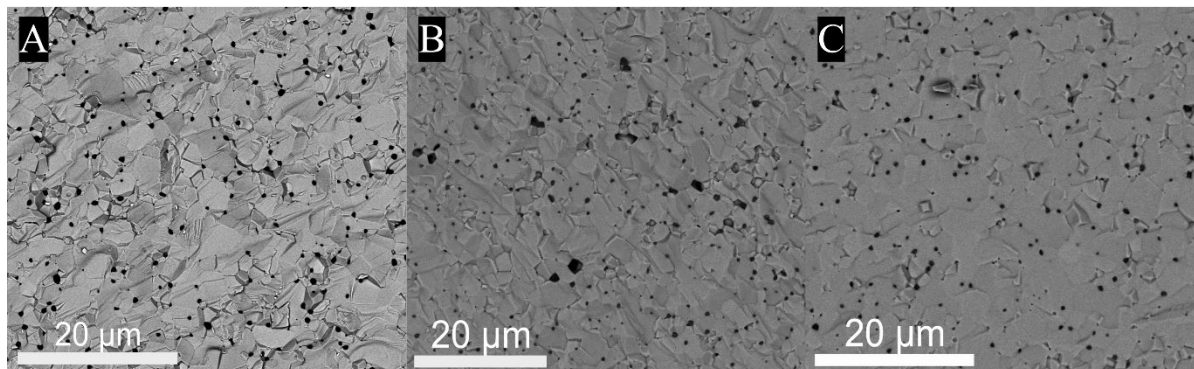
5.5 Estudo de correção da síntese – Parte 2

Considerando que as tentativas anteriores de corrigir a concentração das soluções estoque, baseadas em métodos analíticos quantitativos, não foram suficientes para suprimir completamente a segregação de alumina, foi necessário adotar uma nova abordagem.

A investigação avançou para um estudo de natureza empírica, com o objetivo final de eliminar a fase secundária de alumina da pastilha de YAG sinterizada. A nova estratégia consistiu em realizar uma série de sínteses com um déficit intencional de alumínio, reduzindo sistematicamente a quantidade do íon Al^{3+} em decrementos de 0,13 mmol a cada ensaio.

Para a caracterização das pastilhas dessa série de ensaios, optou-se exclusivamente pela análise por SEM em modo BSE. Essa decisão foi tomada pois, a técnica de DRX já se comprovou insuficiente para detectar as baixas concentrações de alumina envolvidas. A análise microestrutural por BSE, em contraste, oferece a sensibilidade necessária para confirmar a presença ou, idealmente, a ausência de fase secundária.

FIGURA 5.20: Imagens de BSE das pastilhas de YAG. A: redução de 0,13 mmol Al^{3+} ; B: redução de 0,26 mmol Al^{3+} ; C: redução de 0,39 mmol Al^{3+} .



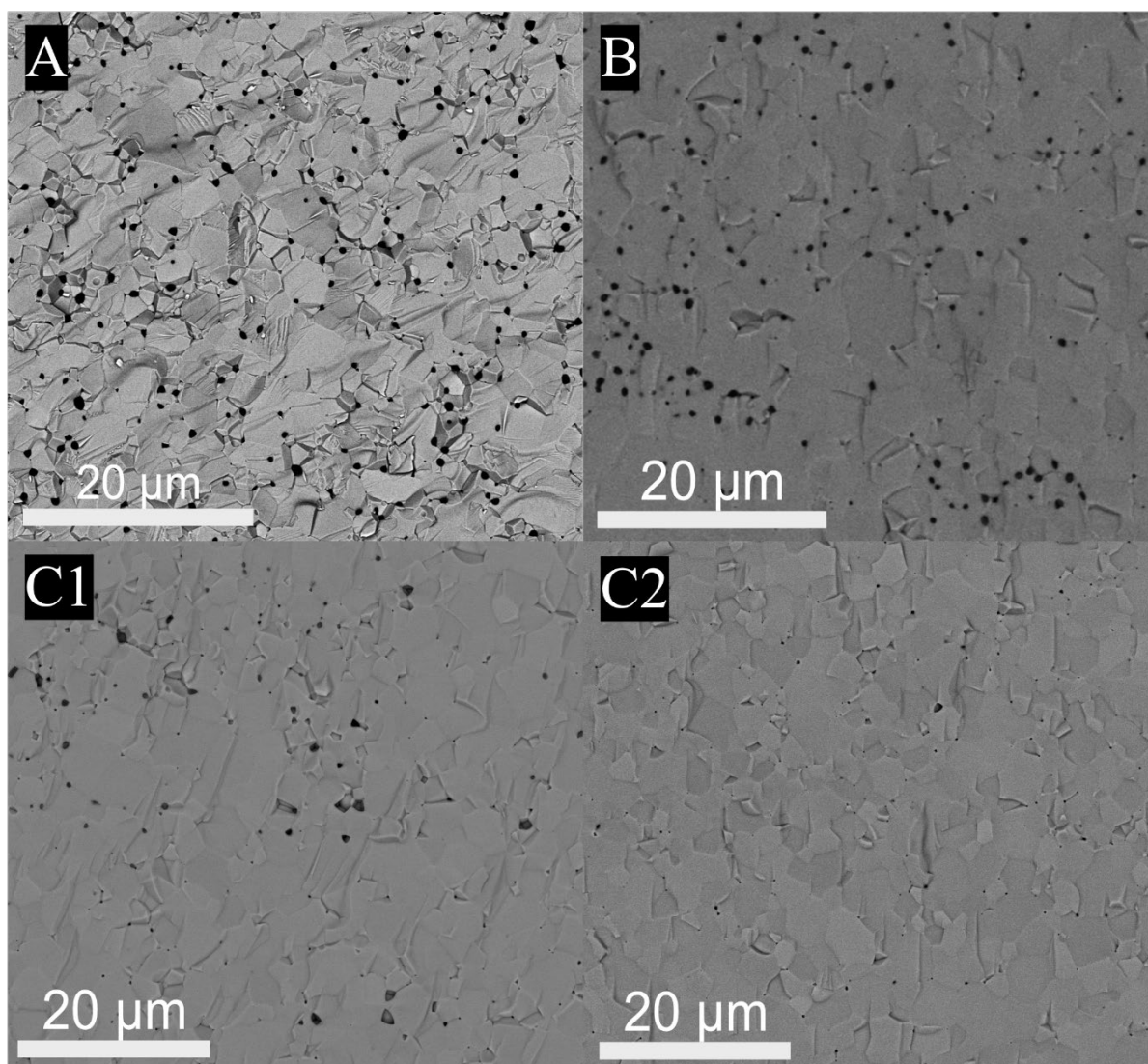
A FIGURA 5.20 apresenta um conjunto de micrografias de elétrons retroespalhados (A, B e C), que revelam a evolução da microestrutura da cerâmica de YAG em resposta à redução empírica da concentração de alumínio na síntese. A observação principal, ao analisar a sequência de A para C, é uma tendência sistemática de diminuição tanto no tamanho das partículas de alumina quanto na densidade de sua distribuição na matriz.

Detalhando esta evolução, a micrografia A, correspondente à menor redução de Al^{3+} , exibe as maiores partículas da fase secundária. Em contraste, a micrografia C, que representa a maior redução de Al^{3+} , apresenta partículas de alumina significativamente menores e mais esparsamente distribuídas. A amostra B se posiciona como uma condição intermediária, confirmando a clara tendência de refino e de redução da fase secundária à medida que se aumenta o déficit de alumínio na síntese.

A estratégia de reduzir empiricamente a concentração de alumínio, embora eficaz na diminuição da fase secundária, apresentou um efeito adverso: o aumento da porosidade e a consequente redução da densidade final da cerâmica. Constatou-se, assim, que a simples alteração da estequiometria por déficit de Al^{3+} não representava a solução ótima.

Para contrabalançar esse efeito, uma nova abordagem foi desenvolvida, consistindo em manter a redução inicial de 0,13 mmol de Al^{3+} e, simultaneamente, adicionar um excesso de 0,18 mmol de Y^{3+} .

FIGURA 5.21: Imagens de BSE das pastilhas de YAG. A: redução de 0,13 mmol Al^{3+} ; B: redução de 0,13 mmol Al^{3+} e aumento de 0,18 mmol Y^{3+} ; C1/C2: redução de 0,13 mmol Al^{3+} e aumento de 0,36 mmol Y^{3+} .



O impacto dessa nova estequiometria rica em ítrio é claramente demonstrado na FIGURA 5.21, que contém as micrografias A, B, e o par C1/C2. Utilizando a amostra A como ponto de referência, a adição progressiva de excesso de ítrio nas amostras B e C resulta em uma melhoria notável, evidenciada pela supressão gradual da fase de alumina ao longo da matriz.

Enquanto a amostra B já exibe uma diminuição da fase secundária, o avanço mais significativo é observado na condição C. Nessas micrografias (C1), a maior adição de ítrio resultou em uma eliminação drástica da alumina, de forma que, os poucos pontos escuros residuais serem de difícil distinção da porosidade apresentada pela pastilha.

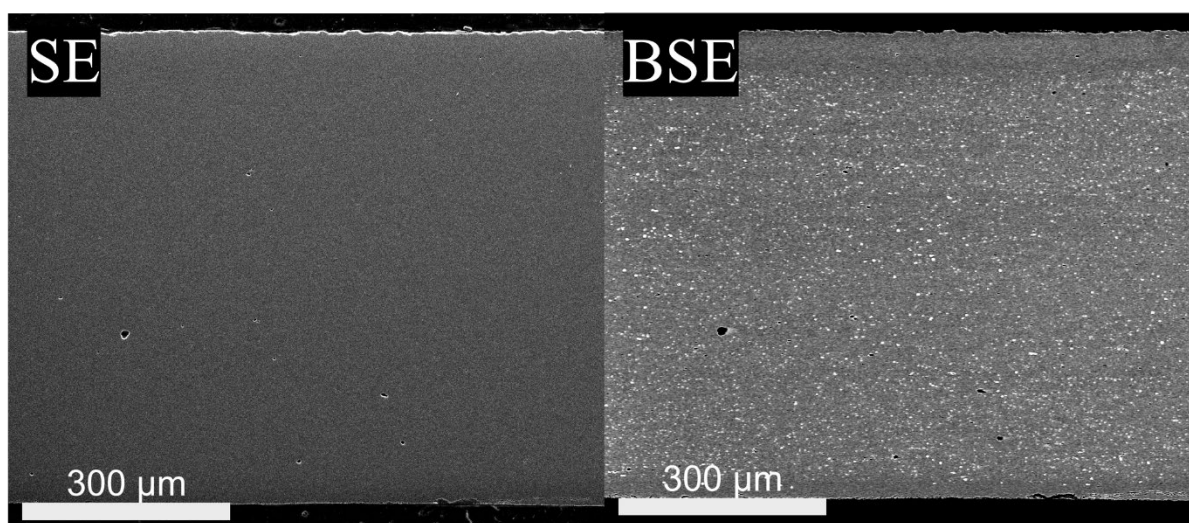
Notavelmente, como destacado em C2, foram identificadas vastas regiões da microestrutura compostas unicamente pela matriz de YAG pura, confirmando o sucesso da estratégia de otimizar a síntese, para obtenção de uma cerâmica monofásica.

5.6 Estudo de correção da síntese – Parte 3

Um passo fundamental para conferir o procedimento otimizado consistiu na verificação da sua reprodutibilidade. Com esse objetivo, procedeu-se com uma síntese de repetição da condição experimental que havia apresentado o melhor resultado até o momento — a que empregava uma redução de 0,13 mmol de Al^{3+} combinada com um acréscimo de 0,18 mmol de Y^{3+} .

Contudo, ao analisar a microestrutura da nova pastilha por SEM em modo BSE, obteve-se um resultado negativo. A eliminação da fase secundária de alumina, observada no ensaio original, não foi consistentemente reproduzida, indicando a presença de variáveis críticas no processo que ainda não estavam sob controle e apontando para uma baixa robustez do método na sua forma atual.

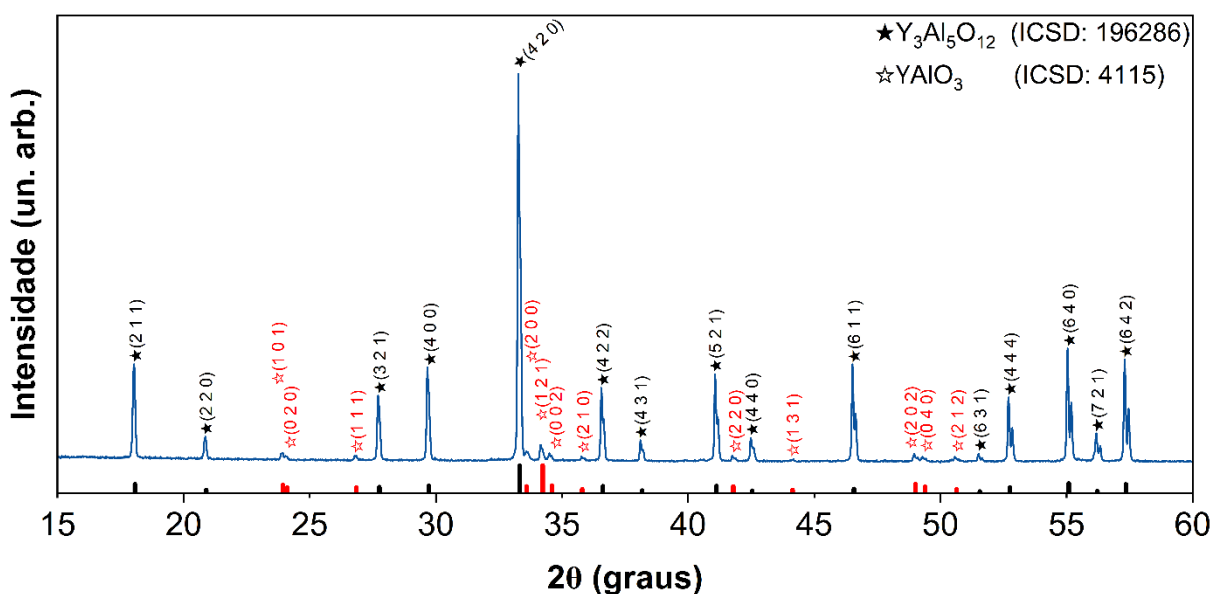
FIGURA 5.22: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese de repetição.



A análise microestrutural da amostra, apresentada na FIGURA 5.22, revelou um resultado inesperado e complexo. Por um lado, a imagem de SE demonstra uma microestrutura densa e com baixa porosidade, indicando que a amostra atingiu um excelente grau de densificação durante a sinterização. Em contrapartida, a imagem de BSE revela a presença de uma nova fase secundária, que se manifesta como pontos brilhantes de tamanho uniforme, aproximadamente 1 μm , e homogeneamente distribuídos por toda a matriz de YAG.

A identificação química desta fase brilhante foi realizada por meio de técnicas analíticas complementares. A análise pontual por EDS sugeriu que se tratava da fase YAP. A presença do YAP como fase secundária cristalina foi, subsequentemente, confirmada de forma inequívoca pela análise de DRX, cujo difratograma é exibido na FIGURA 5.23.

FIGURA 5.23: Difratograma de raios X da pastilha sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C, síntese de repetição.

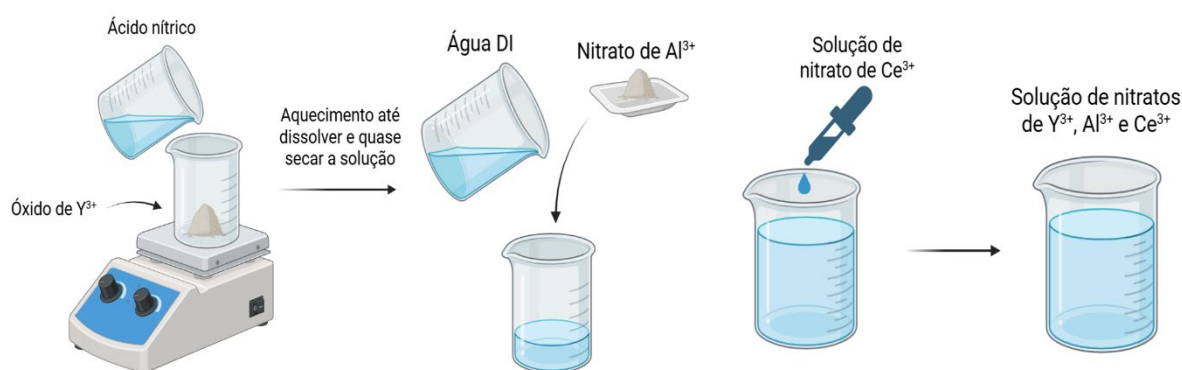


Diante da formação inesperada da fase YAP, uma nova investigação foi conduzida para identificar a origem do desvio estequiométrico. A investigação incluiu uma repetição da análise quantitativa das soluções estoque, que revelou uma instabilidade crítica: enquanto a concentração da solução de nitrato de alumínio permaneceu estável, a concentração da solução de nitrato de ítrio havia aumentado desde a última medição por ICP-OES.

Esse resultado demonstrou que a concentração da solução de ítrio não se mantém constante ao longo do tempo, muito provavelmente, devido à evaporação gradual do solvente, mesmo que a variação de volume não seja visualmente perceptível. A instabilidade da solução estoque foi, portanto, identificada como a principal fonte de erro e de inconsistência nos resultados. Diante disso, a conclusão lógica foi a de abandonar o uso de soluções pré-preparadas para as sínteses futuras.

Com base nesta conclusão, propõe-se uma modificação final no procedimento experimental, cujo fluxograma é apresentado na FIGURA 5.24. O novo procedimento consistirá na preparação de soluções "on-demand" para cada síntese. Primeiramente, o reagente de óxido de ítrio será calcinado para garantir a remoção de quaisquer carbonatos formados. Em seguida, a massa exata do óxido tratado será pesada, dissolvida em ácido nítrico para formar a solução de nitrato de ítrio *in situ*, e somente então o processo seguirá para a etapa de coprecipitação, garantindo a máxima precisão estequiométrica.

FIGURA 5.24: Fluxograma ilustrando a modificação na preparação das soluções para a síntese otimizada.



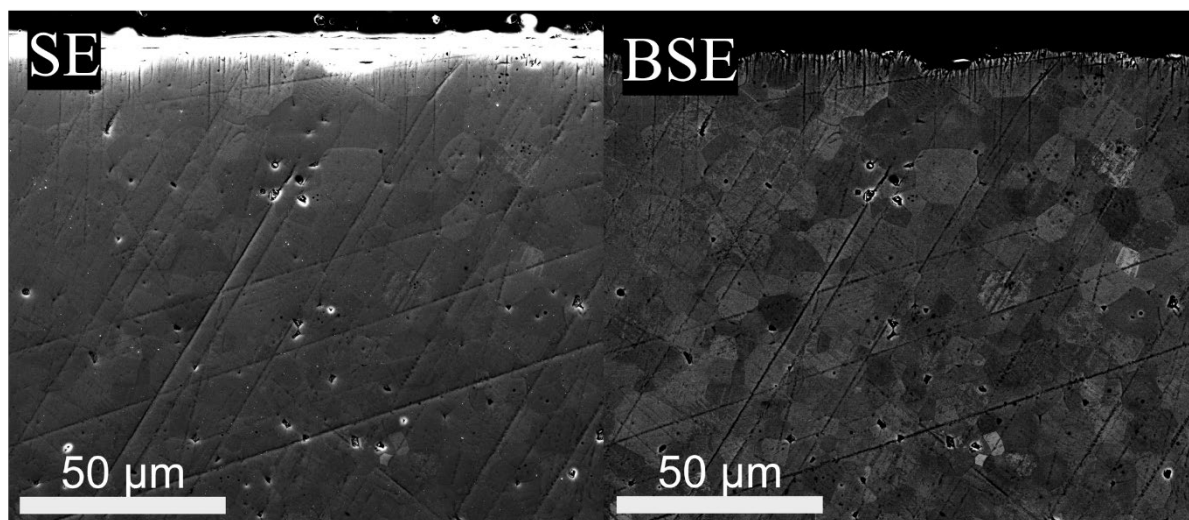
Embora a implementação desse procedimento de síntese "on-demand" tenha tornado o procedimento experimental mais trabalhoso, com a adição de novas etapas, os testes subsequentes confirmaram sua alta eficácia. A aplicação dessa mudança permitiu chegar a uma conclusão fundamental para a obtenção de YAG monofásico: a estratégia mais eficiente não reside na tentativa de corrigir a estequiometria pela redução do alumínio, mas sim na adição de um excesso de ítrio.

A solução encontrada, rica em ítrio, está fundamentada na estequiometria da reação de formação do YAG. A introdução de um excesso de íons Y^{3+} na síntese desloca o equilíbrio da reação, promovendo a incorporação do alumínio que ficaria segregado na matriz da granada. Esse mecanismo mostra-se mais eficaz em "consumir" o alumínio que, de outra forma, segregaria como alumina, em

comparação com a tentativa de controlar a reação apenas pela redução da quantidade de alumínio, que se provou uma estratégia menos efetiva e de difícil controle.

Uma vez solucionada a questão da instabilidade das soluções estoque com a adoção do procedimento "on-demand", a investigação retornou ao estudo empírico. O objetivo final era determinar a quantidade precisa de excesso de óxido de ítrio necessária para suprimir completamente a segregação de alumina e, assim, obter uma cerâmica de YAG monofásica. A FIGURA 5.25 exibe a microestrutura da amostra que representa os esforços bem-sucedidos de todas as otimizações realizadas.

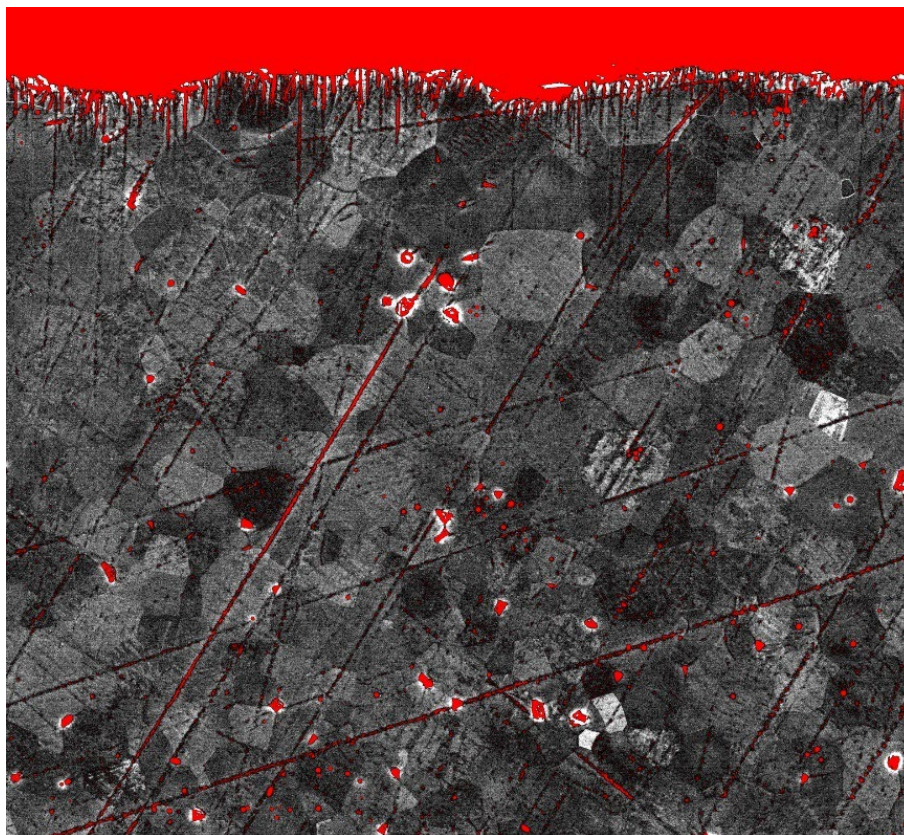
FIGURA 5.25: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de YAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese final otimizada.



A análise microestrutural da amostra final revela uma matriz de YAG que, embora apresente certa porosidade residual, alcançou o objetivo principal: a ausência completa de qualquer fase secundária de alumina. Esta condição de pureza de fase foi obtida por meio da adição de um excesso empírico de 2,92% em peso de óxido de ítrio durante a etapa de pesagem, antes da sua abertura para a síntese.

Para eliminar qualquer ambiguidade na interpretação das micrografias, onde tanto os poros quanto a alumina poderiam aparecer como fases escuras, foi empregado um processamento de imagem. Através da subtração das imagens de elétrons secundários e retroespalhados, e com a aplicação de coloração digital, os poros foram seletivamente destacados em vermelho. A análise da imagem processada, FIGURA 5.26, confirma de forma inequívoca a ausência total de alumina (que permaneceria preta), validando o sucesso do procedimento final otimizado.

FIGURA 5.26: Imagem processada da pastilha de YAG obtida com o procedimento otimizado e com correção empírica.



Esta extensa etapa investigativa elucidou como é crítico o controle estequiométrico no processo de síntese do YAG, demonstrando como desvios sutis na composição inicial se manifestam como efeitos significativos na microestrutura da cerâmica sinterizada. Para mitigar esses efeitos, foi desenvolvido e otimizado um procedimento que incorpora uma série de modificações cruciais, incluindo: o uso de um solvente misto álcool-água, o abandono de soluções estoque em favor da preparação *"on-demand"*, e a otimização dos procedimentos de envelhecimento e lavagem do precursor.

Um dos resultados mais notáveis dessa parte, é a constatação de que, mesmo com um controle de processo aprimorado, a obtenção de YAG monofásico requer o uso de uma composição inicial não estequiométrica, com um excesso de óxido de ítrio.

Embora esta abordagem, se mostre eficaz e não afete a estabilidade do precipitado, a razão fundamental pela qual esse excesso é necessário para suprimir completamente a fase de alumina, permanece uma questão em aberto. Portanto, uma investigação futura dedicada a elucidar os mecanismos termodinâmicos ou cinéticos por trás desse fenômeno será de grande valor científico.

5.7 Avançando a produção: LuAG

A investigação precedente, marcada por uma série de desafios analíticos e experimentais, culminou no desenvolvimento de um procedimento de síntese robusto para a obtenção do YAG com elevado grau de pureza. O conhecimento consolidado nessa extensa etapa serve agora como o alicerce para a expansão do escopo desse trabalho para outros materiais análogos.

O próximo objetivo é demonstrar a aplicabilidade e o quão adaptável é esse conhecimento para a produção de outras granadas similares de interesse tecnológico. O foco será direcionado para a granada de lutécio-alumínio (LuAG), dopada com cério (LuAG:Ce). Esse material é de grande relevância como cintilador para raios X e oferece uma vantagem substancial: a presença do lutécio aumenta a densidade da matriz e sua resistência à radiação, viabilizando aplicações que envolvem raios X de alta energia (raios X duros).

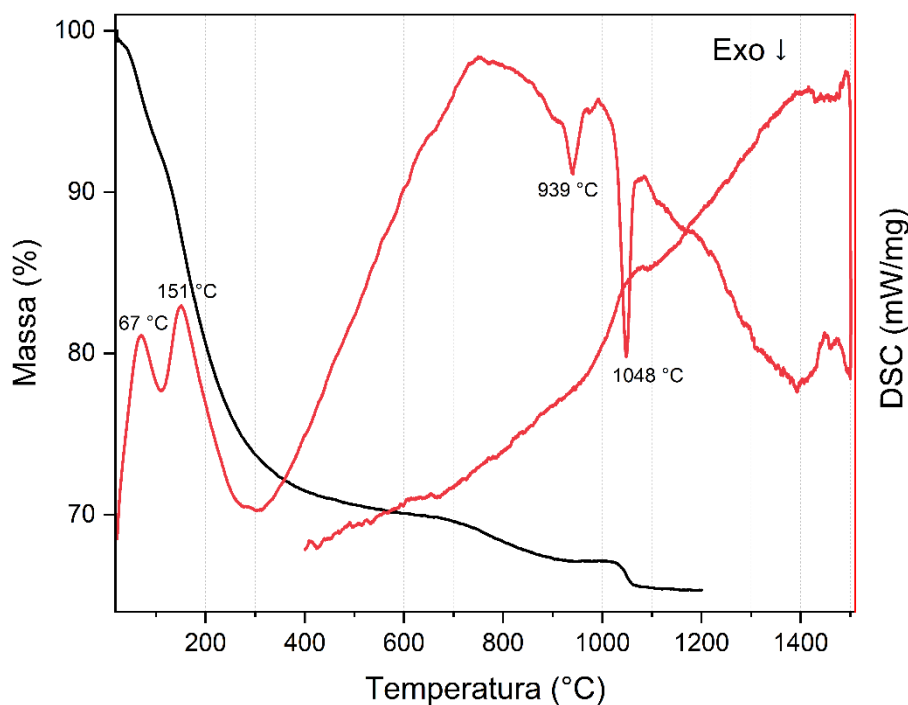
Capitalizando a expertise adquirida, a investigação sobre o LuAG iniciará com um ensaio fundamental. Primeiramente, realizar-se-á uma síntese utilizando a proporção estequiométrica teórica de 3:5 (Lu:Al). O objetivo primário desse teste é determinar se o comportamento de segregação de fase, observado de forma proeminente na síntese do YAG, se manifestará de forma semelhante nesse novo sistema.

5.7.1 Análises Térmicas

As análises químicas de TGA/DSC, do precursor de LuAG sem calcinação obtido pelo método de coprecipitação, estão apresentadas na FIGURA 5.27. Com a curva de TGA (preto) obtemos informação da variação de massa em função da temperatura e pela curva de DSC (vermelho) ela revela os eventos endotérmicos e exotérmicos, que podem ser diretamente correlacionados e comparados com os processos de decomposição e cristalização apresentados e discutidos anteriormente para o YAG.

A análise da curva de TGA do material precursor revela uma primeira e expressiva etapa de perda de massa, de aproximadamente 27%, que se inicia à temperatura ambiente e se estende até cerca de 300 °C. Correlacionada a esta perda de massa, a curva de DSC exhibe um evento endotérmico complexo e amplo, no qual se destacam dois picos com máximos em aproximadamente 67°C e 151°C, respectivamente.

FIGURA 5.27: Gráfico de TGA/DSC do precursor de LuAG, produzido pelo método da coprecipitação e procedimento otimizado.



Os picos endotérmicos são primariamente atribuídos a etapas de desidratação, englobando tanto a evaporação de água fisicamente adsorvida (evento a 67°C). O próximo evento endotérmico, centrado em 151°C, provavelmente engloba não apenas etapas de desidratação, mas também uma decomposição inicial do precursor, como a liberação de amônia e a decomposição parcial dos grupos carbonato e hidroxila, igual no YAG. A magnitude da perda de massa registrada pela TGA nesta faixa de temperatura corrobora a ocorrência simultânea de todos esses processos ².

Subsequentemente, uma segunda etapa de decomposição térmica é observada na curva TGA. Esse evento é caracterizado por uma perda de massa mais gradual, de aproximadamente 4%, que ocorre na faixa de temperatura entre 300°C e 700°C. Atribui-se esse processo, à decomposição contínua dos componentes de carbonato e hidróxidos remanescentes no precursor, um passo que leva à formação de uma mistura de óxidos metálicos amorfos ².

A perda de massa total para o precursor de LuAG estabiliza-se em aproximadamente 35% ao atingir 1100 °C. Esse valor, quando comparado com os 44% de perda de massa, registrados sob condições análogas para o precursor de YAG, sugere uma variação na composição do material de partida. Especificamente, a diferença indica que o teor de espécies voláteis (como água e grupos carbonato)

no precursor de LuAG é levemente diferente daquele presente no precursor de YAG analisado anteriormente.

Na região de alta temperatura, a análise por DSC revela dois eventos exotérmicos de cristalização bem definidos, com picos em 939 °C e 1048 °C. Esses resultados apresentam excelente concordância com os dados obtidos para o sistema do YAG, que exibiu picos análogos a 927°C (formação de YAP) e 1054°C (formação de YAG). Por analogia, o primeiro evento a 939 °C é atribuído à cristalização da fase LuAP, e o segundo, a 1048 °C, à transformação para a fase LuAG.

Uma diferença notável, no entanto, é a ausência de um evento exotérmico, análogo ao pico de 851°C, observado na síntese preliminar do YAG, que foi atribuído à cristalização da fase monoclinica (YAM) ². A supressão dessa fase no sistema LuAG, é uma consequência direta das otimizações implementadas no procedimento de síntese. O procedimento atual difere daquele utilizado nos ensaios iniciais com o YAG, e essas mudanças claramente afetaram o caminho de cristalização do precursor.

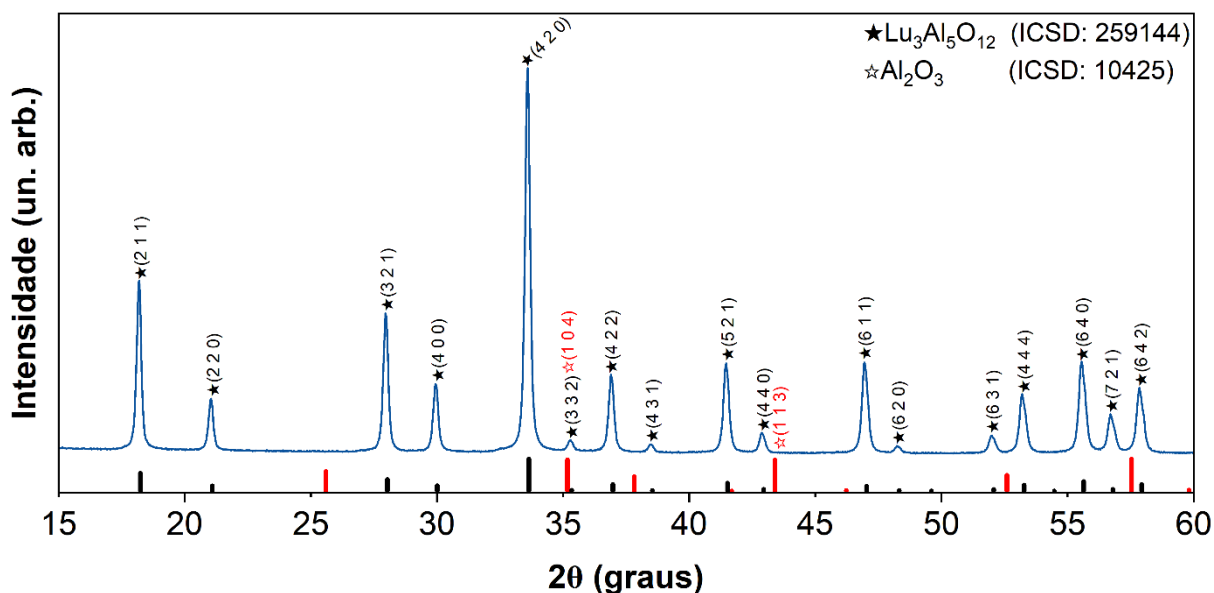
Adicionalmente, a análise do segmento de resfriamento da curva de DSC não revelou a ocorrência de quaisquer eventos térmicos, como transições de fase reversíveis. Portanto, esta parte da análise não adiciona novas informações à discussão sobre a estabilidade térmica do material formado.

Em suma, apesar da ausência da fase monoclinica inicial, o comportamento térmico geral do precursor de LuAG assemelha-se ao do YAG, especialmente no que se refere à sequência de cristalização, perovskita-granada. Essa forte semelhança, sugere que o procedimento de síntese otimizado, é igualmente eficaz e aplicável para a produção do precursor de LuAG, com as características desejadas para a formação da fase pura.

5.7.2 Análises Estruturais

O difratograma do pó apresentado na FIGURA 5.28, resultante da calcinação a 1100°C por 3 horas do precursor de LuAG pelo procedimento otimizado, revela a formação da fase LuAG com excelente pureza de fase e alta cristalinidade. A ausência de picos correspondentes a fases secundárias cristalinas, é um indicativo da completa conversão do precursor para a fase LuAG desejada.

FIGURA 5.28: Difratoograma de raios X do pó precursor de LuAG, calcinado a 1100°C por 3 horas.



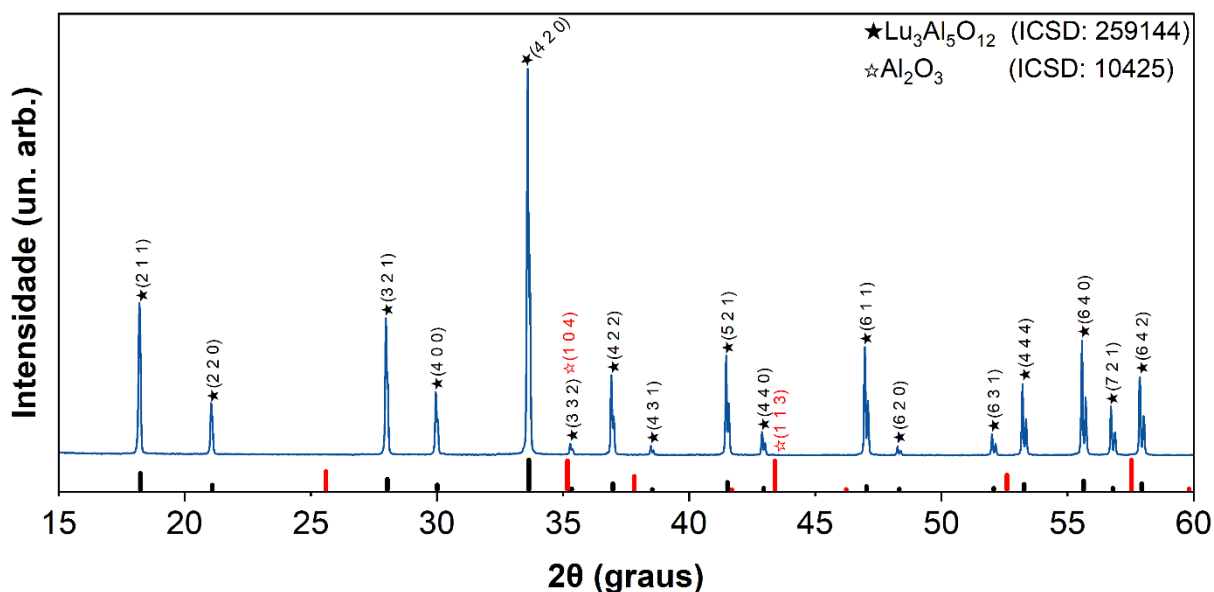
A análise de DRX do material, revela um padrão com picos nítidos e bem definidos. As posições angulares e as intensidades relativas desses picos são totalmente consistentes com o padrão cristalográfico de referência para a estrutura cúbica do LuAG (ICSD 259144). Esse resultado, que indica a formação de uma fase monofásica sem a presença de fases intermediárias detectáveis, alinha-se com os obtidos anteriormente para esse sistema sob os procedimentos otimizados.

Para fins de clareza e para destacar a pureza de fase alcançada, os picos de difração de referência para a alumina, foram adicionados ao difratograma experimental. Esta inclusão serve apenas como um guia visual, para facilitar a constatação de que nenhuma difração correspondente a essa fase secundária, está presente na amostra analisada.

O difratograma resultante da análise, apresentado na FIGURA 5.29, confirma que o LuAG é o constituinte cristalino principal, com picos bem definidos que indicam boa cristalinidade. Adicionalmente, com o auxílio do padrão de referência da alumina, constata-se a ausência de picos correspondentes a essa fase secundária, dentro do LOD da técnica investigado previamente.

Esse resultado é particularmente significativo quando comparado com o comportamento observado anteriormente para o sistema do YAG. A obtenção de LuAG monofásico sem a necessidade das extensivas modificações empíricas, que foram requeridas para suprimir a segregação de alumina no YAG, representa um avanço considerável. Isso sugere que o sistema do LuAG, pode apresentar uma maior estabilidade termodinâmica ou uma cinética de formação mais favorável, diante do procedimento otimizado de síntese utilizado.

FIGURA 5.29: Difratoograma de raios X da pastilha de LuAG, sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C.

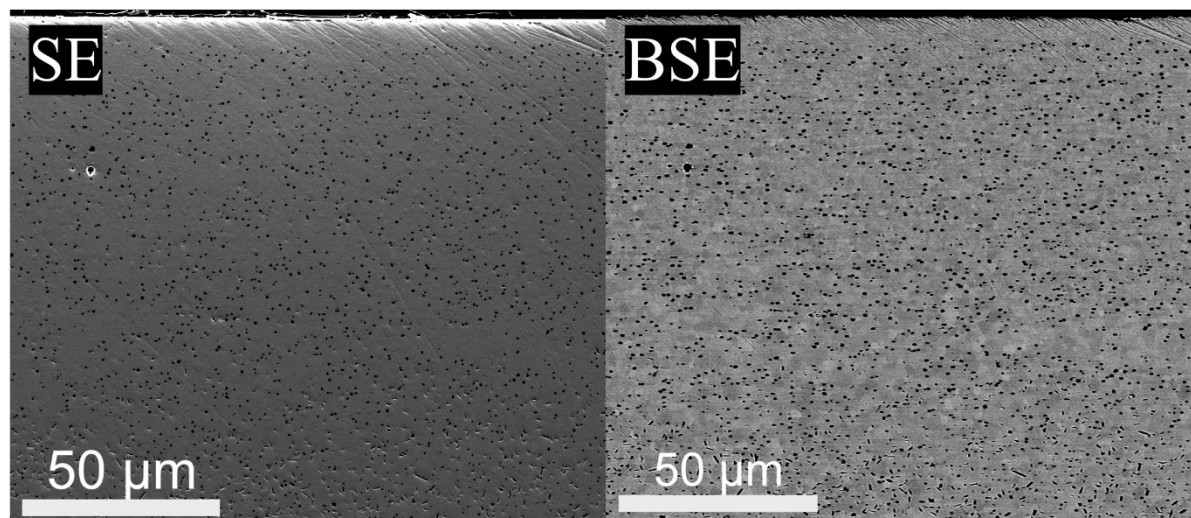


Apesar do resultado promissor obtido por DRX, que é uma técnica de análise de volume, é de alta importância, realizar uma verificação em escala microestrutural, para confirmar a pureza da fase. Portanto, a próxima etapa da caracterização consistirá na investigação direta da microestrutura interna da pastilha por SEM.

5.7.3 Análises Morfológicas

Apesar dos resultados positivos obtidos por DRX, que não indicaram a presença de fases secundárias, a investigação microestrutural por SEM revelou um quadro mais complexo. A análise da superfície da pastilha sinterizada, por meio de imagens de SE e BSE (FIGURA 5.30), confirmou a presença de alumina residual. Essa ocorrência não é totalmente inesperada, dada a maior sensibilidade da análise microscópica para detectar fases minoritárias em comparação com a técnica de difração.

FIGURA 5.30: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de LuAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese otimizada estequiométrica.

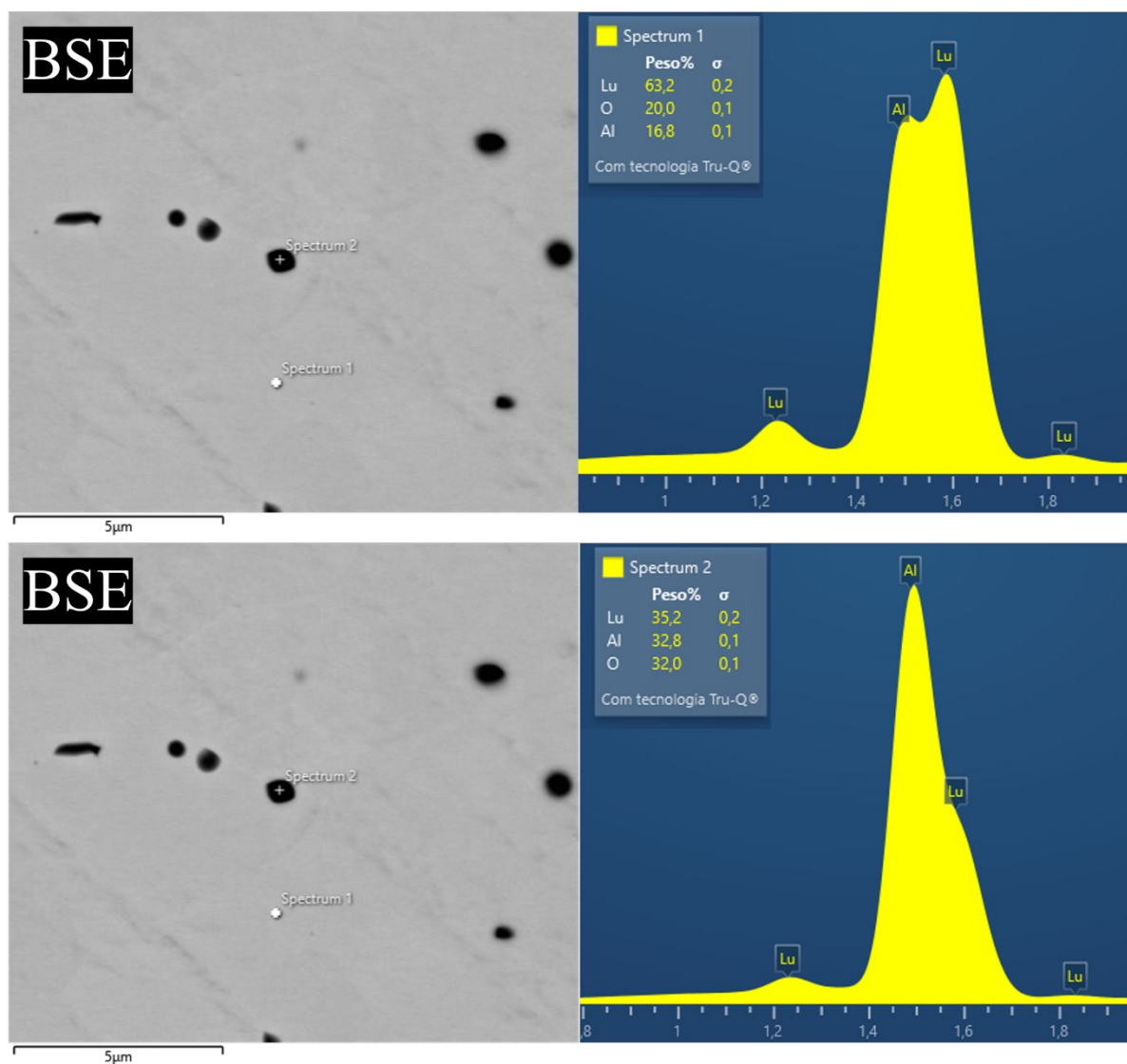


Um aspecto positivo a ser ressaltado, contudo, é a distribuição visualmente uniforme dessa fase de alumina na matriz. A homogeneidade reforça a eficácia da modificação do solvente (mistura etanol-água), como um passo essencial para promover uma maior uniformidade química no pó precursor e, conseqüentemente, no material calcinado. A identidade dessa fase secundária foi confirmada como sendo alumina por meio de análise pontual de EDS, cujos dados são apresentados na FIGURA 5.31.

A interpretação dos espectros de EDS baseia-se na proporção relativa dos elementos identificados em cada ponto de análise. No espectro referente ao Ponto 1, posicionado diretamente sobre a matriz principal, observa-se a proporção elementar característica da fase LuAG. Em contraste, ao analisar o Ponto 2, localizado sobre uma partícula da fase secundária, nota-se um aumento expressivo na intensidade relativa do sinal de alumínio. Esse enriquecimento em alumínio confirma que a partícula analisada é constituída por alumina.

É importante notar a presença de um sinal de lutécio no espectro do Ponto 2, mesmo com o feixe de elétrons posicionado sobre a partícula de alumina. Esta ocorrência é esperada e se deve à natureza volumétrica da técnica de EDS. O volume de interação do feixe com a amostra, é maior do que a própria partícula da fase secundária, resultando na excitação simultânea de átomos da matriz de LuAG circundante e, conseqüentemente, em uma contribuição de seu sinal ao espectro final.

FIGURA 5.31: Imagem de BSE obtida por SEM, da pastilha de YAG com a análise de EDS e seus gráficos mostrando a proporção dos elementos detectados.

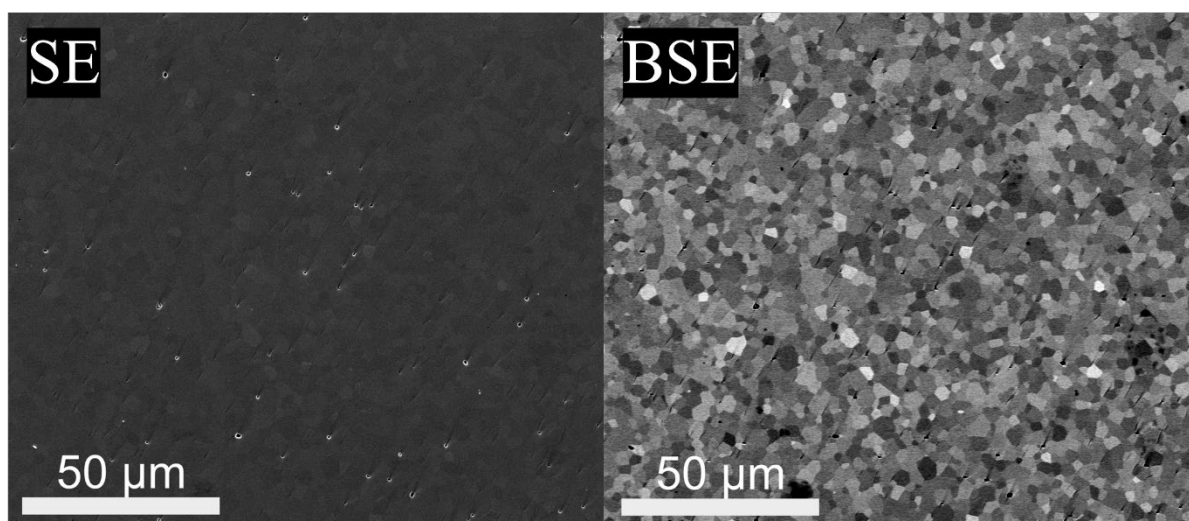


As análises apresentadas demonstraram, de forma conclusiva, que a síntese de LuAG com uma razão estequiométrica teórica, mesmo sob o procedimento otimizado, não é suficiente para produzir uma cerâmica monofásica. Esse resultado é diretamente análogo ao observado para o sistema do YAG, confirmando que a tendência de segregação de alumina é um desafio recorrente para a síntese dessas granadas sob as condições estudadas.

Com base nesta constatação, tornou-se evidente a necessidade de uma correção empírica da estequiometria, também para o sistema do LuAG. Conseqüentemente, foi conduzido um estudo sistemático, seguindo a mesma metodologia empregada anteriormente para o YAG, com o objetivo de determinar a porcentagem de correção ideal para a supressão completa da fase de alumina.

Após a realização de uma série de ensaios com variações controladas, determinou-se o ajuste preciso para a obtenção de LuAG com elevado grau de pureza. A condição otimizada requer a adição de um excesso de 3,54% em peso de óxido de lutécio durante a etapa inicial de pesagem.

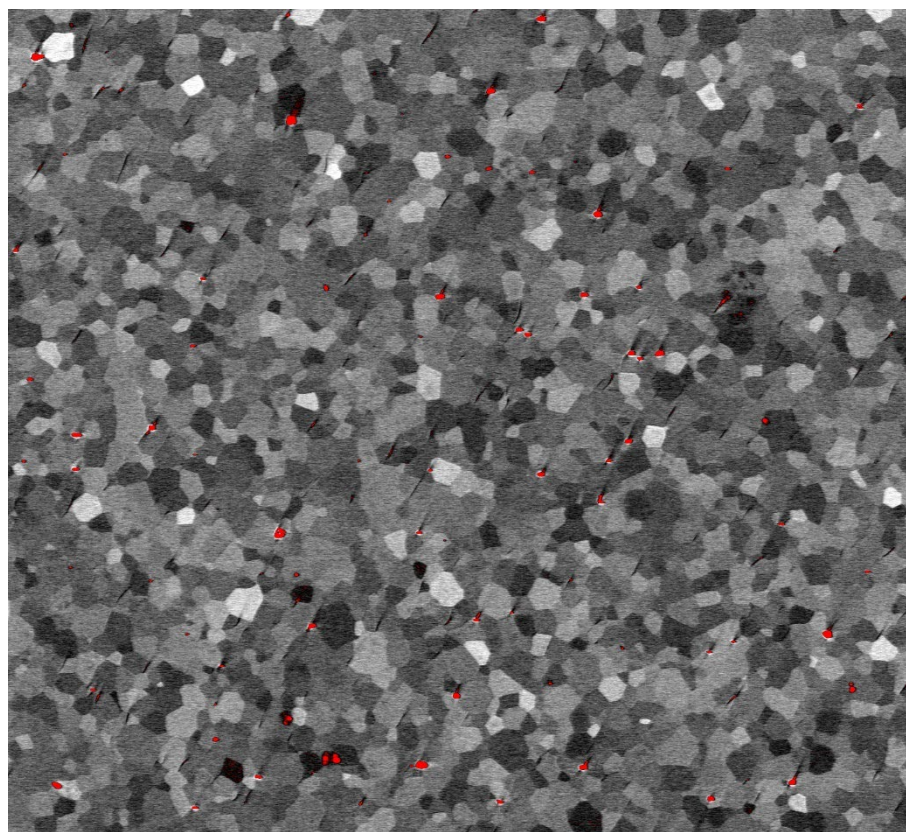
FIGURA 5.32: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de LuAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese final otimizada e corrigida.



A microestrutura da amostra final, obtida após a aplicação da correção empírica, é apresentada na FIGURA 5.32. A análise revela uma matriz de LuAG que, embora exiba um certo grau de porosidade residual, atingiu com sucesso o objetivo principal da investigação: a eliminação completa da fase secundária de alumina.

Para validar esse resultado e eliminar a ambiguidade na interpretação das fases escuras (poros vs. alumina) nas micrografias, foi empregada um processamento de imagem. Conforme detalhado na FIGURA 5.33, o método consistiu na subtração das imagens de SE e BSE, seguida pela aplicação de coloração digital para destacar seletivamente a porosidade em vermelho. A imagem processada resultante confirma, de forma inequívoca, a ausência de quaisquer regiões que permaneceriam pretas, validando assim a eliminação total da fase de alumina e o sucesso do ajuste estequiométrico final.

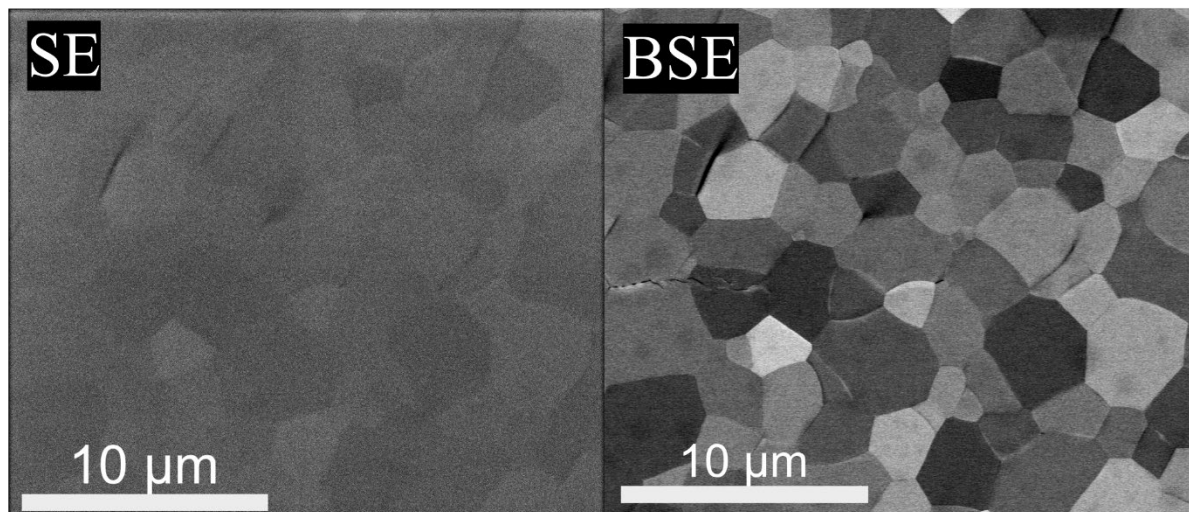
FIGURA 5.33: Imagem processada da pastilha de LuAG obtida com o procedimento otimizado e com correção empírica.



Para uma análise mais detalhada da microestrutura da cerâmica de LuAG monofásica, a FIGURA 5.34 apresenta uma imagem em maior magnificação. Nesta micrografia, a morfologia e a distribuição dos grãos são claramente reveladas pelo efeito de contraste por canalização de elétrons. E de modo a complementar a caracterização do material, realizaram-se análises de DRX na amostra de LuAG puro, tanto na forma de pó quanto de pastilha sinterizada, cujos resultados encontram-se exibidos nos apêndices (APÊNDICE 1, APÊNDICE 2) desse trabalho.

Um fato notável sobre a imagem ampliada da pastilha de LuAG monofásica (FIGURA 5.34) é a nítida variação de tonalidade de cinza entre os grãos adjacentes. É crucial ressaltar, que esse contraste não se deve a diferenças de composição química, mas sim a um efeito de natureza cristalográfica conhecido como, *channeling* - contraste por canalização de elétrons (do inglês, *electron channeling contrast*), que ocorre durante a aquisição de imagens por BSE no SEM.

FIGURA 5.34: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de LuAG com uma maior ampliação.



O fenômeno físico por trás desse contraste reside na interação entre o feixe de elétrons primário e a estrutura cristalina ordenada da amostra, onde cada grão possui uma orientação espacial única. Quando o feixe incide sobre um grão orientado de tal forma, que viaja paralelamente a planos cristalinos de baixa densidade atômica — um "canal" cristalográfico —, os elétrons penetram mais profundamente no material ⁷.

Essa maior profundidade de penetração reduz a probabilidade de que os elétrons sejam retroespalhados para fora da amostra, resultando em um sinal mais fraco no detector de BSE e, conseqüentemente, em uma tonalidade mais escura na imagem ⁷.

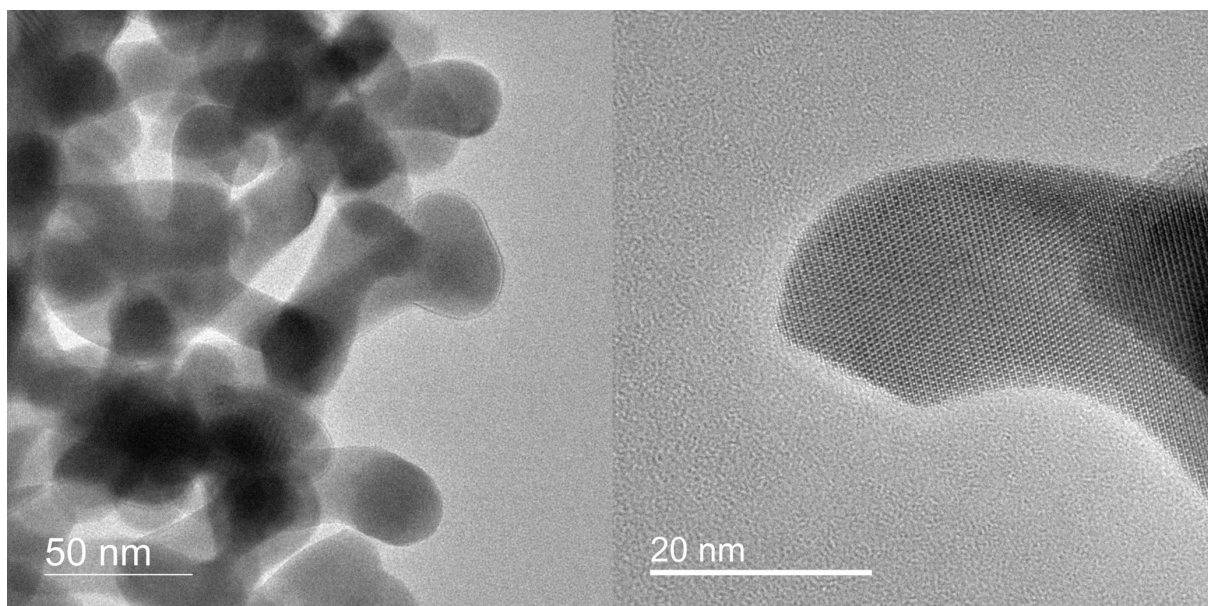
Por outro lado, quando o feixe incide sobre um grão cuja orientação é desfavorável ao *channeling*, ocorrem mais eventos de espalhamento próximo à superfície. Essa interação mais superficial, aumenta drasticamente o número de elétrons retroespalhados que atingem o detector, gerando um sinal mais intenso e uma tonalidade de cinza mais clara. Portanto, a gama de tonalidades observada na micrografia é, efetivamente, um mapa das diferentes orientações cristalográficas dos grãos que compõem a cerâmica ⁷.

Esse efeito é de importância fundamental na ciência dos materiais, pois é a principal ferramenta para a visualização e caracterização, da microestrutura de materiais policristalinos que são quimicamente homogêneos. Sem o contraste por *channeling*, todos os grãos de LuAG teriam a mesma tonalidade de cinza, tornando impossível a distinção visual de seus contornos, formas e tamanhos ⁷.

A análise de imagens como esta permite, portanto, a avaliação de métricas microestruturais cruciais, como o tamanho médio de grão, a distribuição de tamanhos e a morfologia geral das partículas ⁷. Tais informações são vitais, uma vez que as propriedades mecânicas e ópticas de um material cerâmico são fortemente dependentes de sua microestrutura. No entanto, uma análise quantitativa detalhada desses parâmetros está fora do escopo do presente trabalho.

De forma adicional, para uma caracterização mais aprofundada da morfologia do pó de LuAG monofásico, realizou-se uma análise por HRTEM. O objetivo principal foi verificar se a microestrutura desse pó era análoga àquela obtida anteriormente para o YAG, a qual se mostrou favorável à sinterização. Os resultados desta investigação são apresentados na FIGURA 5.35.

FIGURA 5.35: Análise de HRTEM do pó calcinado de LuAG puro.



A imagem em menor magnificação (FIGURA 5.35, esquerda) revela a formação de estruturas densas e interconectadas, uma morfologia altamente desejável, por promover uma boa sinterabilidade do material. Em maior magnificação (FIGURA 5.35, direita), a análise atinge resolução atômica, permitindo a visualização direta do ordenamento periódico dos átomos dentro de um grão cristalino e possibilitando, assim, a identificação de seus planos cristalográficos.

É de fundamental importância destacar que a análise em alta resolução, não revelou a presença de alumina em fase amorfa na superfície das partículas do pó. Essa observação em nanoescala, fornece uma comprovação adicional do procedimento de síntese final, confirmando sua eficácia em produzir um precursor com elevado grau de pureza.

A investigação sobre a síntese da granada de lutécio-alumínio culmina em uma constatação fundamental: existem aspectos ainda não totalmente elucidados na química do procedimento de coprecipitação que impedem a obtenção de uma fase pura a partir de uma estequiometria teórica. A evidência mais forte para esta afirmação é a necessidade, mais uma vez demonstrada, de se aplicar uma correção empírica para suprimir a formação de fases secundárias e alcançar a pureza desejada.

5.8 Avançando a produção: TAG

A obtenção de pós e pastilhas de LuAG:Ce monofásicos confirmou, com sucesso, a aplicabilidade do conhecimento desenvolvido nesse trabalho para a produção de outras granadas de interesse tecnológico. É importante ressaltar que, assim como na investigação inicial com o YAG, a obtenção desse resultado foi marcada por uma série de desafios analíticos e experimentais que demandaram uma otimização do procedimento.

Com base nesse sucesso, o próximo objetivo do projeto é expandir a investigação para uma terceira granada: a de térbio-alumínio, TAG. Diferentemente dos materiais anteriores, o interesse científico nesse material está suas propriedades ópticas-magnéticas e, portanto, a síntese será realizada sem a dopagem com cério.

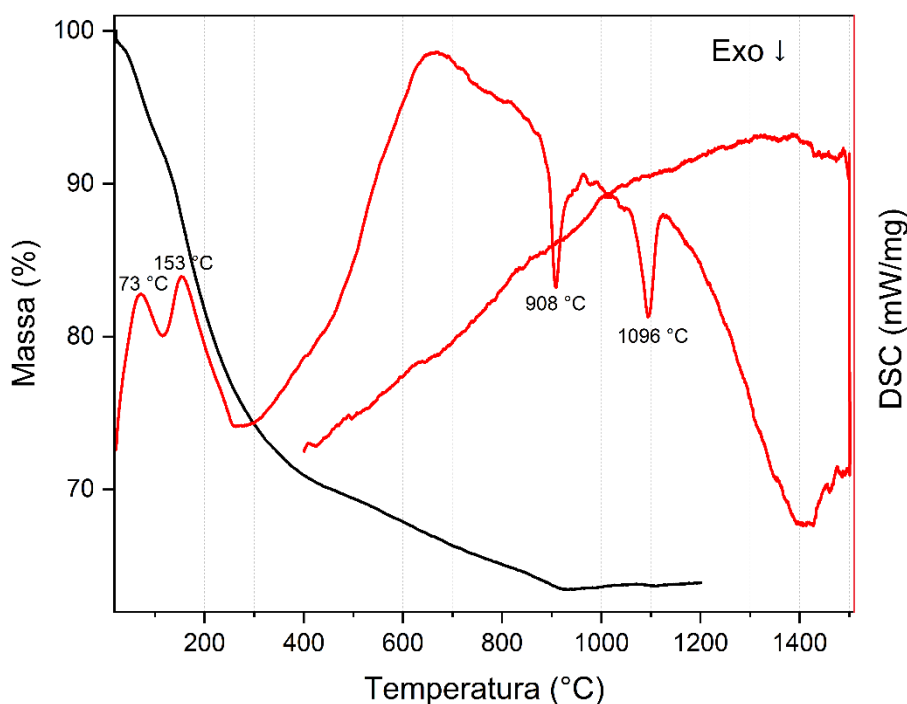
A investigação do sistema do TAG consolidará a experiência adquirida e seguirá a mesma abordagem metodológica validada para o LuAG. O ponto de partida será a realização de uma síntese utilizando a proporção estequiométrica teórica de 3:5 (Tb:Al). O objetivo primário desse estudo inicial é determinar se o comportamento de segregação de fase, observado de forma recorrente nos sistemas YAG e LuAG, também se manifesta para esta nova composição.

5.8.1 Análises Térmicas

As análises químicas de TGA/DSC, do precursor de TAG sem calcinação obtido pelo método de coprecipitação, estão apresentadas na FIGURA 5.36. Com a curva de TGA (preto) obtemos informação da variação de massa em função da temperatura e pela curva de DSC (vermelho) ela revela os eventos endotérmicos e exotérmicos, que podem ser diretamente correlacionados e comparados com os processos de decomposição e cristalização apresentados e discutidos anteriormente para o YAG.

A análise da curva de TGA do material precursor revela uma primeira e expressiva etapa de perda de massa, de aproximadamente 26%, que se inicia à temperatura ambiente e se estende até cerca de 300 °C. Correlacionada a esta perda de massa, a curva de DSC exibe um evento endotérmico complexo e amplo, no qual se destacam dois picos com máximos em aproximadamente 73°C e 153°C, respectivamente.

FIGURA 5.36: Gráfico de TGA/DSC do precursor de TAG, produzido pelo método da coprecipitação e procedimento otimizado.



A análise térmica do precursor de TAG revela que os eventos iniciais de decomposição, manifestados como picos endotérmicos em baixa temperatura, seguem os mesmos padrões verificados anteriormente para os precursores de YAG e LuAG. Esta consistência sugere que as etapas de desidratação e decomposição inicial são características do procedimento de coprecipitação empregado, independentemente do cátion de terra-rara utilizado.

Ao final do aquecimento, a perda de massa total para o precursor de TAG estabiliza-se em aproximadamente 37% a 1100°C. Esse valor é muito próximo dos 35% registrados para o precursor de LuAG, sob condições análogas. A pequena diferença de 2% entre os sistemas é considerada não significativa, podendo ser atribuída a variações sutis no grau de hidratação ou carbonatação dos pós precursores, ou a incertezas inerentes ao próprio procedimento de análise, em vez de uma diferença fundamental na composição.

Na região de alta temperatura, a análise por DSC revela dois eventos exotérmicos de cristalização bem definidos, com picos em 908 °C e 1096 °C. Esses resultados apresentam excelente concordância com os dados obtidos para o sistema do LuAG, que exibiu picos análogos a 939°C (formação de LuAP) e 1048°C (formação de LuAG). Por analogia, o primeiro evento a 908 °C é atribuído à cristalização da fase TAP, e o segundo, a 1096 °C, à transformação para a fase TAG.

Confirmando a tendência observada para o sistema do LuAG, a análise de DSC para o precursor de TAG também revela a ausência de um evento exotérmico, análogo ao pico de 851°C, registrado na síntese preliminar do YAG e atribuído à cristalização da fase YAM². A supressão consistente desta fase intermediária, tanto no sistema LuAG quanto no TAG, é uma evidência direta da eficácia das otimizações implementadas no procedimento de síntese, as quais promoveram um caminho de cristalização mais direto.

Adicionalmente, a análise do segmento de resfriamento da curva de DSC não revelou a ocorrência de quaisquer eventos térmicos, como transições de fase reversíveis. Portanto, esta parte da análise não adiciona novas informações à discussão sobre a estabilidade térmica do material formado.

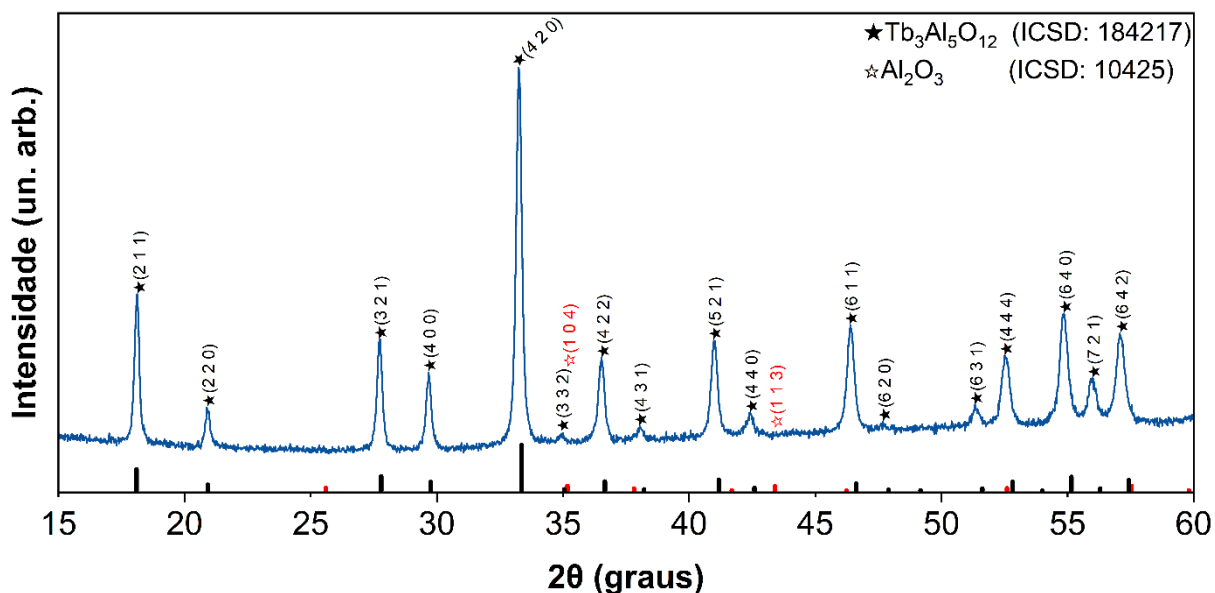
5.8.2 Análises Estruturais

O difratograma do pó apresentado na FIGURA 5.37, resultante da calcinação a 1100°C por 3 horas do precursor de TAG pelo procedimento otimizado, revela a formação da fase TAG com excelente pureza de fase e alta cristalinidade. A ausência de picos correspondentes a fases secundárias cristalinas, é um indicativo da completa conversão do precursor para a fase TAG desejada.

A análise por DRX do material sintetizado, exibe um difratograma com picos de difração nítidos e de alta intensidade. A indexação desses picos confirma que suas posições angulares e intensidades relativas são totalmente consistentes com o padrão de referência para a estrutura cúbica do TAG (ICSD 184217). Esse resultado confirma a obtenção de TAG monofásico, sem a presença de fases secundárias detectáveis, o que se alinha com o esperado para o procedimento de síntese otimizado.

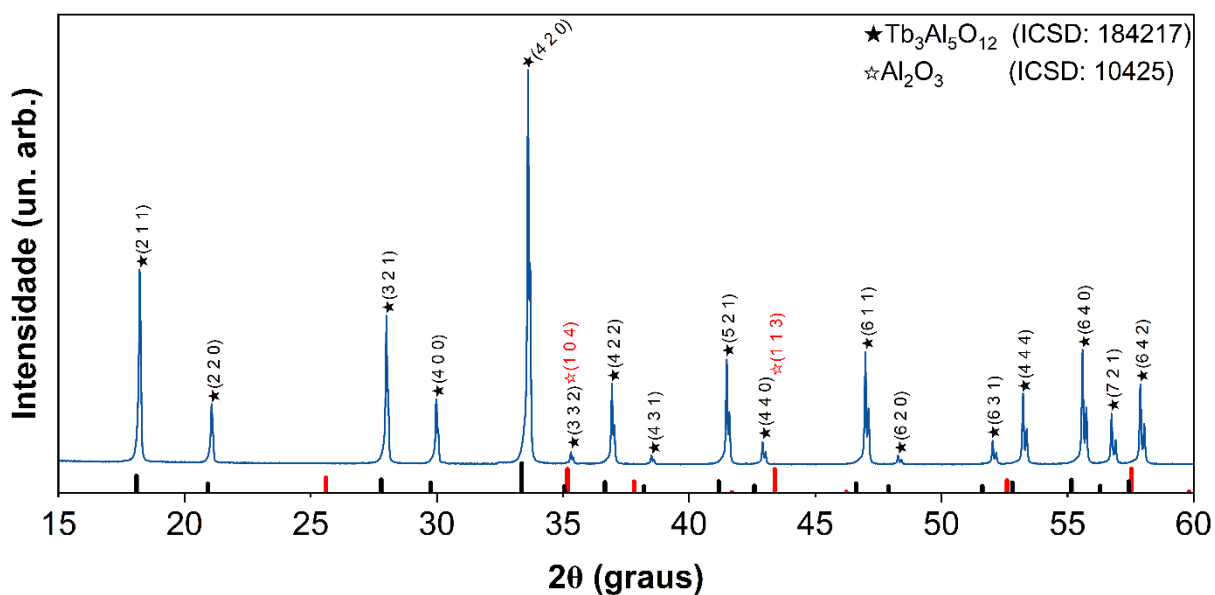
Para fins de clareza e como ferramenta de validação visual, o padrão de difração de referência para a alumina foi adicionado ao difratograma experimental. Esta inclusão, serve para demonstrar a ausência de difrações correspondentes a essa fase secundária na amostra analisada, reforçando a pureza do material obtido.

FIGURA 5.37: Difratoograma de raios X do pó precursor de TAG, calcinado a 1100°C por 3 horas.



É pertinente notar, contudo, uma anomalia nos dados de DRX: os picos de difração em ângulos elevados exibem um leve, porém consistente, deslocamento em relação às suas posições teóricas de referência. Para investigar esse fenômeno, tanto a medição por DRX quanto a própria síntese do material foram repetidas, e o padrão de deslocamento persistiu em todos os ensaios. Embora a origem desse desvio — seja de natureza instrumental ou intrínseca à amostra — permaneça desconhecida, é crucial ressaltar que esta observação não invalida a conclusão principal sobre a obtenção de uma fase monofásica, conforme discutido anteriormente.

FIGURA 5.38: Difratoograma de raios X da pastilha de TAG, sinterizada a 1650°C por 3 horas com pós-tratamento térmico a 1200°C.



A análise por DRX da pastilha de TAG, cujo difratograma é apresentado na FIGURA 5.38, confirma a granada de térbio-alumínio como o constituinte cristalino principal. Os picos bem definidos indicam boa cristalinidade e, com o auxílio de um padrão de referência, constata-se a ausência de alumina dentro do limite de detecção (LOD) da técnica, previamente investigado. Esse resultado é consistente com o comportamento observado para o sistema LuAG.

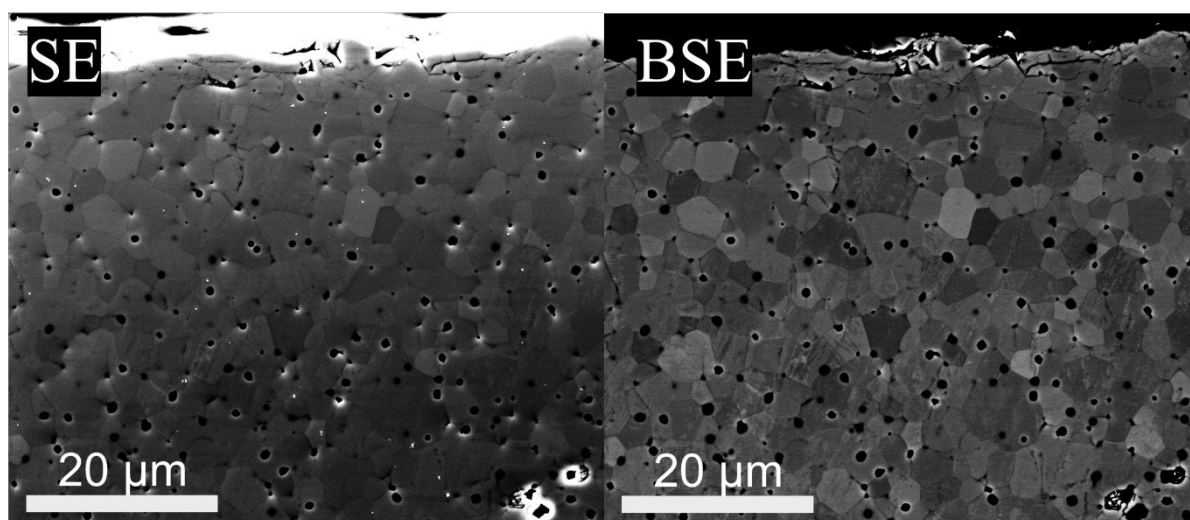
Apesar do resultado promissor obtido por DRX, por se tratar de uma técnica de análise de volume, uma verificação em escala microestrutural é imprescindível para confirmar a pureza de fase. Dessa forma, a próxima etapa da caracterização consistirá na investigação direta da microestrutura interna da pastilha por meio da análise por SEM.

5.8.3 Análises Morfológicas

Confirmando a tendência observada para o sistema LuAG, a investigação microestrutural do TAG revelou a mesma contradição, aos dados de DRX. Apesar da análise por DRX não ter indicado a presença de fases secundárias, as imagens de SE e BSE da superfície da pastilha sinterizada (FIGURA 5.39) confirmaram a presença de alumina residual.

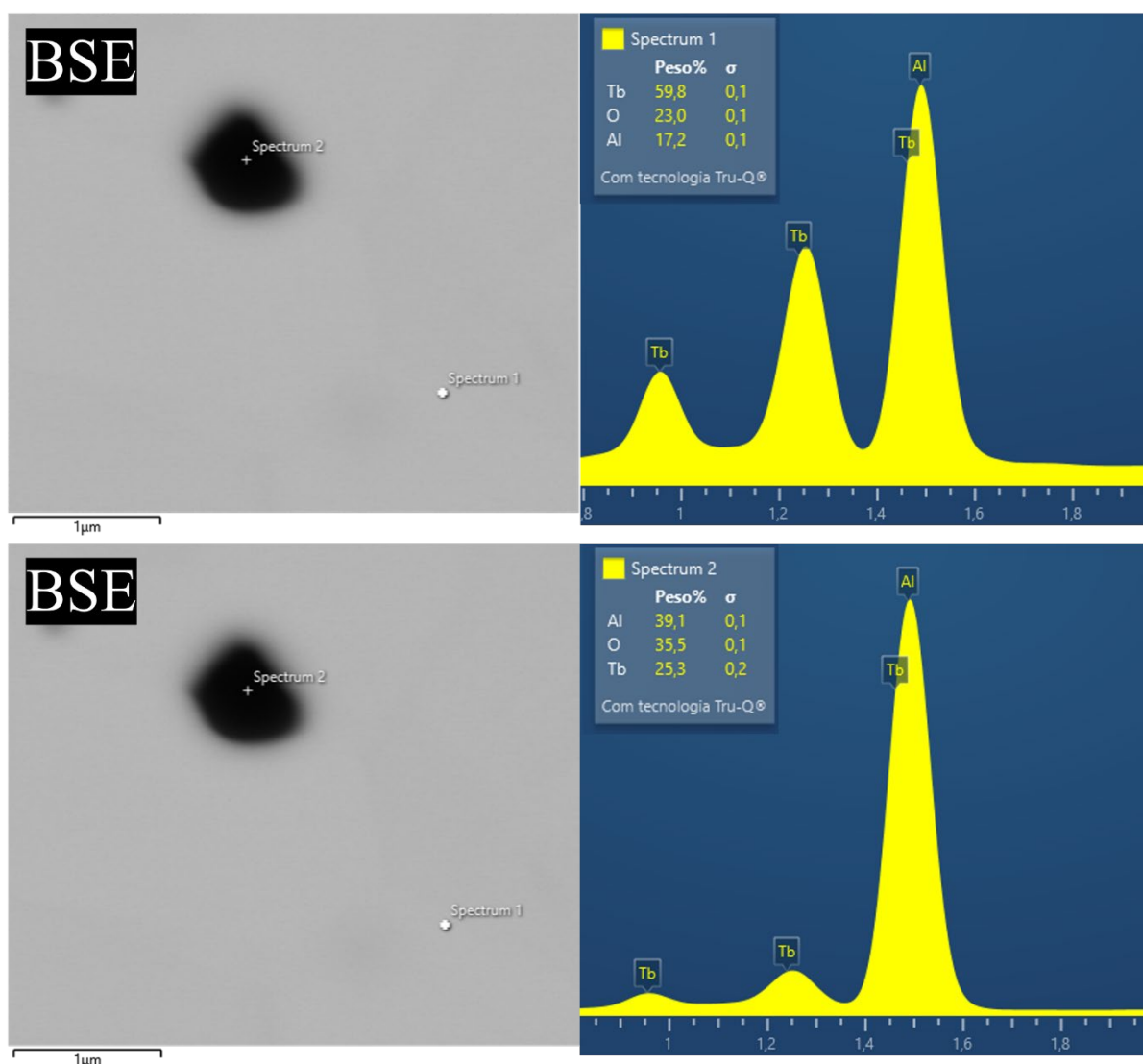
Essa ocorrência, no entanto, foi previsível, pois espelha o comportamento do LuAG, no qual a maior sensibilidade da análise por SEM também foi capaz de detectar fases minoritárias que se encontravam abaixo do limite de detecção da análise de difração de volume.

FIGURA 5.39: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de TAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese otimizada estequiométrica.



Replicando um aspecto positivo já observado no sistema LuAG, a análise da microestrutura do TAG revela que a distribuição da fase de alumina residual é uniforme. Essa homogeneidade na distribuição da fase secundária é uma forte evidência da eficácia da modificação do solvente (mistura etanol-água) em promover uma maior uniformidade química no pó precursor, uma característica que se reflete no material sinterizado. A identidade desta fase foi confirmada como sendo alumina por meio de análise pontual de EDS, cujos dados são detalhados na FIGURA 5.40.

FIGURA 5.40: Imagem de BSE obtida por SEM, da pastilha de YAG com a análise de EDS e seus gráficos mostrando a proporção dos elementos detectados.



A interpretação dos espectros de EDS baseia-se na proporção relativa dos elementos identificados em cada ponto de análise. No espectro referente ao Ponto 1, posicionado diretamente sobre a matriz principal, observa-se a proporção elementar característica da fase TAG. Em contraste, ao analisar o Ponto 2, localizado sobre uma partícula da fase secundária, nota-se um aumento expressivo na intensidade relativa do sinal de alumínio. Esse enriquecimento em alumínio confirma que a partícula analisada é constituída por alumina.

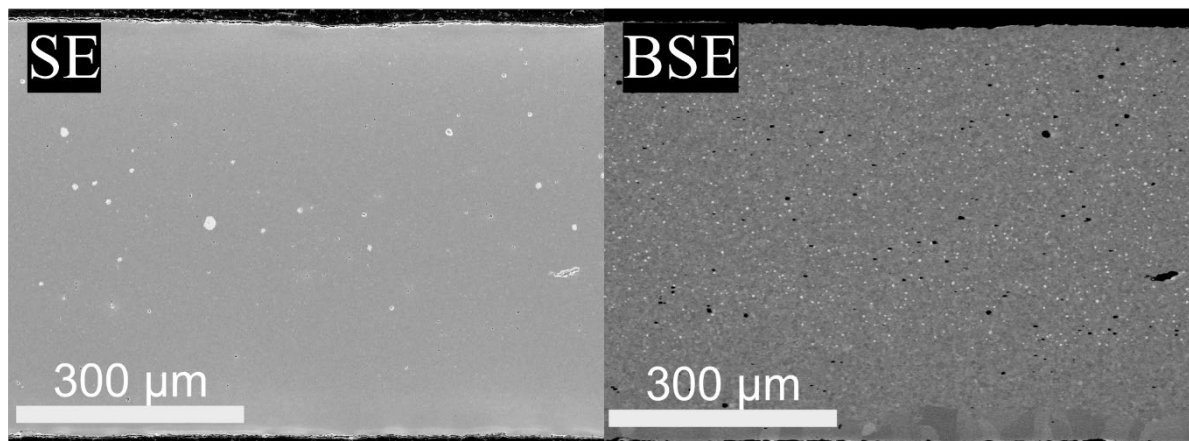
É importante notar a presença de um sinal de térbio no espectro do Ponto 2, mesmo com o feixe de elétrons posicionado sobre a partícula de alumina. Esta ocorrência é esperada e se deve à natureza volumétrica da técnica de EDS. O volume de interação do feixe com a amostra, é maior do que a própria partícula da fase secundária, resultando na excitação simultânea de átomos da matriz de TAG circundante e, conseqüentemente, em uma contribuição de seu sinal ao espectro final.

As análises da síntese estequiométrica de TAG demonstraram conclusivamente que, mesmo sob o procedimento otimizado, não é possível obter uma cerâmica monofásica. Esse resultado é diretamente análogo ao observado para os sistemas YAG e LuAG, confirmando que a segregação de alumina é um desafio sistemático e recorrente para a produção dessas granadas pelo procedimento desenvolvido e otimizado.

Com base nesta constatação, tornou-se evidente a necessidade de uma correção empírica da estequiometria também para o sistema TAG. A estratégia lógica, portanto, seria conduzir um novo estudo sistemático, seguindo a metodologia utilizada para o YAG e LuAG, a fim de determinar a porcentagem de excesso de térbio ideal para a completa supressão da fase de alumina.

No entanto, devido às limitações de tempo para a conclusão desse trabalho, não foi possível realizar a série completa de ensaios. Em vez disso, optou-se por realizar uma única síntese de teste, aplicando diretamente ao sistema do TAG a condição otimizada encontrada para o LuAG. Desta forma, foi adicionado um excesso de 3,54% em peso de óxido de térbio durante a etapa inicial de pesagem dos precursores.

FIGURA 5.41: Imagem obtida por SEM, SE a esquerda e BSE a direita, da pastilha de TAG sinterizada a 1650 °C por 3 horas, síntese otimizada e corrigida.



A microestrutura da pastilha final de TAG, obtida após a aplicação da correção empírica de 3,54% de excesso de térbio, é apresentada na FIGURA 5.41. A análise revela um resultado complexo: embora a fase secundária de alumina tenha sido suprimida, uma nova fase secundária, que se manifesta como pontos brilhantes na imagem de BSE, foi formada.

A análise por DRX (APÊNDICE 3) confirmou que esta nova fase é a perovskita de térbio-alumínio (TAP), indicando que a correção emprestada do sistema LuAG foi excessiva e levou à segregação do térbio excedente. Apenas para complementar a investigação, o pó de TAG foi analisado por HRTEM (APÊNDICE 4).

Esse resultado, mesmo sendo de um ensaio preliminar, permite extrair uma conclusão de grande importância para a síntese destas granadas. Fica evidente que cada cátion de terra-rara possui uma particularidade em sua cinética de coprecipitação e na termodinâmica de formação de fases.

Consequentemente, embora a necessidade de uma composição não estequiométrica seja um comportamento geral para esse procedimento, o ajuste empírico exato, é único para cada sistema de granada específico.

Portanto, a determinação da porcentagem de excesso de térbio otimizada para a obtenção de TAG monofásico permanece como um trabalho a ser realizado. A finalização bem-sucedida da correção empírica para a síntese de TAG constitui-se como uma clara e importante perspectiva para a continuidade dessa linha de pesquisa.

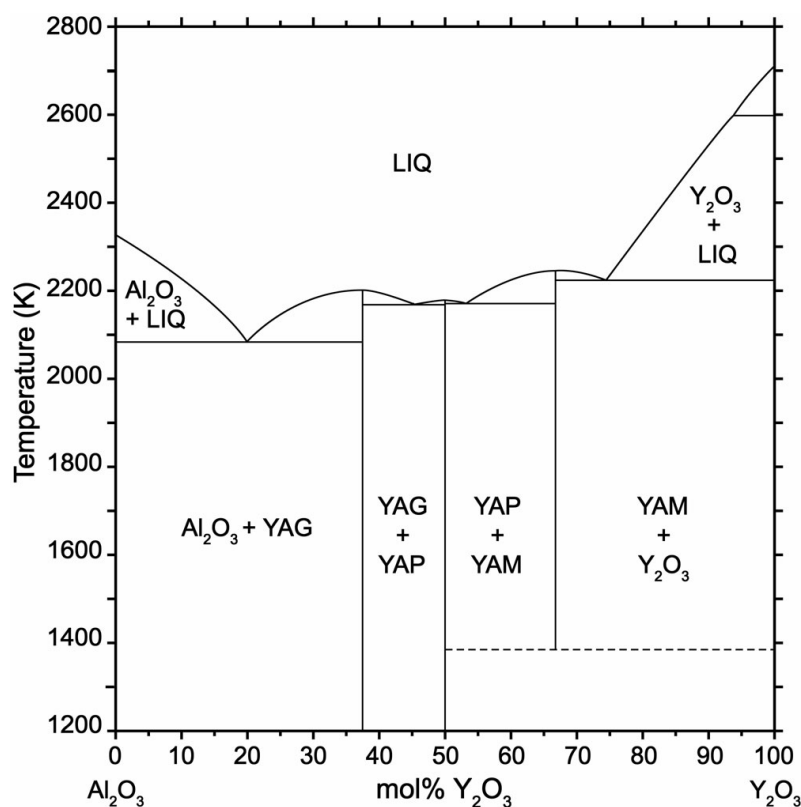
5.9 Discussões Gerais

A presente seção é dedicada à discussão de tópicos e observações transversais que emergiram ao longo de todo o desenvolvimento desse trabalho. Tais pontos mostraram-se de grande relevância para a compreensão aprofundada do projeto e foram fundamentais na busca por soluções para os desafios encontrados. A abordagem aqui não se restringe a um material específico, mas foca nos aspectos gerais da química de coprecipitação envolvida na síntese de granadas.

5.9.1 Excesso do óxido de terras-raras

O sistema de compostos de ítrio-alumínio é caracterizado por uma notável diversidade de propriedades ópticas, estruturais e dielétricas. O diagrama de fases de equilíbrio desse sistema apresenta três compostos principais, apresentados no diagrama de fase, exibidos na FIGURA 5.42, são: a granada de ítrio-alumínio ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG, 37,5% Y_2O_3), a perovskita ($YAlO_3$, YAP) e a fase monoclinica ($Y_4Al_2O_9$, YAM). Adicionalmente, um polimorfo hexagonal e metaestável da perovskita, conhecido como YAH, é frequentemente observado como uma fase transitória durante o processamento desses materiais ³².

FIGURA 5.42: O diagrama de fases Al_2O_3 – Y_2O_3 baseado na avaliação termodinâmica de Fabrichnaya *et al*, retirado da referência ³³.



A síntese desses materiais, em particular do YAG, de grande importância tecnológica, favorece rotas químicas de baixa temperatura que permitem um controle superior da pureza e da homogeneidade. Contudo, um desafio recorrente nessas rotas é a cristalização de fases metaestáveis (YAH, YAP e YAM) em detrimento da fase de equilíbrio desejada. A formação dessas fases transitórias é comumente atribuída à não homogeneidade química dos precursores ou a desvios da estequiometria ³².

Em suma, a compreensão e o controle da evolução de fases no sistema ítrio-aluminato são de importância crítica. Tal controle é essencial não apenas para otimizar a síntese das fases de equilíbrio desejadas, como o YAG, mas também para explorar o potencial tecnológico das fases metaestáveis, seja como materiais funcionais por si só ou como precursores para a engenharia de microestruturas complexas ³².

Gandhi ³² investigou a cristalização no sistema ítrio-alumínio, a partir de precursores amorfos, inicia-se consistentemente pela formação de uma fase granada com solubilidade metaestável estendida. A evidência para esta não estequiometria é a variação constante do parâmetro de rede com a composição, que converge para o valor de equilíbrio em altas temperaturas ($\sim 1250^\circ\text{C}$) através da expulsão de cátions excedentes ³².

Nesta temperatura, a evolução subsequente depende da composição inicial, com amostras ricas em Y_2O_3 formando uma mistura bifásica de granada e monoclinica (G+M). Adicionalmente, o estudo revela que a seleção de fase entre a estrutura granada (G) e a hexagonal (H) é um fenômeno complexo ³².

Contrariando a noção de que a homogeneidade é o fator decisivo, os autores observaram que pós quimicamente homogêneos podem favorecer a fase H, enquanto pós com pequena inomogeneidade podem cristalizar diretamente na fase G. Esse resultado indica a forte influência de outros fatores, como cinéticos ou estruturais, no caminho da cristalização ³².

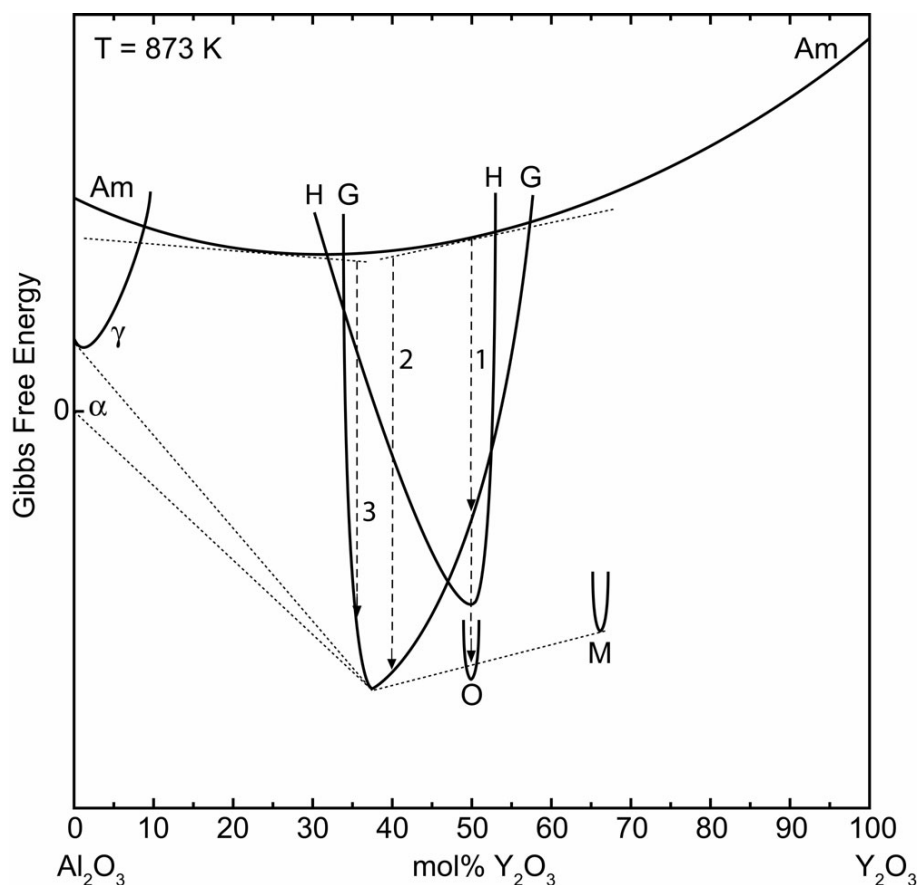
Para acomodar esse desvio da estequiometria, os autores ³² examinam as possíveis estruturas de defeitos que podem se formar na granada. Para o lado rico em ítrio, o mecanismo de defeito proposto é a substituição de íons Y^{3+} nos sítios octaédricos normalmente ocupados por Al^{3+} . ³²

Os autores desenvolveram um modelo empírico para estimar o efeito desta substituição no parâmetro de rede, e os valores calculados, mostraram-se próximos dos valores experimentais para pequenos enriquecimentos de ítrio, embora se desviassem para teores mais elevados ³².

Em contraste, para o lado rico em alumínio, a substituição do íon Al^{3+} , que é muito menor, no sítio dodecaédrico do Y^{3+} é considerada energeticamente desfavorável. Um modelo simples para esse cenário mostrou uma grande divergência em relação aos valores experimentais, reforçando a conclusão de que a estrutura da granada tolera menos o excesso de Al^{3+} do que o excesso de Y^{3+} .³²

Para racionalizar a seleção de fases observada, os autores propõem um diagrama esquemático, FIGURA 5.43, de Energia Livre de Gibbs versus composição. Nesse diagrama³², a curva de energia livre para a fase granada é representada como assimétrica, subindo mais acentuadamente no lado rico em alumínio do que no lado rico em ítrio. Essa assimetria reflete a menor probabilidade de a granada acomodar excesso de Al^{3+} .³²

FIGURA 5.43: Diagrama esquemático da Energia Livre de Gibbs versus composição para as diversas fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, retirado da referência³².



O diagrama ilustra como tanto a cristalização sem partição, que leva à formação de uma fase granada fora da estequiometria, quanto a cristalização com partição limitada são cenários possíveis. Também ajuda a explicar por que, em composições ricas em ítrio, uma microestrutura metaestável de YAG+YAM é estabelecida e se mostra resistente à transformação para o equilíbrio, pois a força motriz para a formação da fase de equilíbrio (YAP) torna-se muito pequena³².

A discussão dos autores, conclui que os resultados têm implicações importantes para a síntese da YAG pura. A formação da fase hexagonal metaestável é frequentemente atribuída à falta de homogeneidade composicional no precursor amorfo. No entanto, esse estudo contesta essa visão ao mostrar que um pó estequiométrico aparentemente homogêneo pode cristalizar na fase YAH, enquanto um pó não homogêneo pode formar a fase granada pura ³².

Os autores ³² inferem que a seleção entre YAG e YAH é competitiva e que pequenas mudanças nas condições de síntese podem influenciar o resultado. Os fatores que determinam essa seleção permanecem incertos, mas podem estar ligados a diferenças sutis na estrutura do precursor amorfo, que pode variar com a abordagem de síntese ³².

O principal ponto de convergência entre o estudo da literatura e os resultados desta dissertação é o entendimento termodinâmico que afirma a estratégia empírica adotada. A maior eficácia em adicionar um excesso de óxido de terra-rara, em vez de reduzir o de alumínio, é explicada pela maior capacidade da rede da granada em acomodar cátions maiores (como o Y^{3+}) em sítios de Al^{3+} ³².

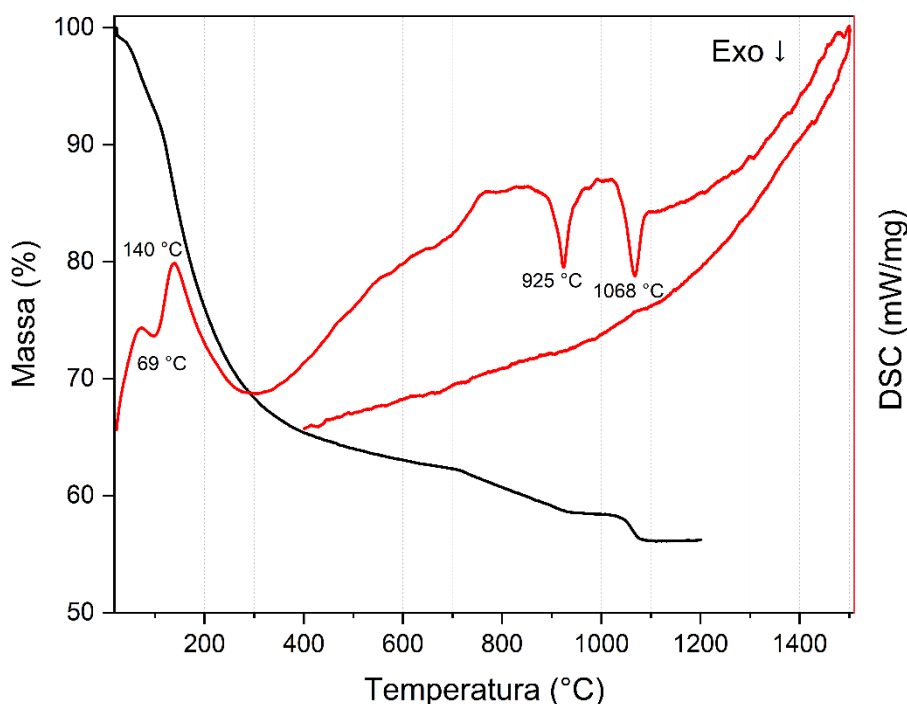
Em contraste, a baixa tolerância da estrutura ao excesso de alumínio torna a segregação da fase de alumina um resultado termodinamicamente favorecido, justificando as dificuldades encontradas ao se tentar controlar a estequiometria por esse caminho.

5.9.2 Revisão da análise térmica do YAG

Ao longo dos estudos com LuAG e TAG, notou-se de forma consistente a ausência do pico de cristalização que, no estudo preliminar do YAG, fora atribuído à fase monoclinica (YAM). Esta observação levou à formulação de uma nova questão investigativa: seria a supressão desta fase intermediária um efeito geral do procedimento de síntese otimizado? Para responder a esta questão, tornou-se lógico e necessário realizar uma nova síntese de YAG, aplicando o procedimento final e corrigido, para verificar se o seu caminho de cristalização também seria alterado de forma análoga.

As análises químicas de TGA/DSC, do novo precursor de YAG sem calcinação obtido pelo método de coprecipitação, estão apresentadas na FIGURA 5.44. A análise da curva de TGA do material precursor revela uma primeira e expressiva etapa de perda de massa, de aproximadamente 32%, que se inicia à temperatura ambiente e se estende até cerca de 300 °C. Correlacionada a esta perda de massa, a curva de DSC exibe dois picos com máximos em aproximadamente 69°C e 140°C, respectivamente.

FIGURA 5.44: Gráfico de TGA/DSC do precursor de YAG, produzido pelo método da coprecipitação e procedimento otimizado.



A análise térmica do novo precursor de YAG revela que os eventos iniciais de decomposição, manifestados como picos endotérmicos em baixa temperatura, seguem os mesmos padrões verificados anteriormente para os precursores de LuAG e TAG. Ao final do aquecimento, a perda de massa total para o precursor de YAG, estabiliza-se em aproximadamente 44% a 1100°C. Esse valor é muito próximo as porcentagens registradas para os outros precursores, sob condições análogas.

Na região de alta temperatura, a análise por DSC revela dois eventos exotérmicos de cristalização bem definidos, com picos em 925 °C e 1068 °C. Esses resultados apresentam excelente concordância com os dados obtidos para o sistema do LuAG e TAG, seguindo o procedimento atualizado.

Confirmando a tendência observada para os sistemas da nova síntese, a análise de DSC para o novo precursor de YAG, também revela a ausência de um evento exotérmico, análogo ao pico de 851°C, registrado na síntese preliminar do YAG e atribuído à cristalização da fase YAM². A supressão consistente dessa fase intermediária, tanto no sistema LuAG quanto no TAG, é uma evidência direta das otimizações implementadas no procedimento de síntese, as quais promoveram um caminho de cristalização mais direto.

Adicionalmente, a análise do segmento de resfriamento da curva de DSC não revelou a ocorrência de quaisquer eventos térmicos, assim como observou-se nos sistemas citados.

Em suma, a análise térmica do novo precursor de YAG confirma que seu comportamento de decomposição e cristalização é análogo ao dos precursores de LuAG e TAG sintetizados pelo mesmo protocolo otimizado, tanto nas etapas de decomposição em baixa temperatura, quanto nos eventos de cristalização em alta temperatura.

O resultado de maior interesse foi a supressão do evento exotérmico em torno de 851°C. A ausência consistente dessa fase de transição nos três sistemas de granada estudados (YAG, LuAG e TAG) reside provavelmente em promover uma maior homogeneidade no precursor. Isso resulta em uma rota de cristalização mais direta para a fase granada desejada, importante para a obtenção de pós com a alta pureza de fase, necessária à fabricação de cerâmicas transparentes de alto desempenho.

5.9.3 Trazendo os materiais para o real

A FIGURA 5.45 apresenta a culminação dos esforços de síntese e otimização: as pastilhas cerâmicas de granada após uma etapa inicial de polimento. É pertinente notar que esses componentes ainda não configuram os produtos finais, uma vez que a etapa subsequente de processamento consistirá na redução de suas espessuras. Esse afinamento é um requisito para adequá-los ao uso como cintiladores em linhas de luz. Adicionalmente, um registro visual do efeito de cintilação das amostras de YAG e LuAG foi capturado durante a realização da análise por DRX, conforme apresentado na FIGURA 5.46.

FIGURA 5.45: Pastilhas das granadas produzidas do procedimento otimizado.

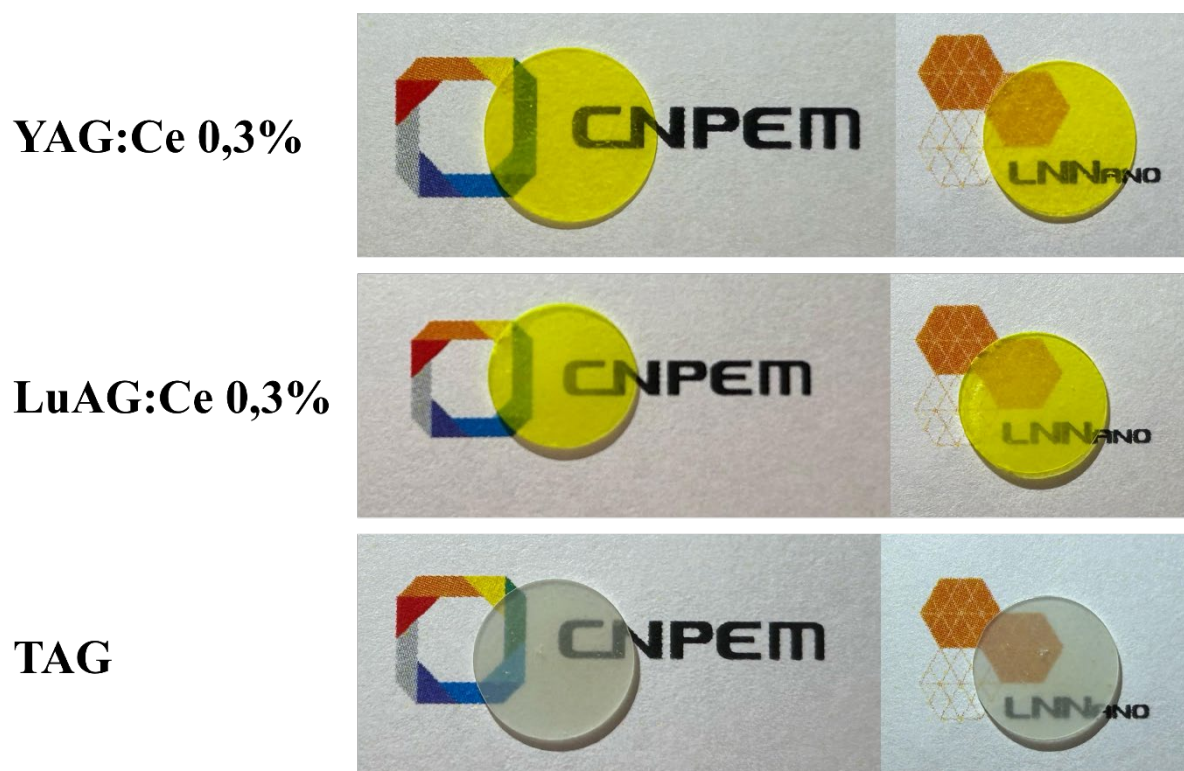
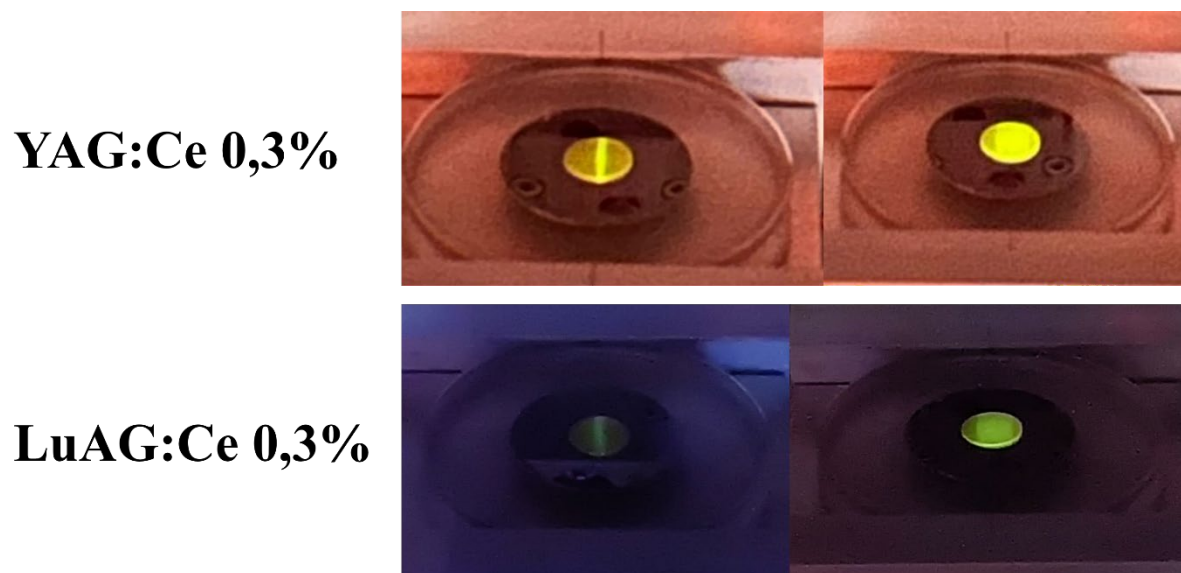


FIGURA 5.46: Pastilhas de YAG e LuAG cintilando durante análise de DRX.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho conduziu uma investigação fundamentada e aprofundada sobre a síntese de granadas de aluminato de terras-raras (YAG, LuAG e TAG) pelo método de coprecipitação, com o objetivo de desenvolver um procedimento otimizado para a obtenção de materiais monofásicos.

A trajetória investigativa, pontuada por desafios termodinâmicos e cinéticos, não culminou apenas na produção bem-sucedida de cerâmicas de alta pureza, mas também em um entendimento mais profundo dos mecanismos físico-químicos, que governam a formação de fase nesses complexos sistemas de óxidos, cujas implicações são discutidas a seguir.

O ponto de partida da investigação foi a síntese de YAG, na qual se observou um desafio recorrente e fundamental: a segregação de alumina como fase secundária, mesmo sob condições estequiométricas teóricas. A investigação da causa raiz, revelou que esse fenômeno não se devia apenas a imprecisões analíticas, mas a uma característica inerente ao sistema ³².

A solução definitiva não residiu apenas em otimizações processuais — como a introdução de um solvente misto álcool-água ³¹ para homogeneizar a precipitação e o abandono de soluções estoque em favor da preparação *"on-demand"* para garantir a estabilidade dos precursores.

A conclusão mais significativa foi a constatação de que a obtenção de YAG com elevado grau de pureza exigia, de forma contraintuitiva, a utilização de uma composição não estequiométrica, com um excesso empírico de óxido de ítrio.

Esse conhecimento foi então estendido para os sistemas LuAG e TAG. Observou-se que a tendência de segregação de alumina continuava para esses materiais, um avanço considerável. Contudo, a necessidade de uma correção empírica para alcançar a pureza de fase absoluta persistiu.

O estudo demonstrou que a correção é única para cada cátion de terra-rara: a aplicação direta da correção otimizada para o LuAG (excesso de 3,54% em peso) ao sistema TAG resultou em um "excesso de correção", levando à formação de uma fase secundária rica em térbio (TbAlO_3 , TAP).

Os resultados empíricos obtidos, encontram um sólido embasamento na termodinâmica de defeitos em estruturas cristalinas³². A literatura confirma que a rede da granada possui uma tolerância assimétrica a desvios estequiométricos³². Ela consegue acomodar um excesso de cátions de terra-rara, que são maiores, através da formação de defeitos de anti-sítio (um íon de terra-rara ocupando um sítio de alumínio).

Em contraste, a substituição de um íon de terra-rara por um íon de alumínio, que é muito menor, é energeticamente desfavorável, o que torna a segregação da fase de alumina, um resultado termodinamicamente mais provável quando há excesso de alumínio³². Esse entendimento teórico, fundamenta a estratégia experimental de adicionar um excesso de terra-rara para "consumir" qualquer alumínio que poderia segregar.

Adicionalmente, as otimizações no procedimento de síntese impactaram diretamente o caminho da cristalização. A supressão da fase monoclinica intermediária (YAM), observada nos procedimentos refinados para LuAG e TAG, sugere que as novas condições favorecem uma transição mais direta da fase amorfa para as fases perovskita e granada, evitando rotas de cristalização mais complexas.

Em suma, esse trabalho estabelece um procedimento de síntese otimizado e robusto para a produção de granadas de alta pureza. A principal contribuição científica é a demonstração experimental, validada por discussões teóricas, de que a obtenção destas granadas monofásicas pelo método de coprecipitação, depende criticamente da utilização de uma composição não estequiométrica, com um excesso de terra-rara que é específico e único para cada sistema.

O sucesso na produção de pastilhas de YAG:Ce e LuAG:Ce, que exibiram o efeito de cintilação esperado, e a visualização detalhada de suas microestruturas via SEM e HRTEM, materializam os esforços empreendidos no trabalho.

Como perspectiva para a continuidade desta linha de pesquisa, a determinação da correção empírica para a síntese de TAG, bem como a investigação mais aprofundada sobre como a natureza do cátion de terra-rara influencia a magnitude do desvio estequiométrico necessário, representam os próximos passos lógicos e de grande relevância científica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

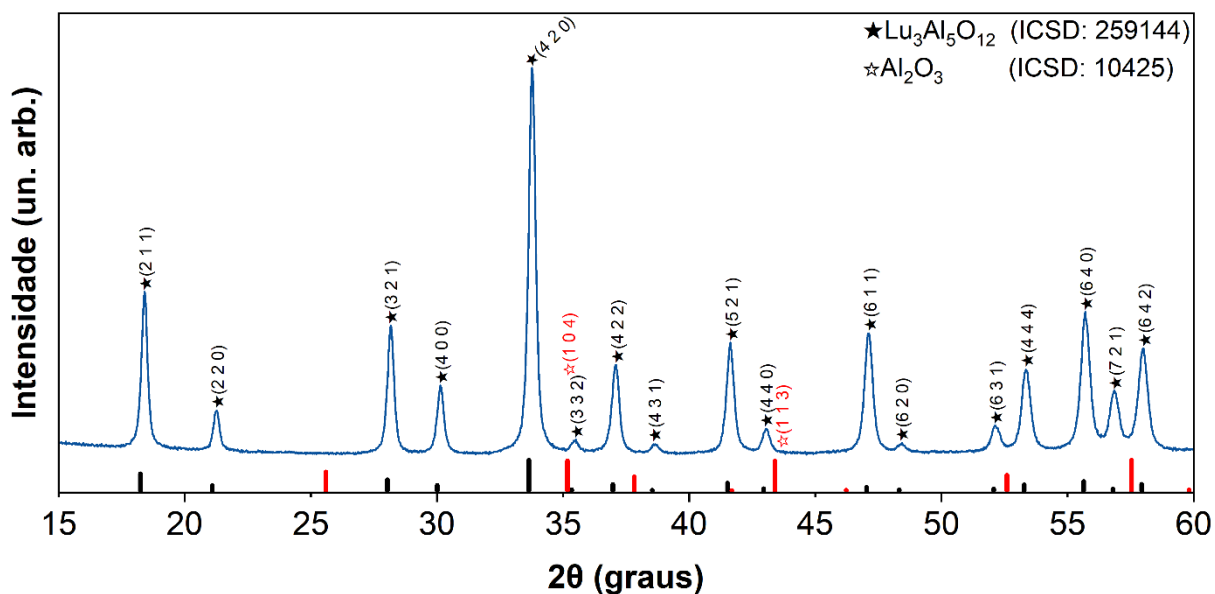
- [1] Livro do Projeto Sirius. Disponível em: <<https://lnls.cnpem.br/wp-content/uploads/2016/08/Livro-do-Projeto-Sirius-2014.pdf>>.
- [2] LI, Ji-Guang; IKEGAMI, Takayasu; LEE, Jong-Heun; MORI, Toshiyuki; YAJIMA, Yoshiyuki. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders: the effect of precipitant. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 20, n. 14–15, p. 2395–2405, 2000. DOI: 10.1016/s0955-2219(00)00116-3.
- [3] CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Materials Science and Engineering: an introduction**. 10. ed. New York: Wiley, 2018.
- [4] ATKINS, Peter; JONES, Loretta; LAVERMAN, Leroy. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 7. ed. [s.l.] Bookman, 2018.
- [5] MAGALHÃES, L. A. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de sílica cristalina respirável para particulado de minério brasileiro por difração de raios-X**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 19 ago. 2014.
- [6] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Crystal structure**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Crystal_structure&oldid=1147269553>.
- [7] GOLDSTEIN, Joseph; NEWBURY, Dale; JOY, David C.; MICHAEL, Joseph; RITCHIE, Nicholas; SCOTT, John Henry. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 4. ed. New York, NY: Springer, 2017.
- [8] UL-HAMID, Anwar. **A beginners' guide to scanning electron microscopy**. 1. ed. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018.
- [9] WILLIAMS, David B.; CARTER, C. Barry. **Transmission electron microscopy: A textbook for materials science**. 2. ed. New York, NY: Springer, 2009.
- [10] OLIVEROS, M. E. M. **Produção e Caracterização Analítico/Estrutural/Propriedades de Nanocompósitos Cu-MWCNT**. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 24 jul. 2013.
- [11] GARCIA, N. L. S. DE A. **As técnicas térmicas como ferramenta no estudo de compatibilidade IFA-excipiente: uma revisão**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 13 de Dez de 2022.
- [12] **Análise Térmica.**, [s.d.]. Disponível em: <<https://www2.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Aula-an%c3%a1lise-t%c3%a9rmica-REVISADO.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2023

- [13] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. **Thermogravimetric analysis**. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Thermogravimetric_analysis&oldid=1130017357>.
- [14] SETIC-UFSC. GRUPO DE PESQUISA EM POLÍMEROS E MANUFATURA ADITIVA. Disponível em: <<https://policom.ufsc.br/analises-termicas/>>. Acesso em: 27 abr. 2023.
- [15] DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, É. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2023.
- [16] LI, Jiang; CHEN, Feng; LIU, Wenbin; ZHANG, Wenxin; WANG, Liang; BA, Xuewei; ZHU, Yingjie; PAN, Yubai; GUO, Jingkun. Co-precipitation synthesis route to yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 32, n. 11, p. 2971–2979, 2012. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.040.
- [17] BETTES, Brian; XIE, Yi. Synthesis and processing of transparent polycrystalline doped yttrium aluminum garnet: a review. **Materials research letters**, [S. l.], v. 11, n. 1, p. 1–20, 2023. DOI: 10.1080/21663831.2022.2109441.
- [18] RASMUSSEN; AKINC, M.; HUNTER, O. Processing of Yttria powders derived from hydroxide precursors. *Ceramics International*, v. 11, n. 2, p. 51–55, 1985.
- [19] PALMERO, Paola; MONTANARO, Laura. Thermal and mechanical-induced phase transformations during YAG and alumina–YAG syntheses. **Journal of thermal analysis and calorimetry**, [S. l.], v. 88, n. 1, p. 261–267, 2007. DOI: 10.1007/s10973-006-8010-7.
- [20] SINGH, Gurvinderjit; ANAND, Anamika S.; SELVAMANI, Rachna; TIWARI, V. S.; KARNAL, A. K. Effect of yttrium variation on phase, transparency, and micro-structure of neodymium doped yttrium aluminum garnet ceramic. **Scripta materialia**, [S. l.], v. 167, p. 61–65, 2019. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.03.046.
- [21] BURKE, Joseph E. Lucalox alumina: The ceramic that revolutionized outdoor lighting. **MRS bulletin**, [S. l.], v. 21, n. 6, p. 61–68, 1996. DOI: 10.1557/s0883769400046133.
- [22] SINGH, Gurvinderjit; ANAND, Anamika S.; SELVAMANI, Rachna; TIWARI, V. S.; KARNAL, A. K. Effect of yttrium variation on phase, transparency, and micro-structure of neodymium doped yttrium aluminum garnet ceramic. **Scripta materialia**, [S. l.], v. 167, p. 61–65, 2019. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.03.046.

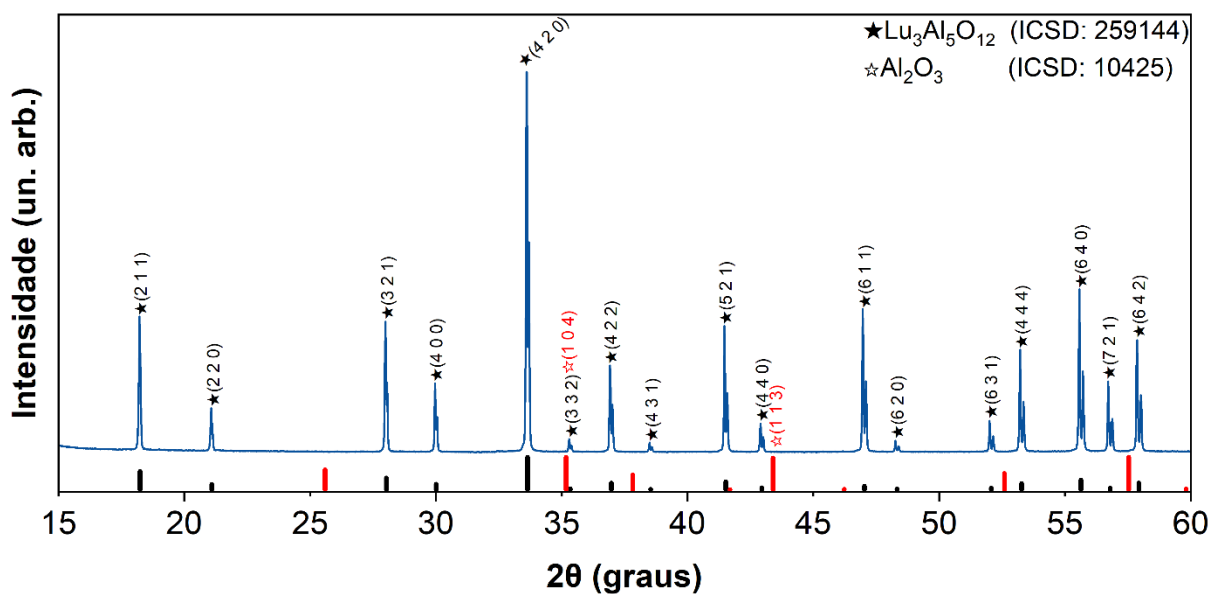
- [23] FRANCIS, Lorraine F. Powder Processes. *Em*: FRANCIS, Lorraine F. (org.). **Materials Processing**. [s.l.] : Elsevier, 2016. p. 343–414.
- [24] BHATTACHARYYA, Sunipa; GHATAK, Sankar. Methods of synthesis of Y₃Al₅O₁₂(YAG)—A review. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, [S. l.], v. 66, n. 2, p. 77–84, 2007. DOI: 10.1080/0371750x.2007.11012253.
- [25] BAGAYEV, S. N.; OSIPOV, V. V.; SOLOMONOV, V. I.; SHITOV, V. A.; MAKSIMOV, R. N.; LUKYASHIN, K. E.; VATNIK, S. M.; VEDIN, I. A. Fabrication of Nd³⁺:YAG laser ceramics with various approaches. **Optical materials**, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 1482–1487, 2012. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.03.004.
- [26] TONG, Shihong; LU, Tiecheng; GUO, Wang. Synthesis of YAG powder by alcohol–water co-precipitation method. **Materials letters**, [S. l.], v. 61, n. 21, p. 4287–4289, 2007. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.01.087.
- [27] Kagawa, Momoko & SUZUKI, M & MIZOGUCHI, Y & HIRAI, T & SYONO, Y. (1993). Gas-Phase Synthesis of Ultrafine Particles and Thin Films of Y-Al-O by the Spray ICP Technique. *Journal of Aerosol Science - J AEROSOL SCI.* 24. 349-355. 10.1016/0021-8502(93)90007-V.
- [28] HESS, Nancy J.; EXARHOS, Gregory J. Pressure-temperature sensors: solution deposition of rare-earth-doped garnet films. **Journal of non-crystalline solids**, [S. l.], v. 178, p. 91–97, 1994. DOI: 10.1016/0022-3093(94)90270-4.
- [29] CINIBULK, Michael & Parthasarathy, Triplicane & Keller, Kristin & Mah, Tai-Il. (2004). Porous Yttrium Aluminum Garnet Fiber Coatings for Oxide Composites. **Journal of the American Ceramic Society**. 85. 2703 - 2710. 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00517.x.
- [30] Smiadak, David. (2015). Scintillator Candidate Compounds. 10.13140/RG.2.1.2333.1924.
- [31] TONG, Shihong; LU, Tiecheng; GUO, Wang. Synthesis of YAG powder by alcohol–water co-precipitation method. **Materials letters**, [S. l.], v. 61, n. 21, p. 4287–4289, 2007. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.01.087.
- [32] Gandhi, A.S., Levi, C.G. Phase selection in precursor-derived yttrium aluminum garnet and related Al₂O₃–Y₂O₃ compositions. **Journal of Materials Research** 20, 1017–1025 (2005). <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0133>
- [33] Fabrichnaya, O., Seifert, H.J., Ludwig, T., Aldinger, F. and Navrotsky, A. (2001), The assessment of thermodynamic parameters in the Al₂O₃-Y₂O₃ system and phase relations in the Y-Al-O system. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, 30: 175-183. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0692.2001.300308.x>

8 APÊNDICE

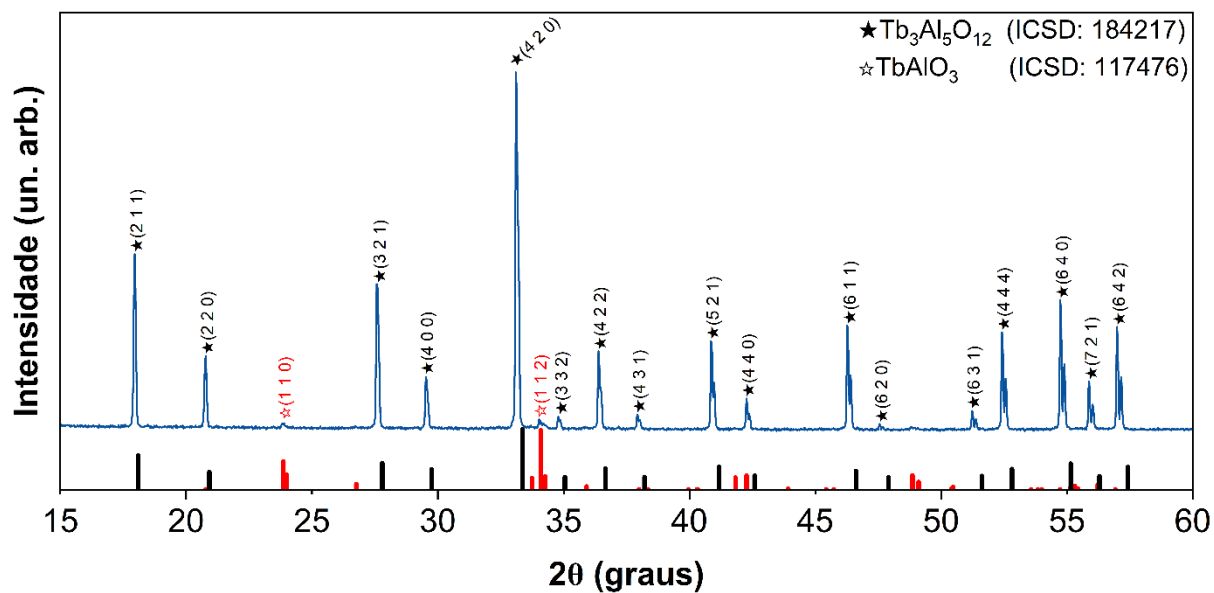
APÊNDICE 1 - Difratoograma de raios X do pó precursor de LuAG, calcinado a 1100°C por 3 horas, da síntese otimizada e corrigida.



APÊNDICE 2 - Difratoograma de raios X da pastilha de LuAG, sinterizada a 1650°C por 3 horas, da síntese otimizada e corrigida.



APÊNDICE 3 - Difratoograma de raios X da pastilha de TAG, sinterizada a 1650°C por 3 horas, da síntese otimizada e corrigida.



APÊNDICE 4 - Análise de HRTEM do pó calcinado de TAG.

