



Catarina Sofia Miranda Viola
Licenciatura em Química Aplicada

Zeólitos sodalite emissivos para aplicação em iluminação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química
Bioorgânica

Orientador: Doutora Andreia Filipa Cardoso Ruivo,
Investigadora, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Prof. Doutor César António Tonicha Laia,
Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Jorge Dias Parola
Arguente: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira
Vogal: Doutora Andreia Filipa Cardoso Ruivo



Catarina Sofia Miranda Viola
Licenciatura em Química Aplicada

Zeólitos sodalite emissivos para aplicação em iluminação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Química
Bioorgânica

Orientador: Doutora Andreia Filipa Cardoso Ruivo,
Investigadora, Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade Nova de Lisboa

Co-orientador: Prof. Doutor César António Tonicha Laia,
Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor António Jorge Dias Parola
Arguente: Prof. Doutora Isabel Maria das Mercês Ferreira
Vogal: Doutora Andreia Filipa Cardoso Ruivo

Zeólitos sodalite emissivos para aplicação em iluminação

Catarina Sofia Miranda Viola, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores de mestrado Andreia Ruivo e Professor César Laia, pela orientação, disponibilidade permanente e pela oportunidade que me proporcionaram de ir ao centro europeu de radiação sincrotrão (ESRF), em Grenoble, onde foi possível fazer alguma caracterização das minhas amostras.

Agradeço também à unidade de investigação de vidro e cerâmica (VICARTE) e ao laboratório associado para a química verde (LAQV-REQUIMTE) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, onde trabalhei durante este último ano.

Esta tese teve o suporte financeiro do projeto PTDC/QEQ-QIN/3007/2014.

Resumo

Atualmente, a população está cada vez mais dependente da iluminação, usando-a intensamente no seu cotidiano. O desenvolvimento de LEDs revolucionou este campo, devido às suas altas eficiências energéticas e baixos consumos. Na produção de LEDs normalmente são utilizados *phosphors*, que têm na sua composição maritariamente terras-raras, cuja utilização se prevê muito limitada a curto prazo, tornando-se essencial o estudo de outros materiais para utilizar como *phosphors*. As alternativas podem passar pelo uso de zeólitos luminescentes, que apresentam rendimentos quânticos na ordem dos 97%. Os zeólitos sodalite também demonstram propriedades interessantes, tais como rendimentos quânticos de 53%, desvios de Stokes de 250 nm e estabilidade térmica até aos 450 °C.

A *hackmanite* é um mineral de sodalite natural com enxofre na sua composição e uma fórmula química de $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{Cl},\text{S})_2$, podendo ser sintetizada em laboratório através de uma síntese em estado sólido, partindo do zeólito LTA.

Com o objetivo de alargar a aplicabilidade destes zeólitos sodalite, foram feitas várias sínteses em atmosfera redutora com diferentes concentrações de enxofre e diferentes halogéneos, alterou-se também o calcogénio e, por fim, foram introduzidos metais na sua estrutura.

As espécies fotoluminescentes S_2^- e Se_2^- foram encontradas nestas sodalites com desvios de Stokes de cerca de 250 nm, máximos de intensidade de emissão aos 650 nm e 740 nm e rendimentos quânticos de 46% e 48%, respetivamente. Com a introdução da prata na estrutura da sodalite, obtiveram-se compostos com luminescência branca. Também se introduziu chumbo, obtendo-se um desvio do espectro de emissão com um máximo de intensidade aos 610 e aos 680 nm, respetivamente para as espécies S_2^- e Se_2^- .

Estes zeólitos sodalite mostraram ser bastante promissores na substituição dos *phosphors* de LEDs comerciais devido às suas propriedades óticas. Os zeólitos resultantes da interação com o chumbo podem ainda ser utilizados em concentradores solares luminescentes.

Termos-chave: Fotoluminescência, *hackmanite*, *phosphors*, zeólitos sodalite.

Abstract

Nowadays, population is increasingly dependent on lighting, using it intensively in their daily lives. The development of LEDs revolutionized this field, due to their high energy efficiencies and low consumptions. In the production of LEDs, phosphors are usually used, using mostly rare-earth metals in their composition, which are expected to become very limited in the short term, making it essential to study other materials to use as phosphors. The alternatives may be the use of luminescent zeolites, which have quantum yields of about 97%. Sodalite zeolites also demonstrate interesting properties such as quantum yields of 53%, Stokes shifts of 250 nm and thermal stability up to 450 ° C.

Hackmanite is a natural sodalite mineral with sulfur in its composition and a chemical formula of $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6(\text{Cl},\text{S})_2$. It can be synthesized in laboratory through a solid state synthesis, starting from the LTA zeolite.

In order to extend the applicability of these sodalite zeolites, various syntheses of these sodalites with a reducing atmosphere were done using different concentrations of sulfur and different halogens, as well as using different chalcogens and adding metals that typically aren't part of the structure.

The photoluminescent species S_2^- and Se_2^- were found in these sodalites with Stokes shifts of about 250 nm, maximum emission intensity at 650 nm and 740 nm and quantum yields of 46% and 48%, respectively. With the introduction of silver into the sodalite structure, white luminescence compounds were obtained. Lead was also added and a shift in the emission spectrum was observed, with a maximum intensity at 610 and 680 nm, respectively for S_2^- and Se_2^- species.

These sodalite zeolites were quite promising in replacing the phosphors of commercial LEDs because of their optical properties. Zeolites resulting from the interaction with lead may also be used in luminescent solar concentrators.

Keywords: Hackmanite, phosphors, photoluminescence, sodalite zeolites.

Índice Geral

Resumo.....	I
Abstract	III
Índice Geral	V
Índice de Figuras	VII
Índice de Tabelas.....	XI
Abreviaturas	XIII
1. Introdução.....	1
1.1. Fotoluminescência.....	1
1.2. Sodalite.....	3
1.2.1. Transformação do zeólito LTA em sodalite	4
1.2.2. Propriedades óticas.....	5
1.2.2.1. Fotocromismo.....	6
1.2.2.2. Fotoluminescência.....	7
1.2.3. Aplicações	11
1.2.3.1. LEDs.....	11
1.2.3.2. Concentradores solares luminescentes (LSC)	13
1.2.4. Técnicas de caracterização	14
1.2.4.1. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)	14
2. Materiais e métodos	17
2.1. Reagentes	17
2.2. Síntese das sodalites luminescentes	17
2.3. Deposição das sodalites luminescentes em vidro “float”	18
2.3.1. Sem grisalha	18
2.3.2. Com grisalha.....	18
2.4. Incorporação de prata nos zeólitos sodalite.....	19
2.5. Caracterização das amostras.....	20
3. Apresentação e discussão de resultados	23
3.1. Sodalites luminescentes.....	23
3.1.1. Espectroscopia de refletância difusa	23
3.1.2. Espectroscopia de emissão.....	25
3.1.3. Difração de raios-X	28
3.1.4. Espectroscopia de Raman.....	31
3.1.5. Fluorescência de raios-X.....	33
3.1.6. Espectroscopia de absorção de raios-X.....	33
3.2. Deposição das sodalites luminescentes em vidros “float”	36
3.2.1. Sem grisalha	36
3.2.2. Com grisalha.....	37
3.3. Incorporação de prata nos zeólitos sodalite.....	43

4. Conclusões e perspectivas futuras.....	47
5. Bibliografia.....	49
6. Anexos.....	53
6.1. Sodalites luminescentes.....	53
6.1.1. Espectroscopia de refletância difusa	53
6.1.2. Espectroscopia de emissão	53
6.1.3. Difração de raios-X	54
6.1.4. Fluorescência de raios-X	54
6.2. Deposição das sodalites em vidros “float”	55
6.2.1. Sem grisalha	55
6.2.1.1. Espectroscopia de Raman.....	55
6.2.2. Com grisalha.....	56
6.2.2.1. Espectroscopia de refletância difusa	56
6.2.2.2. Espectroscopia de emissão	56
6.2.2.3. Fluorescência de raios-X	57
6.2.2.4. Espectroscopia de Raman.....	57
6.3. Incorporação de prata nos zeólitos sodalite.....	58
6.3.1. Espectroscopia de emissão	58
6.3.2. Fluorescência de raios-X	58

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Diagrama de Perrin-Jablonski que demonstra os processos mecânicos de fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada ^[10]	2
Figura 1.2 – Composição das gaiolas- β ou das gaiolas de sodalite ^[7]	3
Figura 1.3 – a): Célula unitária da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (dentro das linhas tracejadas). Tetraedros de AlO_4 (verde), tetraedros de SiO_4 (amarelo), tetraedros de sódio (azul) e átomos de cloro (rosa). b): Estrutura do tetraedro de $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ e dos quatro tetraedros mais pequenos de $[\text{NaO}_3\text{Cl}]$, ambos dentro da gaiola de sodalite ^[18]	3
Figura 1.4 – Estrutura do zeólito LTA-Na e do zeólito de sodalite e respectivas células unitárias.....	4
Figura 1.5 – Estrutura da sodalite a ser transformada em nefelina, em que os átomos de cloro estão representados a verde e os de sódio a amarelo ^[2]	5
Figura 1.6 – Substituição do Cl pela espécie S_2^{2-} , dentro das cavidades da sodalite.	6
Figura 1.7 – Mecanismo de fotocromismo da sodalite com enxofre.....	6
Figura 1.8 – Diagrama das orbitais moleculares do estado fundamental das espécies X_2 (esquerda) e X_2^- (direita), com $n = 3, 4$ e 5 para o S, Se e Te, respetivamente.....	7
Figura 1.9 – Curvas de energia potencial do estado fundamental e dos estados excitados de S_2^- (a) e de Se_2^- (b) ^[29,30]	8
Figura 1.10 – Diagrama das orbitais moleculares dos dois estados excitados de menor energia ($^4\Sigma_u^-$ e $^2\Pi_u$) das espécies X_2^- , com $n = 3, 4$ e 5 para o S, Se e Te, respetivamente.	8
Figura 1.11 – Curvas de energia potencial do estado fundamental e excitado das espécies Se_2 e Se_2^- ^[7]	10
Figura 1.12 – Espectro de emissão das espécies X_2 e X_2^- , com $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ e Te ^[7,26,32]	10
Figura 1.13 – Esquerda: Estrutura geral de um LED em funcionamento, enquanto é alimentado por uma bateria de $2,8 \text{ V}$ ^[34] . Direita: Processo de eletroluminescência que ocorre num LED ^[36]	12
Figura 1.14 – Três tipos de LEDs que produzem luz branca ^[35]	12
Figura 1.15 – Geração de luz branca partindo de um LED azul com um phosphor emissor de luz amarela ^[34]	13
Figura 1.16 – Estrutura geral de um concentrador solar luminescente (LSC) ^[38]	14
Figura 1.17 – Típico espectro de absorção de raios-X ^[40]	15
Figura 2.1 – Configuração do forno tubular (TH1300, Termolab) utilizado para a síntese das sodalites luminescentes.....	17
Figura 2.2 – Montagens A e B das reações entre a sodalite de enxofre $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e nitrato de prata.....	20
Figura 3.1 – Espectros de refletância difusa das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$	24
Figura 3.2 – Espectro de refletância difusa da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$	25
Figura 3.3 – Sodalites do tipo $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$; sob irradiação luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$	25
Figura 3.4 - Espectros de emissão das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$; utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$	26
Figura 3.5 – Sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{X}_{1,6}$, com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I , sob irradiação luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$	26

Figura 3.6 – Espectros de emissão das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{X}_{1,6}$, com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I , $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$.	27
Figura 3.7 – Espectro de emissão da sodalite de selênio - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ e cor da mesma, sob irradiação de luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.	27
Figura 3.8 – Perfis de excitação-emissão 2D da sodalite de enxofre – $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e da sodalite de selênio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita).	28
Figura 3.9 – Difratoogramas das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os espectros foram normalizados para o pico de $2\theta \approx 24,56^\circ$. Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.	29
Figura 3.10 – Difratoogramas da sodalite de selênio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os espectros foram normalizados para o pico de $2\theta \approx 24,56^\circ$. Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.	31
Figura 3.11 – Espectros de Raman das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,3$ e $0,8$ e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.	32
Figura 3.12 – Espectros de Raman das sodalites de cloro, bromo e iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{X}_{1,4}$, com $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I . Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.	32
Figura 3.13 – Espectros de XRF das amostras $\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e de $\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita).	33
Figura 3.14 – Espectros de XANES de padrões de enxofre, obtidos dos 2460 aos 2510 eV.	33
Figura 3.15 – Espectro de XANES das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$, obtidos dos 2465 aos 2490 eV. O espectro foi normalizado para o pico $n^\circ 7$ (2482,4 eV).	34
Figura 3.16 – Vidro de sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ cozido aos 750°C , durante 1h, sob irradiação de luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.	36
Figura 3.17 – Espectros de excitação e emissão dos vidros cozidos (750°C , 1 h) e das respectivas sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita), para a sodalite de enxofre utilizou-se $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 650 \text{ nm}$ e para a de selênio $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{em}} = 735 \text{ nm}$.	37
Figura 3.18 – Espectros de refletância difusa das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita) e dos vidros cozidos aos 650°C , durante 1h, com as misturas das sodalites com a grisalha.	38
Figura 3.19 – Pó da deposição e respectivos vidros cozidos (650°C , 1h), sob irradiação de luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.	38
Figura 3.20 – Espectros de emissão da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e do vidro cozido (650°C , 1h) com a mistura da sodalite com a grisalha, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$.	39
Figura 3.21 – Amostras dos 4 vidros (2 com 6 camadas e 2 com 8 camadas) sintetizados com as misturas das sodalites: $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ com a grisalha, antes e após o cozimento dos vidros (650°C , 1h), sob irradiação de luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.	39
Figura 3.22 – Espectros de emissão da sodalite de selênio ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$) e do vidro cozido (650°C , 1h) com a mistura da sodalite com a grisalha, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 425 \text{ nm}$ (esquerda) e $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ (direita).	40

Figura 3.23 – Perfis de excitação-emissão 2D dos vidros com as misturas das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita) com a grisalha, após o cozimento dos mesmos a 650 °C, durante 1h.	41
Figura 3.24 – Amostras resultantes da reação entre a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e a prata, sob irradiação luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$	43
Figura 3.25 – Espectro de absorção (esquerda) e de emissão a vários comprimentos de excitação (direita) da reação entre a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e a prata da amostra A.....	43
Figura 3.26 – Coordenadas de cor das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (\square), dos vidros cozidos (650 °C, 1h) com as misturas das sodalites com a grisalha (\blacksquare) e das amostras A e B (\blacktriangle), resultantes da incorporação da prata na sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	45
Figura 6.1 – Espectros de refletância difusa das sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (esquerda) e das sodalites de iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (direita).	53
Figura 6.2 – Espectros de emissão sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (esquerda) e das sodalites de iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (direita).	53
Figura 6.3 – Difractogramas das sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (esquerda) e das sodalites de iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (direita) e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os espectros foram normalizados para o pico de $2\theta \approx 24,56^\circ$. Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.	54
Figura 6.4 – Espectro de XRF do LTA-Na 4Å.	54
Figura 6.5 – Espectros de XRF das amostras $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Br}_{1,4}$ (esquerda) e de $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ (direita).	55
Figura 6.6 – Espectros de Raman do vidro cozido a 700 °C, durante 1h, e da respectiva sodalite - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	55
Figura 6.7 – Espectros de refletância difusa das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (direita) e dos vidros cozidos aos 650 °C, durante 1h, com as misturas das sodalites com a grisalha.....	56
Figura 6.8 – Espectros de emissão da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ (direita) e dos vidros cozidos (650 °C, 1h) com as misturas das sodalites com a grisalha, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 380\text{nm}$	56
Figura 6.9 – Perfis de excitação-emissão 2D dos vidros com as misturas das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ (direita) com a grisalha, após o cozimento dos mesmos aos 650 °C, durante 1h.	56
Figura 6.10 – Espectro de XRF da grisalha comercial depoli incolor.	57
Figura 6.11 – Espectros de Raman das deposições com as sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ (direita). (a) sodalite, (b) vidro com grisalha e respectiva sodalite e (c) grisalha comercial depoli incolor. Os sinais estão indicados com S, N e G, para sodalite, nefelina e grisalha, respectivamente.	57
Figura 6.12 – Perfil de excitação-emissão 2D da amostra A, resultante da reação da prata com a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	58
Figura 6.13 – Espectro de XRF da reação entre a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e a prata da amostra A.	58

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Valores calculados ^[7,30,31] e experimentais ^[7,29] das transições entre o estado fundamental e excitado das várias espécies de calcogénios luminescentes.	9
Tabela 1.2 – Valores experimentais das energias vibracionais do estado fundamental das espécies de calcogénio já referidas X_2 e X_2^- , com $X = S, Se$ e Te ^[7,33]	11
Tabela 3.1 – Rendimentos quânticos das sodalites e respetivos comprimentos de onda utilizados para os cálculos.	28
Tabela 3.2 – Cálculo dos parâmetros de malha da célula unitária e do seu volume para a estrutura da sodalite e da nefelina das amostras $Na_8[SiAlO_4]_6S_xX_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ e $X = Cl, Br$ e I . Os resultados foram obtidos através da análise dos difratogramas das várias amostras.	30
Tabela 3.3 – Máximos de energia dos espectros de XANES de K-edge de enxofre dos padrões S_8, Na_2SO_3 e Na_2SO_4 e consecutivos estados de oxidação dos átomos de enxofre.	34
Tabela 3.4 – Energias dos picos presentes na Figura 3.15 e respetiva presença (\checkmark) ou ausência (X) nas amostras de sodalite.	35
Tabela 3.5 – Valores do máximo das bandas de absorção das sodalites e dos vidros cozidos ($650\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{h}$) com as misturas das sodalites com a grisalha, assim como o desvio encontrado.	38
Tabela 3.6 – Valores do máximo de emissão das sodalites e dos vidros cozidos ($650\text{ }^\circ\text{C}, 1\text{h}$) com as misturas das sodalites com a grisalha, assim como o desvio encontrado. Os valores foram calculados para $\lambda_{exc} = 380\text{ nm}$, exceto para o selénio em que se utilizou $\lambda_{exc} = 425\text{ nm}$. ..	40
Tabela 3.7 – Rendimentos quânticos dos vidros luminescentes e respetivos comprimentos de onda de excitação utilizados para os respetivos cálculos.	41
Tabela 3.8 – Máximo das bandas de absorção e de emissão das novas espécies encontradas nos vidros com sodalite e grisalha.	42

Abreviaturas

CT – do inglês Charge Transfer, transferência de carga;
EXAFS – do inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure;
IC – do inglês Internal Conversion, conversão interna;
ISC – do inglês Intersystem Crossing, interconversão de sistemas;
K-M – Kubelka-Munk;
LED – do inglês Light-Emitting Diodes, diodos emissores de luz;
LSC – do inglês Luminescent Solar Concentrator, concentradores solares luminescentes;
LTA – do inglês Linde Type A, Tipo linde A;
NEXAFS – do inglês Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure;
PC – do inglês Photochromism, fotocromismo;
PL – do inglês Photoluminescence, fotoluminescência;
rpm – Rotações Por Minuto;
UV – UltraVioleta;
VR – do inglês Vibrational Relaxation, relaxação vibracional;
XANES – do inglês X-ray Absorption Near Edge Structure;
XAS – do inglês X-ray Absorption Spectroscopy, espectroscopia de absorção de raios-X;
XRD – do inglês X-Ray Diffraction, difração de raios-X;
XRF – do inglês X-Ray Fluorescence, fluorescência de raios-X.

1. Introdução

Com os problemas de sustentabilidade que o planeta hoje enfrenta, é fundamental que se aposte no desenvolvimento de alternativas mais verdes. Estas conquistas são extremamente importantes, mesmo quando pequenas.

Os zeólitos luminescentes são bons candidatos para serem usados em células solares ou como substitutos dos *phosphors* nas lâmpadas fluorescentes e em LEDs^[1,2,3], porque apresentam uma alta estabilidade térmica, rendimentos quânticos na gama dos 97%^[4] e grandes desvios de Stokes (superiores a 200 nm, na zona do visível)^[2]. A grande vantagem da utilização de zeólitos, tais como os zeólitos sodalite, assenta no facto de estes poderem encapsular várias espécies emissivas, nomeadamente Ag^+ , Pb^{2+} , S_2^- , Se_2^- e Te_2^- ^[5,6,7], sendo que a prata pode originar várias cores de luminescência, inclusivamente cor branca, o chumbo cor azul e as restantes três espécies apresentam emissões desde o laranja até ao infravermelho. Estes zeólitos podem, por outro lado, ser considerados compostos verdes, quando comparados aos que são utilizados atualmente em *phosphors*, visto que, por norma, estes são baseados em terras-raras^[8]. De acordo com a Comissão Europeia, estas estão incluídas na lista de matérias-primas críticas, que são materiais com importância económica, mas em risco de fornecimento. O estudo de outros elementos que possam ser usados como *phosphors* é extremamente importante, já que se prevê que a disponibilidade mundial de algumas terras-raras seja insuficiente num curto espaço de tempo^[9].

Neste trabalho, de modo a obter as sodalites luminescentes, seguiu-se uma síntese em estado sólido, onde se utilizaram compostos inorgânicos comuns na natureza: o enxofre está presente nos vulcões, os zeólitos podem ser encontrados em argilas e o cloreto de sódio na água dos oceanos.

A caracterização destes compostos é feita sobretudo através de espectroscopia de absorção ultravioleta-visível e de espectroscopia de fluorescência. Para uma caracterização mais completa, técnicas como a espectroscopia de Raman, a difração de raios-X (XRD), a fluorescência de raios-X (XRF) e até mesmo espectroscopia de absorção de raios-X, ajudam a complementar esta informação.

1.1. Fotoluminescência

A fotoluminescência é um efeito físico resultante da interação da luz com a matéria, onde uma espécie passa do seu estado fundamental para o excitado, através de absorção de luz e quando a espécie volta para o estado fundamental existe emissão de fótons. São exemplos de fotoluminescência processos como a fluorescência, a fosforescência e a fluorescência atrasada^[10].

Segundo o princípio de Franck-Condon, uma transição eletrónica ocorre quando a molécula se encontra no estado vibracional de menor energia, do estado eletrónico menos energético (estado fundamental). Após a absorção de fótons, existe uma transição vertical de um estado eletrónico para outro, por exemplo de S_0 para S_1 (do estado fundamental para o primeiro estado excitado). Esta transição parte, por norma, do nível vibracional zero ($v'' = 0$) do estado fundamental e acaba quando atinge um outro nível vibracional, do estado excitado menos energético. Findada esta transição, as coordenadas geométricas dos núcleos alteram-se, provocando uma relaxação vibracional, isto é, existe uma transição de um nível vibracional mais alto para o nível vibracional zero, do mesmo estado energético. O mecanismo de emissão é semelhante ao de absorção. A intensidade das transições vibrónicas é tanto maior quando maior o integral de sobreposição das funções de onda vibracionais dos dois estados envolvidos^[10].

A emissão por fluorescência ocorre com retenção de multiplicidade de spin, por norma de um singlete de estado excitado (S_1) para um de estado fundamental (S_0). Contrariamente, na fosforescência a multiplicidade de spin é alterada: tipicamente existe absorção para um estado singlete (S_1), que por interconversão de sistemas (ISC), passa para o estado tripleto excitado (T_1), sendo a emissão feita a partir deste estado ($T_1 \rightarrow S_0$). Esta interconversão de sistemas faz com que a emissão seja mais longa, entre os 10^{-6} e os 10s, comparativamente à emissão de um processo por fluorescência que tem tempos de vida entre os 10^{-10} e os 10^{-7} s^[10]. A fluorescência atrasada resulta de duas interconversões de sistemas, a primeira de $S_1 \rightarrow T_1$, seguida de $T_1 \rightarrow S_1$, contudo, a emissão acontece de $S_1 \rightarrow S_0$, este mecanismo é ativado termicamente^[10]. O diagrama de Perrin-Jablonski (Figura 1.1) resume todos os processos anteriormente referidos.

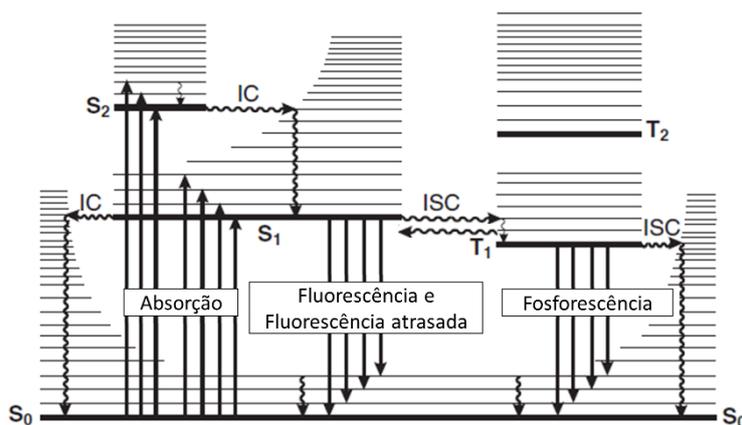


Figura 1.1 – Diagrama de Perrin-Jablonski que demonstra os processos mecânicos de fluorescência, fosforescência e fluorescência atrasada^[10].

Estes processos podem ser divididos em dois grupos: radiativos e não radiativos. Nas transições radiativas, a desexcitação das moléculas é devida à emissão de fótons e nas não radiativas a desexcitação acontece sem que haja emissão de luz. O processo não radiativo de conversão interna (IC) ocorre entre dois níveis energéticos com a mesma multiplicidade de spin, com um tempo estimado entre 10^{-11} e 10^{-9} s, este mecanismo compete com os processos radiativos. Os processos de interconversão de sistemas (ISC) e de relaxação vibracional (VR), também são não radiativos, têm um tempo mecânico de 10^{-10} a 10^{-8} s e de 10^{-12} a 10^{-10} s, respetivamente^[10]. Exemplos de transições radiativas são a emissão através dos processos de fluorescência, fosforescência e de fluorescência atrasada, já referidos anteriormente.

O rendimento quântico é dado pelo quociente do número de fótons emitidos, pelo número de fótons absorvidos, sendo que, no caso ideal ($\Phi_F=1$), todos os fótons absorvidos são emitidos^[11]. O valor do rendimento quântico também pode ser dado pelo quociente entre o valor da constante radiativa e a soma das constantes de todos os processos envolvidos, radiativos (k_r) e não radiativos (k_{nr}), tal como indica a equação (1.1)^[11].

$$\Phi_F = \frac{\text{Número de fótons emitidos}}{\text{Número de fótons absorvidos}} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1.1)$$

Experimentalmente, os rendimentos quânticos podem ser obtidos de duas maneiras, utilizando o método absoluto ou o método relativo. No primeiro método referido, a amostra é colocada numa esfera integradora em que é possível retirar informações como o número de fótons absorvidos e o número de fótons emitidos. No segundo método, a amostra é comparada com um

padrão em que o rendimento quântico é conhecido, desejavelmente o padrão deverá absorver e emitir na mesma zona espectral da amostra.

1.2.Sodalite

A sodalite é um mineral com a composição $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$, que faz parte de um grupo de zeólitos intitulado grupo das sodalites, que apresenta a fórmula geral $\text{A}_8[\text{M}'\text{M}''\text{O}_4]_6\text{X}_2$ ^[12], sendo que o A é representado geralmente por elementos mono ou divalentes de carácter catiónico, como por exemplo Na, Ca, K, Li e Mn^[13]. M' e M'' são representados por elementos que coordenam tetraedricamente com oxigénio, como é o caso do Al, Si, B e Be^[13]. Finalmente, o X representa espécies aniónicas, desde halogéneos (Cl⁻, Br⁻ e I⁻)^[13,14] a espécies como SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ou OH^- ^[13].

A estrutura da sodalite é composta por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (estrutura primária)^[15], que se ligam alternadamente uns aos outros através dos oxigénios, dando origem a gaiolas- β , também denominadas como gaiolas de sodalite (estrutura secundária)^[16]. Como apresentado na Figura 1.2, as gaiolas de sodalite são formadas por seis anéis de quatro membros e por oito de seis membros (estruturas cubo-octaédricas)^[17].

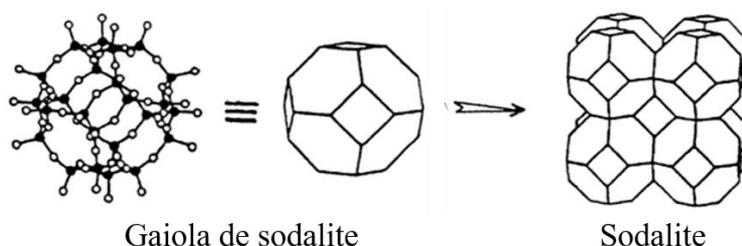


Figura 1.2 – Composição das gaiolas- β ou das gaiolas de sodalite^[7].

Na célula unitária da sodalite, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$, (Figura 1.3 a), as cargas negativas dos tetraedros de silício e alumínio ($[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$), tal como as dos átomos de cloro (Cl^-), são neutralizadas pelos oito átomos de sódio. No centro de cada gaiola- β (Figura 1.3 a) existe um tetraedro de $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ em que o átomo de Cl^- se encontra coordenado com quatro átomos de sódio^[2,7] (Figura 1.3 b). Sabe-se também que cada átomo de sódio está coordenado com três átomos de oxigénio, estes últimos provenientes dos tetraedros de silício e alumínio, formando estes um tetraedro do tipo $[\text{NaO}_3\text{Cl}]$ ^[18] (Figura 1.3 b^[18]).

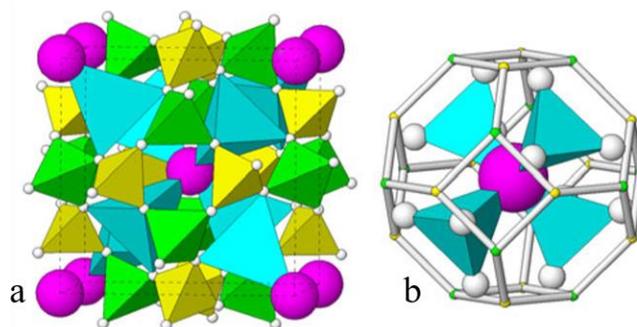


Figura 1.3 – a): Célula unitária da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (dentro das linhas tracejadas). Tetraedros de AlO_4 (verde), tetraedros de SiO_4 (amarelo), tetraedros de sódio (azul) e átomos de cloro (rosa). b): Estrutura do tetraedro de $[\text{Na}_4\text{Cl}]^{3+}$ e dos quatro tetraedros mais pequenos de $[\text{NaO}_3\text{Cl}]$, ambos dentro da gaiola de sodalite^[18].

1.2.1. Transformação do zeólito LTA em sodalite

Para a síntese da sodalite, existem vários métodos reportados, como reações em meio básico e a baixa temperatura^[19], reações de difusão^[20] e reações em estado sólido a altas temperaturas^[15,18].

Tanto o *Linde Type A*-Na (LTA-Na) como a sodalite são exemplos de zeólitos, ou seja, são moléculas porosas que têm a capacidade de adsorver moléculas na sua estrutura. É possível sintetizar a estrutura da sodalite através do LTA. Tal como a sodalite, o LTA também tem como base estrutural as gaiolas de sodalite, contudo, neste caso, estas estão unidas por dois anéis de quatro membros, contrariamente à sodalite em que estas se unem através de um anel de quatro membros^[16] (Figura 1.4^[21]). O zeólito LTA apresenta uma célula unitária de $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]$, sendo a da sodalite $\text{Na}_8[\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]\text{Cl}_2$.

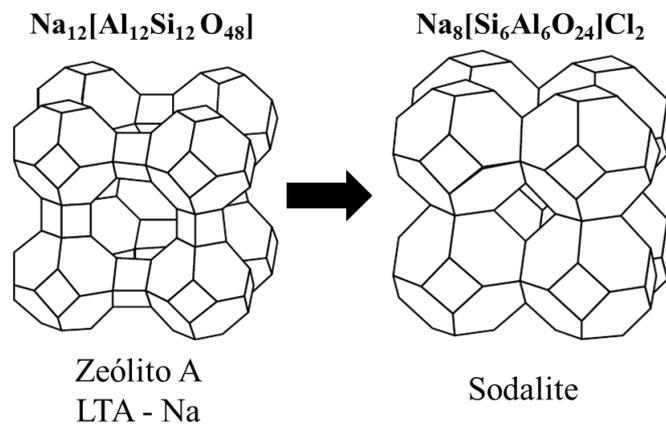
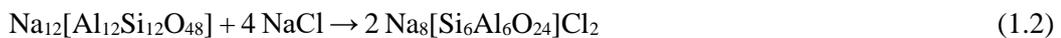


Figura 1.4 – Estrutura do zeólito LTA-Na e do zeólito de sodalite e respectivas células unitárias.

Uma outra diferença entre os zeólitos está relacionada com o tamanho dos poros. O tamanho máximo dos poros da sodalite é de $2,4\text{\AA}$ ^[17] e o do LTA-Na de 4\AA ^[16], ou seja, este último consegue reter moléculas maiores (até 4\AA), facilitando assim reações de permuta catiónica^[11], enquanto a sodalite consegue encapsular espécies aniónicas.

A síntese em estado sólido de conversão do LTA em sodalite, segue a equação (1.2).



Como é possível observar pela Figura 1.4, para que haja a conversão de uma estrutura para a outra, é necessário que ocorram alguns rearranjos estruturais. A estrutura do LTA colapsa pelo anel de quatro membros, pois é onde existe maior tensão de anel, contudo isto só acontece após os $820\text{ }^\circ\text{C}$ (acima do ponto de fusão do NaCl) e quando a quantidade de cloreto de sódio é incorporada na sua estrutura^[20]. Durante a transformação, existe rotação dos tetraedros até que os oxigénios fiquem coordenados com os sódios, obtendo assim a conformação presente na Figura 1.3 b).

Na síntese em estado sólido, as espécies são incorporados através do zeólito LTA, o que constitui uma grande vantagem, pois pode não ser possível a incorporação direta na estrutura da sodalite^[17] (devido ao tamanho de poro). Espécies como SO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , Br^- e I^- podem ser incorporadas nas gaiolas- β ^[15], substituindo o local ocupado pelo Cl^- na estrutura da sodalite. A utilização de um agente redutor, como o hidrogénio, permite que haja redução das espécies

incorporadas, à medida que estas ficam encapsuladas na estrutura da sodalite^[20]. Assim, manipulando o agente redutor e o tempo de síntese, é possível alterar os estados de oxidação das espécies presentes, podendo obter como espécies finais: S_2^- , S_2^{2-} , Se_2^- e Se_2^{2-} .

No decorrer desta síntese, para a transformação na estrutura da sodalite, pode existir formação de uma outra estrutura conhecida como nefelina^[17]. A nefelina tem uma estrutura hexagonal do tipo $NaAlSiO_4$, sendo a base estrutural a mesma da sodalite, isto é, tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , todavia, esta estrutura não consegue encapsular espécies aniónicas (Figura 1.5).

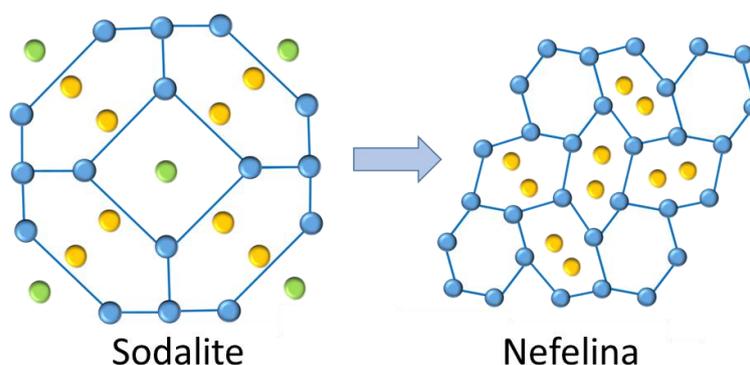


Figura 1.5 – Estrutura da sodalite a ser transformada em nefelina, em que os átomos de cloro estão representados a verde e os de sódio a amarelo^[2].

A conversão da nefelina pode acontecer a partir da estrutura da sodalite, significando que o aparecimento de uma estrutura acontece em detrimento da outra. Segundo a literatura, a presença ou ausência de excesso de Na^+ e Cl^- condiciona a formação de nefelina, sendo que, na ausência destas espécies, numa síntese acima dos 800 °C, a sodalite converte-se completamente em nefelina^[17]. O facto desta estrutura não permitir a incorporação de aniões, torna-a indesejada, isto porque, as espécies que dão origem às propriedades óticas da sodalite (a seguir referidas) estão negativamente carregadas.

1.2.2. Propriedades óticas

A *hackmanite* é um mineral de sodalite com enxofre que tem uma composição do tipo $Na_8[SiAlO_4]_6(Cl,S)_2$, esta apresenta diferentes propriedades óticas como fotoluminescência (PL) e fotocromismo (PC)^[13,22], sendo que, este mineral é conhecido pela sua cor rosa, dada através do último mecanismo referido^[18,23]. Estes dois processos dependem do tipo de espécie de enxofre incorporado, o S_2^- origina fotoluminescência alaranjada e o S_2^{2-} o aparecimento de fotocromismo^[24,25]. Dentro das gaiolas- β , estas espécies substituem o Cl^- , isto é, para além dos tetraedros já existentes de $[Na_4Cl]^{3+}$, formam-se outros do tipo $[Na_4S_2]^{3+}$ ^[15,22].

Apesar da sodalite de enxofre ser a mais estudada, calcogénios como o selénio e o telúrio também podem ser incorporados neste tipo de estrutura, mas o comportamento dentro das gaiolas de sodalite não é o mesmo que é observado no caso do enxofre, devido ao aumento do raio atómico dos elementos ao longo do grupo. No caso do selénio, para além da coordenação tetraédrica que existe com os átomos de sódio $[Na_4Se_2]^{3+}$, o sistema opta preferencialmente por um outro - triangular planar, onde a espécie Se_2^- fica coordenada com três átomos de sódio $[Na_2Se_2]^{2+}$, ou seja, esta molécula substitui não só um átomo de Cl^- como também um de Na^+ ^[26]. Esta substituição provoca um défice de carga que é compensado numa gaiola de sodalite adjacente que fica com o espaço do cloro vazio, formando um tetraedro de sódio do tipo Na_4^{4+} ^[26]. A

preferência do sistema para optar por uma geometria triangular planar decorre do facto de haver menos efeitos estéreos e eletrostáticos, pois o plano de ligação da molécula diatómica encontra-se perpendicular ao plano dos sódios^[7].

A informação relativa ao comportamento do telúrio, no que diz respeito à geometria adotada dentro da sodalite é escassa, contudo sabe-se que a incorporação destes dianiões nas gaiolas-β é bastante mais complicada do que no caso dos calcogénios acima referidos^[7]. Este baixo nível de ocupação na matriz de sodalite, demonstra que o tamanho da espécie é fundamental para que esta consiga a incorporação dentro da estrutura.

1.2.2.1. Fotocromismo

Esta propriedade ótica é caracterizada pela mudança de cor de uma espécie, após ocorrer irradiação de luz. Esta reação é por norma reversível e no caso da *hackmanite* a espécie S_2^{2-} é a responsável por este fenómeno. O material é branco mas após ser irradiado por luz UV (254 nm) fica com uma forte cor rosa/roxa (cor induzida). Exposição à luz solar ou ao calor faz o composto voltar à sua cor natural^[13].

Para efeitos de balanço de cargas, uma molécula de S_2^{2-} substitui dois átomos de Cl^- (cada um presente numa gaiola de sodalite), ficando assim uma gaiola-β adjacente vazia, dando origem a um espaço vazio (V_{Cl})^[13], como indicado na Figura 1.6^[27].

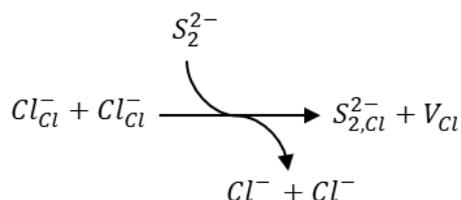


Figura 1.6 – Substituição do Cl^- pela espécie S_2^{2-} , dentro das cavidades da sodalite.

Tendo a figura anterior em consideração, quando o material é irradiado com $\lambda = 254$ nm um dos eletrões da espécie S_2^{2-} é arrancado e transferido para o espaço vazio (V_{Cl}) deixado pelo Cl^- , ficando aí aprisionado. Ao eletrão preso na gaiola de sodalite chama-se centro-F, o material fica rosa devido à absorção deste, que se encontra entre os 525 e os 560 nm^[27]. Quando o sistema tem energia suficiente o eletrão voltar a conjugar-se com a espécie S_2^- e o material volta a ficar com a cor branca, a Figura 1.7 é representativa deste processo de fotocromismo^[27]. Para o caso do selénio e do telúrio está descrito o mesmo tipo de mecanismo^[28].

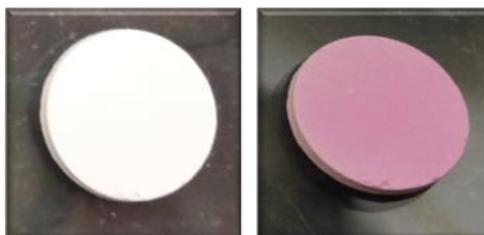
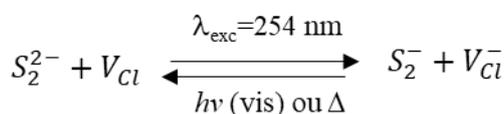


Figura 1.7 – Mecanismo de fotocromismo da sodalite com enxofre.

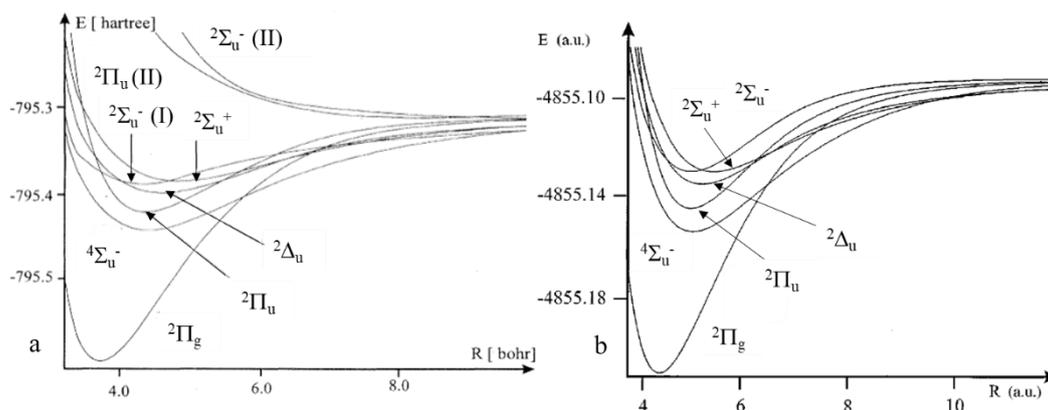


Figura 1.9 – Curvas de energia potencial do estado fundamental e dos estados excitados de S_2^- (a) e de Se_2^- (b) [29,30].

Como indicado na figura anterior, os estados excitados de menor energia são: $^4\Sigma_u^-$ e $^2\Pi_u$, que resultam da promoção de dois elétrons de diferentes orbitais ao estado excitado. No caso do estado quadrupeto ($^4\Sigma_u^-$), o elétron sai da orbital antiligante $\pi_g 3p$ para a orbital antiligante $\sigma_u 3p$ com inversão do spin, ficando assim três elétrons desemparelhados (transição do tipo $\pi^* \rightarrow \sigma^*$). O estado duplete ($^2\Pi_u$) resulta da excitação de um elétron da orbital ligante $\pi_u 3p$ para a orbital antiligante $\pi_g 3p$ (transição do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$) [29]. A distribuição eletrônica dos dois estados anteriormente falados encontra-se representada na Figura 1.10.

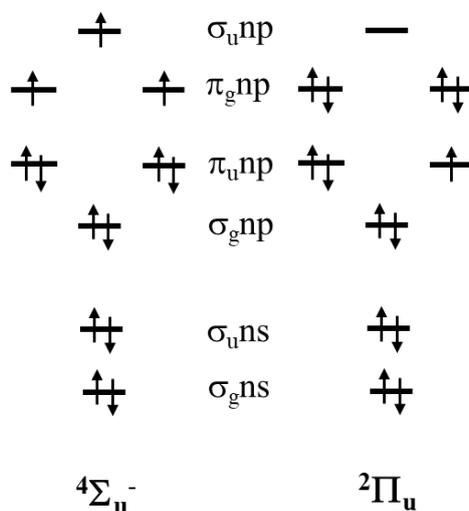


Figura 1.10 – Diagrama das orbitais moleculares dos dois estados excitados de menor energia ($^4\Sigma_u^-$ e $^2\Pi_u$) das espécies X_2^- , com $n = 3, 4$ e 5 para o S, Se e Te, respectivamente.

De notar que ambas as transições são permitidas por paridade, pois existe inversão durante a transição ($g \rightarrow u$). Por outro lado, por spin só a transição para o estado $^2\Pi_u$ é permitida, isto porque, o número quântico total de spin se mantém ao longo da transição, contrariamente ao estado quadrupeto. Será de esperar nesta última transição, a ocorrer, emissão por fosforescência.

Recorrendo a cálculos teóricos da literatura, verifica-se que os dois estados envolvidos tanto na absorção como na emissão dos calcogénios luminescentes são $^2\Pi_g$ e $^2\Pi_u$. Na Tabela 1.1

encontra-se a comparação entre os cálculos teóricos e resultados experimentais. As transições teóricas foram calculadas segundo o princípio de Franck-Condon, ou seja, transições verticais.

Tabela 1.1 – Valores calculados^[7,30,31] e experimentais^[7,29] das transições entre o estado fundamental e excitado das várias espécies de calcogénios luminescentes.

Espécie		Absorção ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Pi_u$		Emissão ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$	
		$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	λ (nm)	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	λ (nm)
S_2^-	Calc.	25 172	397	-	-
	Exp.	25 600	391	16 000	625
Se_2^-	Calc.	18 600	538	-	-
	Exp.	20 000	500	14 000	714
Te_2^-	Calc.	14 500	690	-	-
	Exp.	16 500	606	11 500	870

Através da Tabela 1.1 podem calcular-se os desvios de Stokes para as transições anteriormente referidas, sendo estas de $9\,600\text{ cm}^{-1}$ (234 nm), de $6\,000\text{ cm}^{-1}$ (214 nm) e de $5\,000\text{ cm}^{-1}$ (264 nm), respetivamente para o enxofre, selénio e telúrio.

Nas sodalites com selénio e com telúrio existe uma outra transição, esta ocorre entre os estados ${}^3\Sigma_g^-$ e ${}^3\Sigma_u^-$ das espécies neutras Se_2 e Te_2 . No espetro de absorção estas aparecem aos $28\,000\text{ cm}^{-1}$ (357 nm) e aos $23\,000\text{ cm}^{-1}$ (435 nm) e no que diz respeito à emissão, as bandas estão situadas nos $21\,000\text{ cm}^{-1}$ (476 nm) e nos $17\,800\text{ cm}^{-1}$ (562 nm), respetivamente ^[7,31]. Exemplificando para o selénio, quando a amostra é excitada aos 514 nm ($19\,450\text{ cm}^{-1}$), só aparece a luminescência vermelha, mas se se excitar aos 357 nm (absorção do Se_2) já é possível observar também a luminescência azul. As intensidades de emissão destas duas espécies são muito diferentes, sendo a vermelha (${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$) mais intensa que a azul (${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$). A espécie Se_2 é criada fotoquimicamente, durante a aquisição do espetro, pois não existe nenhuma evidência da sua presença na estrutura da sodalite^[7].

O mecanismo proposto para esta reação é: 1) Excitação da espécie Se_2^- , transição ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Pi_u$; 2) Relaxamento do estado excitado de Se_2^- para o estado fundamental de Se_2 , com um dos eletrões da espécie aniónica a voltar para a orbital semipreenchida de menor energia e com outro a ser ionizado para a matriz da sodalite, formando assim o estado ${}^3\Sigma_g^-$. Isto só é possível pois as curvas de energia potencial dos dois níveis energéticos se cruzam; 3) Absorção de um segundo fotão, resultando na transição ${}^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$; 4) Emissão da espécie Se_2 (${}^3\Sigma_u^- \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$); 5) Recombinação do eletrão presente na matriz de sodalite e sucessiva recombinação eletrónica, originando assim a espécie de selénio no estado excitado ${}^2\Pi_u$; 6) Emissão da espécie Se_2^- (${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$)^[30]. O mesmo mecanismo está descrito para o telúrio^[7]. A Figura 1.11 ajuda a perceber esta reação fotoquímica.

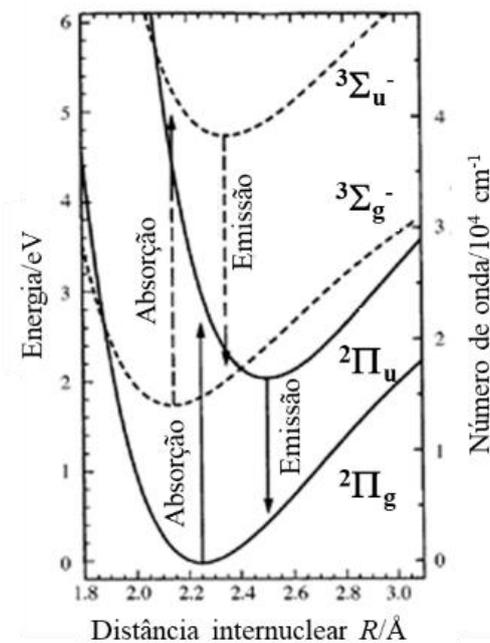


Figura 1.11 – Curvas de energia potencial do estado fundamental e excitado das espécies Se_2 e Se_2^- [7].

A emissão das espécies luminescentes (S_2^- , Se_2^- e Te_2^-) e das formadas fotoquimicamente (Se_2 e Te_2) estão resumidas na Figura 1.12.

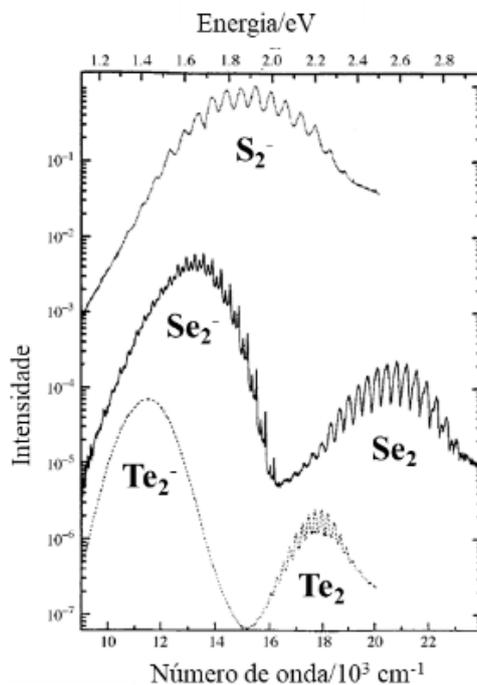


Figura 1.12 – Espectro de emissão das espécies X_2 e X_2^- , com $X = \text{S}, \text{Se}$ e Te [7,26,32].

As energias vibracionais experimentais para as várias espécies estão resumidos na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Valores experimentais das energias vibracionais do estado fundamental das espécies de calcogénio já referidas X_2 e X_2^- , com $X = S, Se$ e Te ^[7,33].

Espécie	Energia vibracional do estado $^3\Sigma_g^-$ $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Espécie	Energia vibracional do estado $^2\Pi_g$ $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
S_2	726	S_2^-	590
Se_2	384	Se_2^-	335
Te_2	247	Te_2^-	228

Os valores de energia vibracional fornecem informação importante como a frequência vibracional fundamental da molécula e a distância entre os níveis vibracionais, para um dado estado energético. Experimentalmente, estes dados são úteis para a caracterização da sodalite, pois utilizando técnicas que leiam baixas frequências de vibração é possível saber quais as moléculas que existem dentro das cavidades da sodalite. A espetroscopia de Raman consegue detetar estas frequências e faz parte das técnicas necessárias para a caracterização destes compostos.

1.2.3. Aplicações

Os zeólitos sodalite luminescentes podem ter várias aplicações, que podem passar pela substituição dos *phosphors* em LEDs (*light-emitting diodes*) e pela sua utilização em concentradores solares luminescentes (LSC).

1.2.3.1. LEDs

No fim do século XX, ocorreu uma enorme revolução na iluminação devido ao desenvolvimento dos LEDs azuis. Através destes dispositivos é possível obter luz branca^[34], luz essencial para o uso quotidiano. A eficiência luminosa de luz branca, calculada a partir da razão entre a sensação visual produzida e a energia necessária para tal ser possível, tem aumentado através dos tempos: 0,1 lm/W para lâmpadas de óleo, 16 lm/W para lâmpadas incandescentes, 70 lm/W para lâmpadas fluorescentes e de 300 lm/W para os LEDs^[34]. Assim, a utilização de LEDs constitui, por si só, um processo verde para o planeta, pois gastam-se menos recursos energéticos.

A estrutura geral de um LED está representada na Figura 1.13: a luz é gerada em materiais semicondutores, como por exemplo GaN ou AlInGaP, através da injeção de eletrões na banda de condução do material, os quais podem ser combinados com espaços vazios, ou *holes*, espécies carregadas positivamente^[35]. Esta combinação faz com que haja produção de luz, que corresponde à diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução^[35].

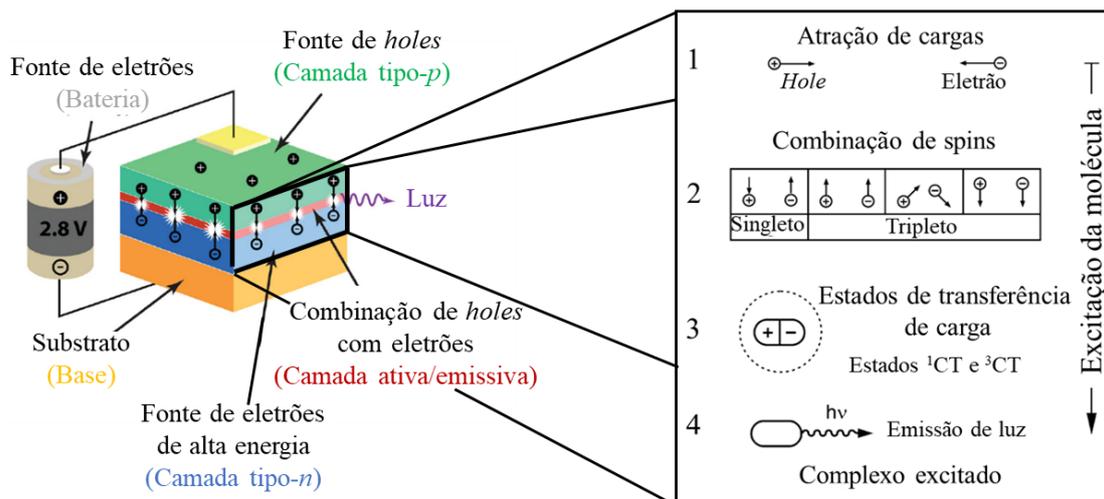


Figura 1.13 – Esquerda: Estrutura geral de um LED em funcionamento, enquanto é alimentado por uma bateria de 2,8 V^[34]. Direita: Processo de eletroluminescência que ocorre num LED^[36].

Num processo de eletroluminescência, vários estados excitados são criados por combinação dos elétrons com os espaços vazios, estes atraem-se através de forças de Coulomb formando excitações na camada emissiva do LED^[36]. Tanto os elétrons como os *holes* têm spin, assim quando estes interagem, formam-se quatro combinações diferentes de spin: 25% singleto e 75% tripleto, como demonstra a Figura 1.13. O processo de população de um estado excitado de um complexo emissor acontece via transferência de carga de estado singleto (¹CT) ou de estado tripleto (³CT). Se um composto, quando excitado, não permitir que haja interconversão de sistemas do tipo singleto para tripleto, só é possível usar 25% dos excitações criados, ou seja, no máximo este LED terá 25% de eficiência^[36]. É por esta razão que a grande maioria dos LEDs utiliza átomos pesados^[37,8], pois estes permitem que haja um grande acoplamento spin-orbita, aumentando assim as probabilidades de ocorrerem mecanismos de fosforescência e de fluorescência atrasada, subindo bastante o rendimento do LED.

A luz branca pode ser obtida de várias maneiras diferentes: utilizando LEDs azuis com *phosphors* amarelos (o mais comum é $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ (YAG:Ce)^[8,34,37]), através de LEDs ultravioletas com *phosphors* azuis e amarelos (ou vermelhos, verdes e azuis) ou por combinação de LEDs vermelhos, verdes e azuis^[35] (Figura 1.14). Comercialmente os *phosphors* são depositados em plástico que, por sua vez, encapsulam o LED^[34].

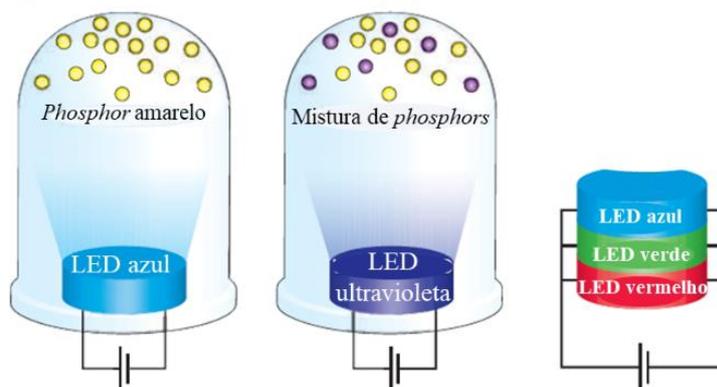


Figura 1.14 – Três tipos de LEDs que produzem luz branca^[35].

No caso do primeiro exemplo, parte da emissão azul do LED excita o *phosphor*, fazendo com que este emita na zona do amarelo. A cor branca resulta, assim, da combinação da emissão azul com a emissão amarela^[34], como indicado na Figura 1.15.

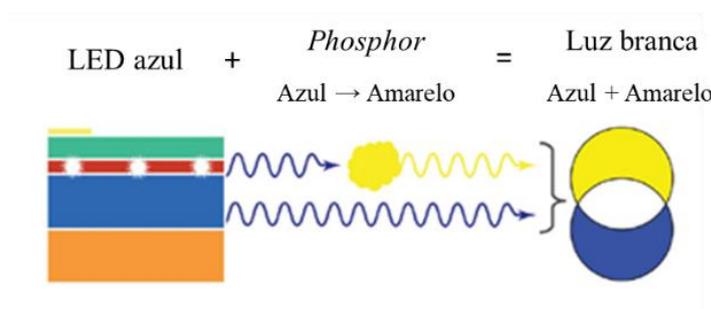


Figura 1.15 – Geração de luz branca partindo de um LED azul com um phosphor emissor de luz amarela^[34].

Os *phosphors* são compostos inorgânicos que contêm átomos pesados, essencialmente terras-raras, nomeadamente cério, európio e ítrio^[35,37,8]. Visto que está previsto que alguns destes elementos tenham a sua utilização comprometida a curto prazo^[9], é então necessário arranjar alternativas viáveis a estes compostos.

A substituição dos *phosphors* comerciais pelas sodalites luminescentes poderá ser viável, devido às suas propriedades óticas, podendo ser utilizadas tanto em LEDs azuis como em LEDs ultravioleta (dependendo do calcogénio utilizado). Como já referido, estas apresentam altos rendimentos quânticos e demonstram ser resistentes a variações de temperatura, contudo, o grande ganho será na sustentabilidade, pois a sua síntese utiliza compostos muito comuns^[15,18], sendo a utilização de terras raras totalmente evitada.

1.2.3.2. Concentradores solares luminescentes (LSC)

Os concentradores solares luminescentes (LSC) utilizam pigmentos que conseguem concentrar a luz solar, de forma a esta ser convertida em energia. A luz solar absorvida pelo pigmento é emitida e direcionada (através de reflexão interna) até uma das extremidades do dispositivo, onde se encontram as células fotovoltaicas. Deste modo, a luz emitida é concentrada e transformada em eletricidade. A conversão da luz solar em energia nunca será maior do que o rendimento quântico da amostra, sendo este um fator importante na escolha do pigmento. Também pode existir perda de luz através do cone de escape, sendo este um local fictício, a luz ao incidir dentro deste é dispersa e perdida^[38] (Figura 1.16). De modo a reduzir a perda de luz, podem ser utilizados espelhos em várias faces do concentrador solar, aumentando, deste modo, a eficiência dos LSCs^[39].

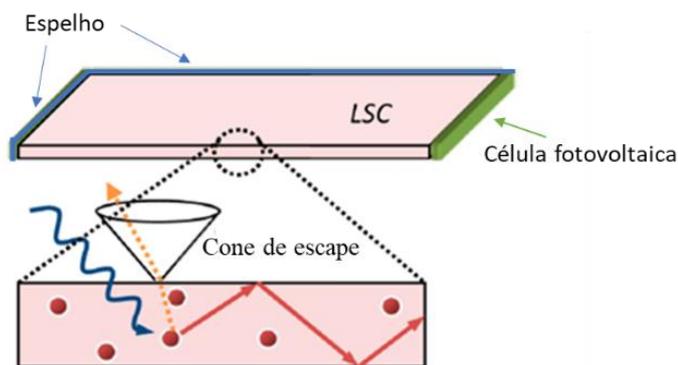


Figura 1.16 – Estrutura geral de um concentrador solar luminescente (LSC)^[38].

A sodalite é uma boa candidata a ser utilizada como pigmento, pois apresenta altos rendimentos quânticos e grandes desvios de Stokes. Como a sodalite é um pó, será necessário escolher um substrato para a depositar (vidro ou plástico). Sabe-se que quanto maior a diferença entre o índice de refração do ar e do substrato, maior a eficiência do concentrador^[39].

1.2.4. Técnicas de caracterização

São inúmeras as técnicas utilizadas na caracterização de compostos inorgânicos, podendo ser divididas em: métodos de difração, métodos óticos, técnicas de ressonância, técnicas de ionização, análises químicas, magnetometria e técnicas eletroquímicas^[40]. A utilização de técnicas computacionais também se torna relevante, principalmente quando o sistema em questão é totalmente desconhecido, para além disso, a comparação de dados experimentais com dados teóricos permite chegar a conclusões importantes que não são possíveis de um outro modo.

Uma das técnicas utilizadas na caracterização dos zeólitos sodalite foi a absorção de raios-X (XAS).

1.2.4.1. Espectroscopia de absorção de raios-X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios-X faz parte das técnicas de ionização e pode ser utilizada para determinar o estado de oxidação de um elemento num composto, assim como o seu ambiente envolvente^[40]. Nesta técnica, os elétrons das orbitais mais internas dos átomos são ionizados utilizando uma fonte de raios-X intensa (tipicamente entre 0,1 e 150 keV), sendo esta criada em sincrotrões através da aceleração de elétrons. À excitação dos elétrons da camada 1s de um átomo dá-se o nome de *K-edge*, se a camada de excitação for a 2p chama-se *L-edge*. O espectro do *K-edge* é dividido em duas zonas: a região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) e a região de EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Na região de XANES é possível retirar a estrutura eletrónica, estados de oxidação e informação sobre a geometria do composto, na região de EXAFS é possível obter informação mais detalhada sobre o composto como comprimentos de ligação, números de coordenação e quais são os átomos mais próximos^[41].

Para cada experiência de XAS, é necessário seleccionar um “X-ray absorptions edge” de um determinado átomo do composto, sendo que, os resultados obtidos serão relativos ao átomo escolhido. A Figura 1.17 é representativa de um espectro de absorção de raios-X.

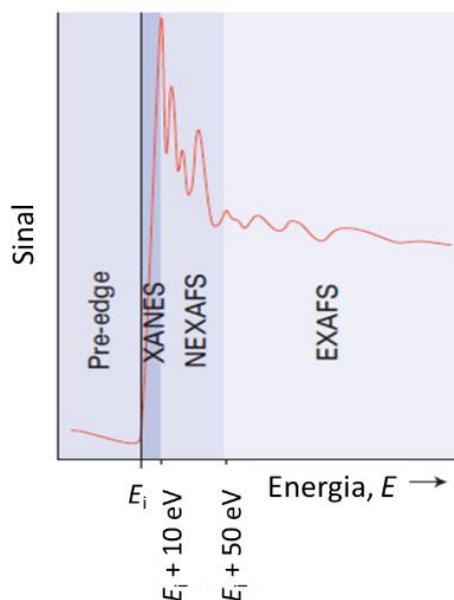


Figura 1.17 – Típico espectro de absorção de raios-X^[40].

A região de *pre-edge* cobre as energias inferiores à energia de ionização (E_i), nesta zona os elétrons do núcleo são excitados para os níveis mais energéticos que se encontram desocupados, mas não existe ionização. É possível obter informações das energias dos estados excitados assim como da simetria local do átomo^[40]. A região de XANES está compreendida entre a energia de ionização E_i e $E_i + 10$ eV, nesta região é possível detetar estados de oxidação e o tipo de coordenação do composto^[40]. Entre $E_i + 10$ eV e $E_i + 50$ eV encontra-se uma zona intermédia, NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*), nesta zona é possível retirar informação acerca da orientação de compostos adsorvidos em superfícies. Finalmente, a região de EXAFS, presente a energias superiores a $E_i + 50$ eV, onde as oscilações dos espectros resultam da interação com os átomos adjacentes, isto porque, os átomos mais próximos do átomo escolhido para a experiência, afetam, cada um de forma diferente, o espectro resultante, obtendo deste modo várias bandas nesta zona espectral^[40].

2. Materiais e métodos

2.1. Reagentes

Os reagentes utilizados estão a seguir representados, com respetiva pureza e fórmula molecular: brometo de sódio (99,5%; Merck; NaBr), cloreto de sódio (>99,5%; Honeywell; NaCl), decoflux WB 840 (Hans Barnstorf), enxofre (99,8%; Fragon; S₈), grisalha *depoli incolore* (Debitus; 5 SiO₂ - 4 PbO), iodeto de sódio (99%; Alfa Aesar; NaI), LTA-Na 4Å (Honeywell; Na₁₂[Al₁₂Si₁₂O₄₈]. xH₂O), nitrato de prata (99%; Alfa Aesar; AgNO₃), selenite de sódio (99%; Sigma-Aldrich; Na₂SeO₃), sulfato de sódio (>99%; Honeywell; Na₂SO₄), sulfito de sódio (>98%; Honeywell; Na₂SO₃). A atmosfera redutora 5% H₂, 95% Ar (v/v), utilizada para a síntese das sodalites luminescentes foi adquirida à Air Liquide, Alphagaz.

2.2. Síntese das sodalites luminescentes

Na síntese da sodalite luminescente de enxofre utilizou-se a seguinte estequiometria: Na₈[SiAlO₄]₆S_xCl_{2-2x}, com x = 0,2; 0,3 e 0,8. Além da sodalite de cloro, também se sintetizaram sodalites de bromo e de iodo, tendo por base a mesma estequiometria e as mesmas concentrações de enxofre.

Para a síntese, foram pesados os seguintes reagentes: NaX (X = Cl, Br e I), Na₂SO₄ e LTA-Na 4Å, de forma a cumprirem a estequiometria desejada. Devido à higroscopia do zeólito LTA, este foi sempre seco a 500 °C durante 5h, antes de qualquer pesagem. De seguida, a mistura foi moída e homogeneizada num moinho de bolas (PM 100, Retsch) durante 1h a 500 rpm e, posteriormente, o pó foi agitado num misturador de pós (Turbula T2F, WAB) por mais 3h. Após toda a preparação da mistura, esta foi colocada num forno elétrico tubular horizontal (TH1300, Termolab), em cadinhos de alumina, durante 1h a 900 °C sob atmosfera redutora de 5% H₂, 95% Ar (v/v). A Figura 2.1 mostra a configuração do forno tubular, onde o tubo de quartzo se encontra ligado à garrafa que fornece a atmosfera redutora.

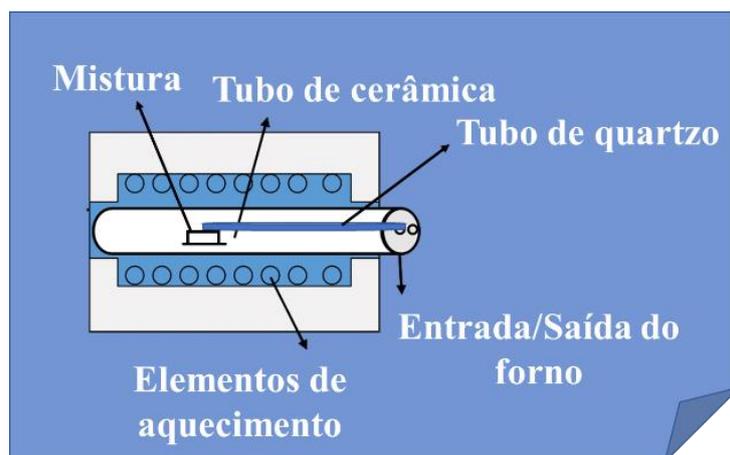


Figura 2.1 – Configuração do forno tubular (TH1300, Termolab) utilizado para a síntese das sodalites luminescentes.

Após a síntese, o tubo de quartzo foi retirado, quando a temperatura atingiu os 850 °C e a amostra sintetizada foi retirada do forno apenas quando este atingiu os 550 °C. Os parâmetros utilizados nesta síntese foram de acordo com o já repostado^[2].

Na sodalite de selénio, a estequiometria utilizada foi: $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_x\text{Cl}_{2-x}$, com $x = 0,1$. O procedimento de síntese foi semelhante ao do enxofre, contudo, só foram sintetizadas sodalites de cloro. Na mistura dos reagentes, utilizou-se selenite de sódio (Na_2SeO_3), NaCl e LTA- Na 4Å. A amostra foi moída num moinho de bolas durante 1h30 e homogeneizada num misturador de pós durante 1h30. As condições de síntese no forno tubular foram as mesmas do que no caso das sodalites de enxofre.

2.3. Deposição das sodalites luminescentes em vidro “float”

Com o objetivo de encontrar um material para a deposição das sodalites luminescentes que permitisse a sua aplicabilidade em concentradores solares e em LEDs, recorreu-se à utilização de vidros “float” comerciais (vidros silicatados sodo-cálcicos), sendo que estes são dopados com estanho numa das faces.

2.3.1. Sem grisalha

As sodalites de enxofre $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e de selénio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ foram depositadas por *spray* na face sem estanho de vidros “float”, utilizando para tal um aerógrafo de alumínio (Dexter, com um diâmetro de saída de 0,33 mm e caudal de ar de 70 L/minuto). Para ambas foi seguido o mesmo procedimento experimental. Antes de cada deposição foram feitas suspensões de cada uma das sodalites em água Milli-Q com uma concentração de 25 mg/mL. Posteriormente, cada uma das suspensões foi levada a um banho de ultrassons durante cerca de 2h e, após este tempo, cada uma das sodalites foi impressa por *spray* em 8 vidros de 2,5 cm x 2,5 cm x 4 mm. No caso da sodalite de enxofre fizeram-se 14 deposições e no do selénio 25. Devido ao uso de água como solvente, a deposição destes pigmentos foi feita sobre uma placa de aquecimento a 80 °C, de forma a que fosse possível remover o solvente após a impressão de cada uma das camadas.

A temperatura e tempos de cozimento foram otimizados para cada um dos pigmentos, de forma a conseguir que o máximo de composto fosse incorporado no vidro. Assim, fizeram-se experiências considerando as seguintes temperaturas e tempos: 675 °C, 8h; 700 °C, 1h; 700 °C, 2h30; 700 °C, 5h; 750 °C, 1h; 750 °C, 2h e 800 °C, 1h, no caso do enxofre e 650 °C, 1h; 675 °C, 4h; 675 °C, 8h; 700 °C, 1h; 700 °C, 2h30; 700 °C, 5h e 750 °C, 1h, no caso do selénio. Após o cozimento no forno, os vidros foram lavados num banho de ultrassons em etanol.

Os vidros utilizados para as deposições foram previamente lavados em ácido nítrico concentrado (p.a.; Honeywell; HNO_3).

2.3.2. Com grisalha

Para diminuir as altas temperaturas necessárias para a inserção das sodalites nos vidros “float”, recorreu-se à utilização de um vidro como fundente, neste caso a grisalha comercial *depoli incolore* da marca Debitus, de forma a baixar a temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro “float”, para a deposição da sodalite ser realizada a temperaturas mais baixas. Esta grisalha é um vidro de silício com chumbo ($5\text{SiO}_2 - 4\text{PbO}$). O decoflux é utilizado como uma base de serigrafia. Uma vez que tanto a grisalha como a sodalite são pós, foi necessário juntar esta base, de forma a obter a consistência necessária para fazer as deposições por serigrafia.

A mistura para a deposição foi feita por sodalite + grisalha + decoflux. Moeram-se cerca de 2g de sodalite manualmente, num almofariz de ágata, até o pó ficar sem agregados visíveis e posteriormente adicionaram-se 4g de grisalha (67% p/p). Para formar a mistura final, foram adicionados 3,4 g de decoflux (36% p/p) à mistura anterior, de forma a ter uma viscosidade adequada para aplicação por serigrafia. Após cada impressão, os vidros foram colocados a 150 °C num forno, durante 15 minutos, de forma a secar o decoflux. Cada mistura foi impressa por serigrafia em 4 vidros de 2,5 cm x 2,5 cm x 4 mm, na face sem estanho dos vidros “float”, sendo que, se fizeram deposições de 6 e de 8 camadas. Após a deposição de todas as camadas, os vidros foram cozidos aos 650 °C, durante 1h. As sodalites depositadas foram: $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$. Os vidros utilizados para as deposições foram previamente lavados em ácido nítrico concentrado (p.a.; Honeywell; HNO_3).

2.4. Incorporação de prata nos zeólitos sodalite

A presença de prata em zeólitos pode levar à obtenção de luminescência branca, muito importante para o uso quotidiano em iluminação e a rendimentos quânticos muito altos, na ordem dos 97%, podendo, deste modo, competir com *phosphors* utilizados atualmente^[1,4]. Assim, foi desenvolvido um método de síntese que permitisse a incorporação da prata em sodalites luminescentes, na expectativa de adquirir a mesma cor de luminescência e rendimentos quânticos na mesma gama, dos comerciais.

Para esta incorporação, a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ foi moída num moinho de bolas (PM 100, Retsch) por 1h a 500 rpm, após isto, num copo de precipitação, juntaram-se 200 mg da sodalite luminescente a 20 mg de nitrato de prata, em 200 mL de água Milli-Q. Utilizou-se um homogeneizador ultrassónico (HD 3200, Bandelin Sonopuls), com uma sonda de titânio (TT 13, Bandelin Sonopuls). É através desta sonda que os ultrassons são transmitidos ao meio. O modo escolhido para a regulação dos ultrassons foi a amplitude, funcionando esta em percentagem (%).

Inicialmente, foram feitas várias experiências otimizando a amplitude dos ultrassons e o tempo de reação. Posteriormente, selecionou-se uma amplitude de 10% (16,5 μm_{ss}), durante 1h de síntese, parâmetros como a sonda estar em contacto direto com um banho de água ou com a solução e a utilização ou ausência de um agitador magnético, foram também otimizados. A Figura 2.2 exemplifica duas montagens utilizadas (A e B), na primeira, é utilizado um banho de água e a solução está em contacto direto com a sonda, neste caso, fez-se agitação manual da solução de 10 em 10 minutos, com a ajuda de uma vareta de vidro. Na montagem B, existe também um banho de água, mas a sonda encontra-se em contacto direto com o banho e, de forma a não ser criado um precipitado, recorreu-se à utilização de um agitador magnético na solução.



Figura 2.2 – Montagens A e B das reações entre a sodalite de enxofre $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e nitrato de prata.

Após a reação, na amostra A (resultante da montagem A) fez-se uma filtração com papel de filtro (permitindo a separação entre a sodalite não reagida e o produto pretendido), na amostra B (resultante da montagem B) não foi realizada nenhuma filtração. Estas amostras foram posteriormente centrifugadas, utilizando um programa de 15 minutos e uma rotação de 5000 rpm, de seguida, o pó foi seco numa estufa a 25 °C, até ficar completamente seco. De modo a evitar processos de redução da prata, toda a síntese teve de ser realizada na ausência de luz.

Todo o material de vidro utilizado nas sínteses com prata foi previamente limpo com soluções concentradas de ácido nítrico (p.a.; Honeywell; HNO_3), ácido sulfúrico (95-97%; Carlo Erba; H_2SO_4) e de hidróxido de sódio (p.a.; AkzoNobel; NaOH).

2.5. Caracterização das amostras

Os espectros de refletância difusa foram realizados no espectrofotómetro Shimadzu – UV-2501PC e foi utilizado sulfato de bário (BaSO_4) como referência e um intervalo de aquisição dos 250 aos 800 nm.

Os espectros de emissão e de excitação foram adquiridos no espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon – Fluorolog FL3-22 em modo de *right angle*, o intervalo de excitação utilizado foi de 275-600 nm e de emissão de 400-900 nm. Os rendimentos quânticos absolutos foram calculados numa esfera integradora, utilizando o mesmo espectrofluorímetro.

Na espectroscopia de Raman utilizou-se um espectrómetro Jobin Yvon – Labram 300, utilizou-se um laser de 632,8 nm, uma objetiva 50x com uma potência de 0,35 mW. O espectro foi adquirido entre os 100 e os 1200 cm^{-1} .

O difractor de raios-X utilizado foi Rigaku – Miniflex II, com um tubo de raios-X de Cu (30 kV/15 mA), foi utilizado um intervalo de 2θ dos 10° aos 70°, com uma velocidade de 2°/minuto. Para a análise de elementos leves foi utilizado um sistema de purga de hélio.

Os espectros de fluorescência de raios-X foram adquiridos através de um espectrômetro portátil μ -XRF Intax GmbH – ArtTAX 800, utilizou-se um tubo de raios-X de Mo (40 kV/ 600 μ A), o espectro foi adquirido durante 250 segundos e dos 0 aos 26 keV.

Os espectros de absorção de raios-X de *K-edge* de enxofre, foram adquiridos na linha 28 (BM28) do centro europeu de radiação sincrotrão (ESRF). As amostras foram previamente moídas e prensadas em pastilhas, posteriormente, estas foram colocadas sob vácuo à temperatura ambiente e o sinal foi adquirido no modo de fluorescência. Para a calibração do sinal de *K-edge* de enxofre, utilizaram-se padrões de enxofre (S_8), sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfito de sódio (Na_2SO_3).

3. Apresentação e discussão de resultados

As sodalites luminescentes do tipo $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{X}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ e $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I e a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ foram caracterizadas por espectroscopia de refletância difusa, emissão e Raman, difração de raios-X e fluorescência de raios-X. As sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ foram ainda caracterizadas por espectroscopia de absorção de raios-X.

Posteriormente, foram depositadas em vidros “float” as sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ por *spray*, de forma a perceber se, após a incorporação, estas mantinham as propriedades óticas iniciais. Num outro estudo, depositaram-se em vidros “float” as sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ por serigrafia, juntando a estas um fundente, de forma a baixar a temperatura de incorporação das sodalites no vidro. Finalmente, desenvolveu-se um método de síntese que permitiu a incorporação de prata na estrutura da sodalite, onde se utilizou uma mistura da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e AgNO_3 e uma sonda de ultrassons.

3.1. Sodalites luminescentes

3.1.1. Espectroscopia de refletância difusa

As amostras de sodalite tiveram de ser analisadas via espectroscopia de refletância difusa, pois estas amostras são pós. Através da teoria de Kubelka-Munk (K-M) é possível converter a refletância da amostra (luz refletida) em modo de absorção^[42]. Para a conversão da refletância em unidades de Kubelka-Munk utiliza-se a equação (3.1),

$$K - M = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} \quad (3.1)$$

onde R_∞ representa a refletância absoluta e esta é, por sua vez, representada pela equação (3.2),

$$R_\infty = \frac{J}{I_0} \quad (3.2)$$

onde J representa a intensidade de luz refletida e I_0 a intensidade de luz incidente^[43].

Os espectros de refletância difusa das sodalites - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (Figura 3.1) mostram diferentes comportamentos consoante a concentração de enxofre presente nas suas cavidades.

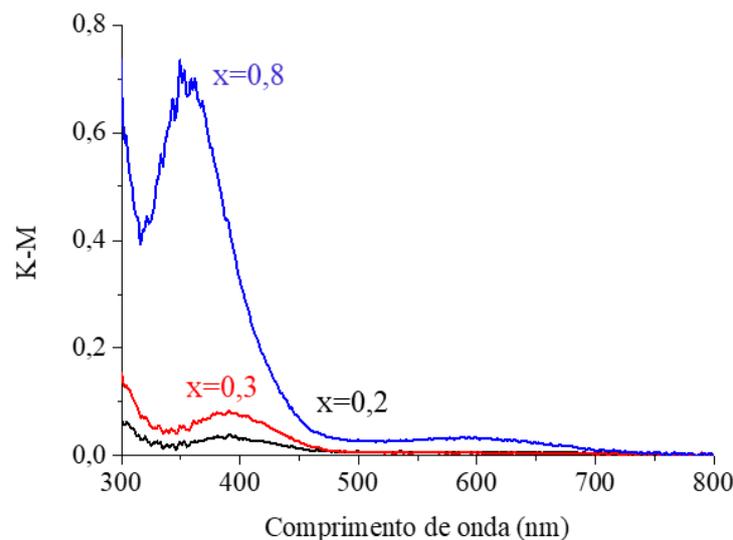


Figura 3.1 – Espectros de refletância difusa das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$.

Como é possível observar pela figura anterior, a baixas concentrações de enxofre ($x = 0,2$ e $0,3$) existe apenas uma banda de absorção nos 390 nm, que resulta da transição entre os estados eletrônicos ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Pi_u$ da espécie S_2^{-} [7,33]. Contudo, quando se aumenta o teor de enxofre ($x = 0,8$) o espectro muda, primeiro existe o desaparecimento da banda anterior, dando origem a outra banda, aos 355 nm (desvio de 35 nm). Esta nova banda ainda não está totalmente esclarecida, contudo, segundo a literatura, esta espécie que aparece com o aumento da concentração de enxofre, pode ser devida à formação de polissulfetos do tipo S_3^{2-} [44] ou S_4^{2-} [45]. Existe ainda o aparecimento de outra espécie na sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ aos 595 nm, causada pela presença da espécie S_3^- [33]. Esta pode ser encontrada num outro mineral chamado *lazurite*, com uma composição aproximada - $(\text{Na,Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4,\text{S,Cl})_2$ [46], é também conhecida por *lapis lazuli*. Este mineral apresenta uma cor azul, devido à presença das espécies S_3^- e S_2^- , que se encontram nas gaiolas de sodalite[47].

Nas sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$ (Figura 6.1, em anexo), as amostras com $x = 0,2; 0,3$ apresentam o mesmo comportamento das sodalites com cloro. Todavia, no caso do iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$ (Figura 6.1, em anexo), as amostras com $x = 0,2; 0,3$ mostram uma banda de absorção na zona dos 355 nm (desvio de 35 nm), semelhante ao desvio encontrado na sodalite de cloro quando $x = 0,8$. Contudo, os espectros a altas concentrações de enxofre ($x = 0,8$) são iguais nas três sodalites, aparecendo as bandas de absorção aos 355 nm (provavelmente S_3^{2-} ou S_4^{2-}) e aos 595 nm (S_3^-).

As mudanças espectrais que ocorrem a baixas concentrações de enxofre, demonstram que o tipo de halogéneo presente nas cavidades da sodalite é determinante para a formação de outra espécie de enxofre, além do S_2^- . Por outro lado, os espectros com alto teor de enxofre mostram que a concentração deste nas gaiolas de sodalite determina o aparecimento da mesma espécie (S_3^{2-} ou S_4^{2-}), independentemente do halogéneo presente.

O espectro de absorção da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (Figura 3.2) apresenta uma banda nos 490 nm, correspondendo à transição entre os estados eletrônicos ${}^2\Pi_g \rightarrow {}^2\Pi_u$ da espécie Se_2^- . valor que está de acordo com o reportado na literatura[26].

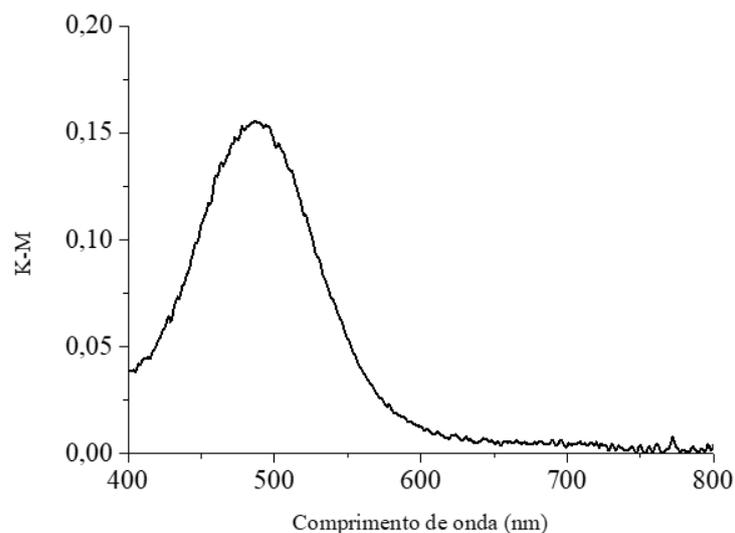


Figura 3.2 – Espectro de refletância difusa da sodalite $Na_8[SiAlO_4]_6Se_{0,1}Cl_{1,9}$.

3.1.2. Espectroscopia de emissão

Variando as concentrações de enxofre na matriz de sodalite de cloro - $Na_8[SiAlO_4]_6S_xCl_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$; é possível observar diferenças significativas na sua cor de emissão, após excitação aos 365 nm (Figura 3.3).

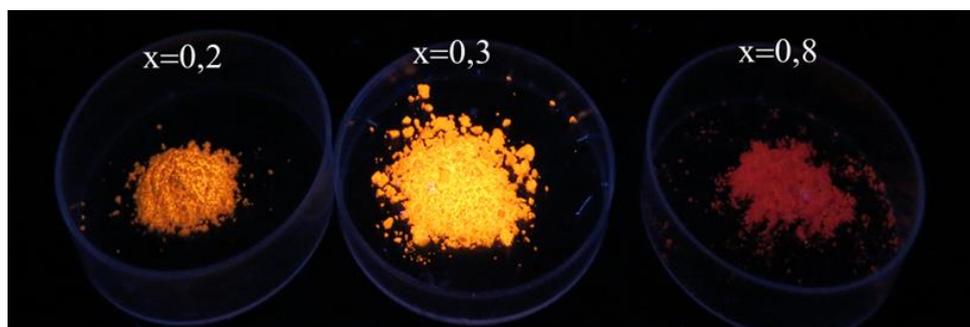


Figura 3.3 – Sodalites do tipo $Na_8[SiAlO_4]_6S_xCl_{2-2x}$ com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$; sob irradiação luz UV com $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Os espectros de emissão das sodalites com cloro (Figura 3.4) mostram que a baixas concentrações de enxofre a espécie emissora é o S_2^{2-} ^[48] (evidenciada pelas bandas vibrônicas, com uma distância entre as mesmas de 546 cm^{-1}). Esta tem uma emissão por volta dos 650 nm e resulta da transição eletrônica entre os estados ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$. Com o aumento da concentração de enxofre, existe um desvio do espectro, surgindo uma nova banda de emissão aos 770 nm (desvio de 120 nm), causada por outra espécie emissiva, possivelmente devido à formação de polissulfetos do tipo S_3^{2-} ou S_4^{2-} ^[21].

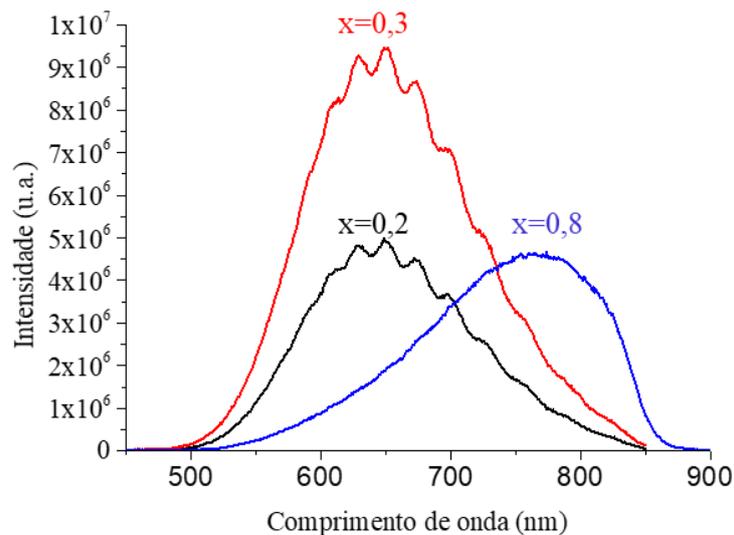


Figura 3.4 - Espectros de emissão das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$; utilizando $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$.

Quando se fixa a concentração de enxofre para $x = 0,2$ e se altera os halogéneos (Cl, Br e I) presentes nas cavidades das sodalites, existem diferenças de cor de luminescência evidentes (Figura 3.5).



Figura 3.5 – Sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{X}_{1,6}$, com $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I , sob irradiação luz UV com $\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$.

Na Figura 3.6 encontram-se os espectros de emissão das amostras presentes na figura anterior, estes mostram que para as sodalites de cloro e bromo ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{Cl}_{1,6}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{Br}_{1,6}$) a espécie emissora é a mesma (S_2^-), todavia, no iodo ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{I}_{1,6}$) é possível observar emissão na zona do vermelho, espécie que aparece na sodalite de enxofre com $x = 0,8$, sendo que, ainda é possível observar alguma emissão da espécie S_2^- .

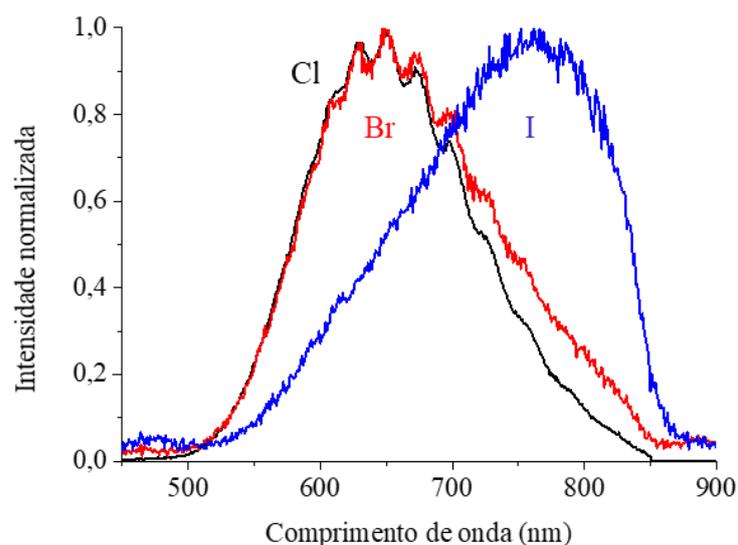


Figura 3.6 – Espectros de emissão das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,2}\text{X}_{1,6}$, com $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I , $\lambda_{\text{exc}} = 380 \text{ nm}$.

Para $x = 0,8$ todas as sodalites apresentam a nova espécie emissiva, na zona do vermelho (espectros de emissão das sodalites de bromo e de iodo – Figura 6.2, em anexo).

Em suma, a baixas concentrações de enxofre o halogéneo presente nas cavidades de sodalite demonstra ser importante para a espécie emissiva presente. Contudo, a altas concentrações de enxofre, a espécie emissiva é sempre a mesma (provavelmente S_3^{2-} ou S_4^{2-}), independentemente do halogéneo utilizado. Estes resultados são semelhantes aos encontrados na absorção.

Para o selénio, o espectro de emissão da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (Figura 3.7) mostra uma banda com um máximo aos 740 nm, resultante da transição ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$ da espécie Se_2^{-126} .

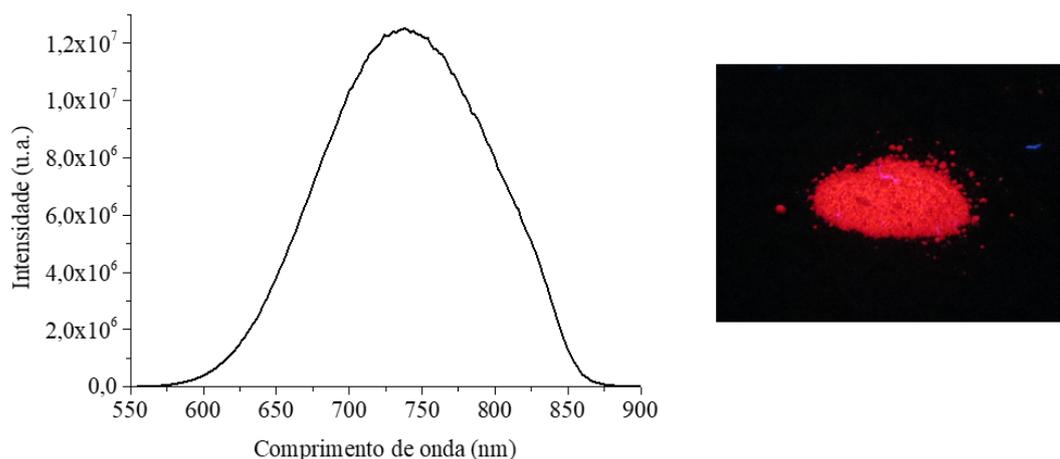


Figura 3.7 – Espectro de emissão da sodalite de selénio - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$, utilizando $\lambda_{\text{exc}} = 475 \text{ nm}$ e cor da mesma, sob irradiação de luz UV com $\lambda_{\text{exc}} = 365 \text{ nm}$.

A sodalite de enxofre ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$) apresenta uma gama de comprimentos de excitação dos 285 aos 475 nm e a de sodalite de selénio ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$) dos 325 aos 590 nm, conforme indicado nos perfis de excitação-emissão 2D encontrados na Figura 3.8.

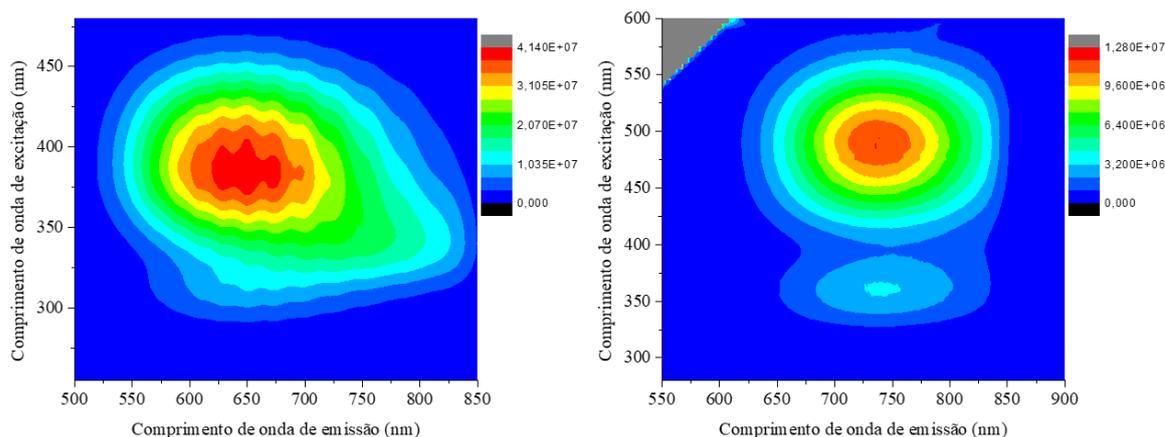


Figura 3.8 – Perfis de excitação-emissão 2D da sodalite de enxofre – $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e da sodalite de selênio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita).

Com base nos espectros de refletância difusa e de emissão calcularam-se os desvios de Stokes das várias espécies: 260 nm para S_2^- , de 415 nm para a nova espécie emissiva (S_3^{2-} ou S_4^{2-}) e de 250 nm para Se_2^- .

Estas amostras apresentam rendimentos quânticos altos, conforme o indicado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Rendimentos quânticos das sodalites e respetivos comprimentos de onda utilizados para os cálculos.

Amostra	Rendimento quântico (%)	Comprimento de excitação (nm)
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	46	385
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Br}_{1,4}$	28	385
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$	13	385
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$	48	475

Os rendimentos quânticos calculados são bastante altos para os casos das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$. No caso do iodo, provavelmente, o resultado não foi tão bom devido ao comprimento de excitação escolhido, visto que surge uma nova espécie emissiva, na zona do vermelho.

Assim, estas sodalites demonstram ser boas candidatas para uso em LEDs e em concentradores solares, isto porque apresentam grandes desvios de Stokes, de 250 nm, altos rendimentos quânticos, de 48%, e uma grande gama de comprimentos de onda de excitação.

3.1.3. Difração de raios-X

Os espectros de difração de raios-X (XRD) foram traçados de forma a confirmar a síntese do zeólito sodalite e verificar se, durante a síntese, se formava nefelina ou outra estrutura. Recorrendo à base de dados RRUFF^[49], utilizou-se um difractograma da sodalite com a fórmula: $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ e ficheiro: R060355, este foi comparado com as sodalites sintetizadas. Os difractogramas das sodalites de cloro encontram-se na Figura 3.9 e as de bromo e iodo na Figura 6.3, em anexo, estes foram também comparados com os sinais presentes na literatura, de forma a perceber a estrutura em questão^[50].

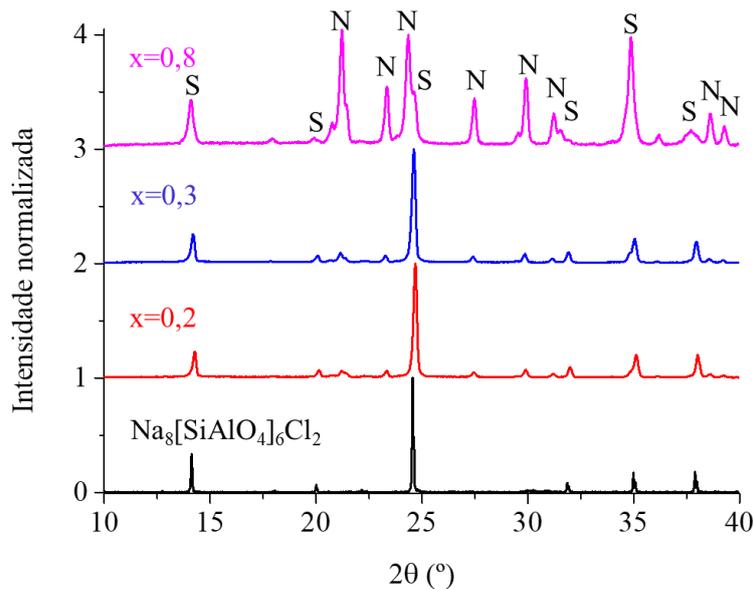


Figura 3.9 – Difratomogramas das sodalites de cloro - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Cl}_{2-2x}$, com $x = 0,2$; $0,3$ e $0,8$ e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os espectros foram normalizados para o pico de $2\theta \approx 24,56^\circ$. Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.

Através da análise dos difratogramas é possível concluir que existe um aumento da formação de nefelina com o aumento do teor de enxofre, sendo esta evidente quando $x = 0,8$. Esta relação já tinha sido descrita^[2] e vai de encontro aos resultados obtidos. A formação de nefelina, como já foi referido, é prejudicial pois esta não confina aniões e, portanto, não retém espécies emissivas.

O efeito da nefelina nas sodalites de bromo e de iodo ainda não foi estudado, contudo, segue o mesmo comportamento das sodalites anteriores, ou seja, a nefelina aumenta com o teor de enxofre do sistema.

Através destes espectros de difração de raios-X é possível retirar informação sobre as dimensões da célula unitária assim como o seu volume, utilizando a lei de Bragg^[51] (equação 3.3).

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (3.3)$$

sendo d a distancia entre os planos dos átomos, θ o ângulo entre o feixe incidente e o plano de difração, λ o comprimento de onda dos raios-X e n um número inteiro.

Para isso, é também necessário saber a geometria destes sistemas: a sodalite tem uma geometria cúbica e a nefelina hexagonal. Isto significa que a sodalite segue um sistema em que os parâmetros de malha da célula unitária são iguais: $a = b = c$ e os ângulos também: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[51]. No caso de estruturas hexagonais, um dos eixos e um dos ângulos da célula unitária é diferente, ou seja, $a = b \neq c$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ ^[51].

Para o cálculo das arestas da célula unitária em sistemas cúbicos utiliza-se a equação (3.4) e em sistemas hexagonais a equação (3.5)^[52].

$$\frac{4\sin^2(\theta)}{\lambda^2} = \frac{1}{a^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad (3.4)$$

$$\frac{4\sin^2(\theta)}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

onde θ corresponde ao ângulo entre o feixe incidente e o plano de difração, λ ao comprimento de onda da radiação dos raios-X, d à distância entre os planos dos átomos, a e c aos parâmetros de malha da célula unitária e h , k e l aos índices de Miller, que são números inteiros e que diferem consoante o pico de difração presente no espectro de XRD.

Para o cálculo do volume da célula unitária, utilizam-se as equações (3.6) e (3.7) para sistemas cúbicos e hexagonais, respetivamente^[51].

$$V = abc = a^3 \quad (3.6)$$

$$V = abc \sin(\theta) \quad (3.7)$$

Através dos espectros de difração de raios-X é possível resolver estas equações e calcular o volume das células unitárias de todas as amostras de sodalite. Como nos difratogramas aparecem picos relativos à nefelina, também é possível calcular os mesmos parâmetros para esta estrutura (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 – Cálculo dos parâmetros de malha da célula unitária e do seu volume para a estrutura da sodalite e da nefelina das amostras $Na_8[SiAlO_4]_6S_xX_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ e $X = Cl, Br$ e I . Os resultados foram obtidos através da análise dos difratogramas das várias amostras.

Amostra	Sodalite		Nefelina			
	Arestas $a = b = c$ (Å)	Volume (Å ³)	Arestas $a = b$ (Å)	Aresta c (Å)	Volume (Å ³)	
Cl	x = 0,2	8,79	679,5	9,92	8,34	751,0
	x = 0,3	8,83	688,7	9,94	8,31	743,5
	x = 0,8	8,90	704,3	9,91	8,28	749,7
Br	x = 0,2	8,84	690,3	9,91	8,29	750,4
	x = 0,3	8,86	695,3	9,92	8,29	748,3
	x = 0,8	8,91	707,5	9,91	8,28	749,7
I	x = 0,2	8,95	717,4	9,93	8,31	745,2
	x = 0,3	8,91	706,7	9,92	8,28	749,1
	x = 0,8	8,97	723,0	9,92	8,31	747,5

Para a sodalite, os resultados denotam que com o aumento da concentração de enxofre, quando $x = 0,8$, o volume da célula unitária aumenta. Esta tendência é mantida quando se fixa a concentração de enxofre e se aumenta o tamanho do halogéneo nas cavidades.

No caso da nefelina, os valores não seguem nenhuma tendência, nem com a concentração de enxofre, nem com o aumento do tamanho do halogéneo. Estes resultados fazem sentido, pois a nefelina não consegue aprisionar espécies aniónicas na sua estrutura e, assim, a presença ou ausência destes aniões no sistema não interfere com o tamanho da célula unitária da nefelina.

Todos estes resultados são semelhantes aos valores calculados tanto para as sodalites com os três halogéneos (sem enxofre)^[53] como para a nefelina (ficheiro R040025 da base de dados RRUFF^[49]).

Os parâmetros de malha da sodalite de selênio também foram estudados tendo por base o seu espectro de raios-X (Figura 3.10), deste modo calcularam-se para a estrutura da sodalite: $a = 8,80 \text{ \AA}$ e $V = 680,9 \text{ \AA}^3$ e da nefelina: $a = b = 9,93 \text{ \AA}$; $c = 8,31 \text{ \AA}$ e $V = 745,2 \text{ \AA}^3$.

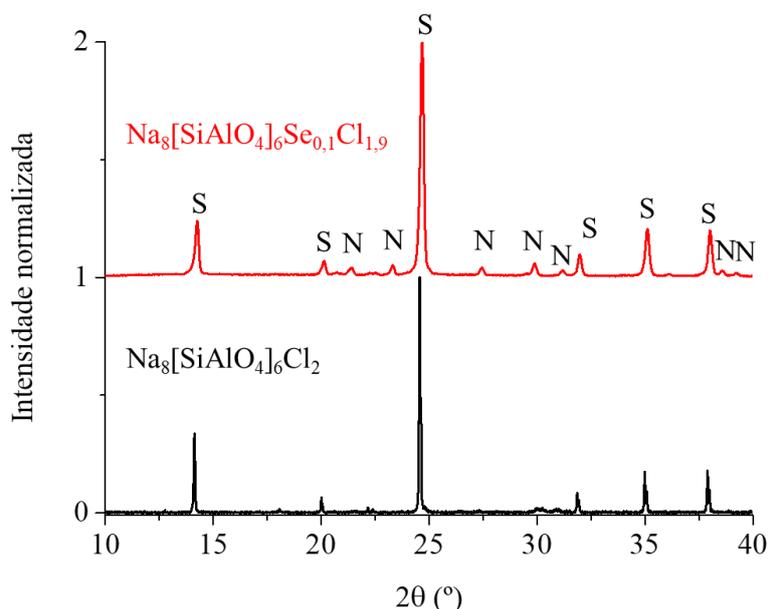


Figura 3.10 – Difractogramas da sodalite de selênio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os espectros foram normalizados para o pico de $2\theta \approx 24,56^\circ$. Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.

Os parâmetros calculados para a nefelina, estão compreendidos entre os valores anteriormente calculados para o enxofre, mostrando que o tipo de calcogênio também não condiciona a estrutura da nefelina.

3.1.4. Espectroscopia de Raman

Os espectros de Raman mostram as vibrações estruturais das sodalites de cloro, com $x = 0,3$ e $0,8$ (Figura 3.11), as frequências de vibração foram identificadas segundo o que consta na literatura^[54,55] e também se utilizou um ficheiro de Raman da sodalite: $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ da base de dados RRUFF^[49], com o ficheiro: X050146.

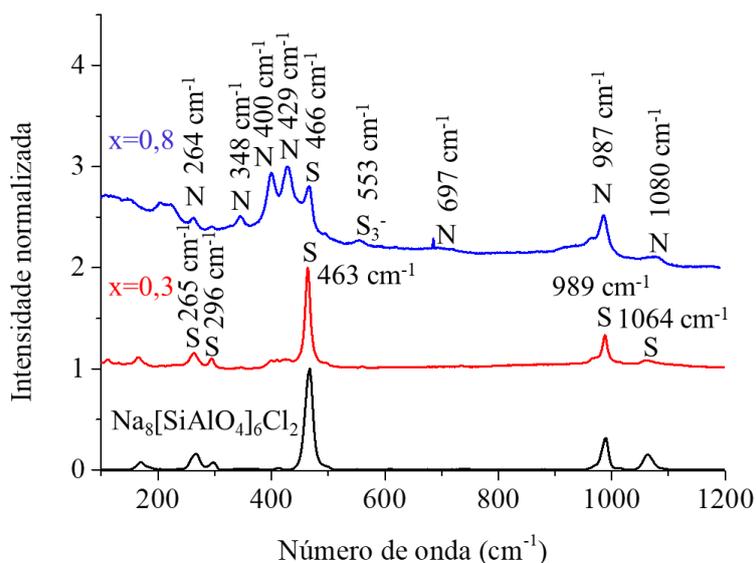


Figura 3.11 – Espectros de Raman das sodalites de cloro - $Na_8[SiAlO_4]_6S_xCl_{2-2x}$, com $x = 0,3$ e $0,8$ e da sodalite $Na_8[SiAlO_4]_6Cl_2$ (base de dados RRUFF). Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.

As vibrações presentes no espectro de Raman devem-se aos átomos constituintes da estrutura primária da sodalite, isto é, aos tetraedros de silício e alumínio. As bandas entre os 250 e os 300 cm^{-1} assim como a banda $\approx 460\text{ cm}^{-1}$, estão descritas como sendo derivadas da vibração de anel entre os átomos de silício, de alumínio e de oxigênio e as duas bandas que aparecem a maiores energias, estão descritas como sendo da responsabilidade da ligação O-Si^[2]. É ainda possível observar que no espectro com maior teor de enxofre, aos 553 cm^{-1} encontra-se a banda relativa à espécie $S_3^{-[56]}$.

Os espectros de Raman dos três halogêneos (Cl, Br e I) com $x = 0,3$ (Figura 3.12), demonstram que no bromo começa a haver a formação de nefelina e que no iodo a formação é evidente. Os picos aos 559 e 591 cm^{-1} , são atribuídos às espécies S_3^{-} e $S_2^{-[13]}$, respetivamente, estes foram encontrados nas sodalites, sendo mais evidentes na sodalite com iodo.

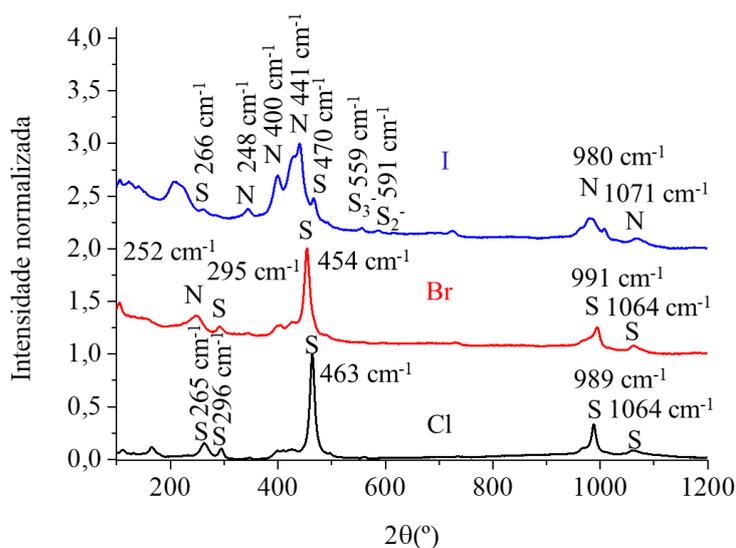


Figura 3.12 – Espectros de Raman das sodalites de cloro, bromo e iodo - $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}X_{1,4}$, com $X = Cl, Br$ e I . Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.

3.1.5. Fluorescência de raios-X

Através da técnica de XRF, é possível identificar os átomos constituintes das amostras sintetizadas. As amostras $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ mostram a presença de Si, Al, Cl e S ou Se, estes dois últimos dependendo da matriz (Figura 3.13), contudo, para além destes elementos, também foram detetados: K, Ca, Ti e Fe, sendo que, estes estão reportados como impurezas presentes no zeólito LTA^[15,57] (espectro de XRF do zeólito LTA-Na 4Å – Figura 6.4, em anexo). Nas sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Br}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ para além dos elementos já referidos anteriormente, exceto Cl e Se, foram detetados Br e I, respetivamente (Figura 6.5, em anexo).

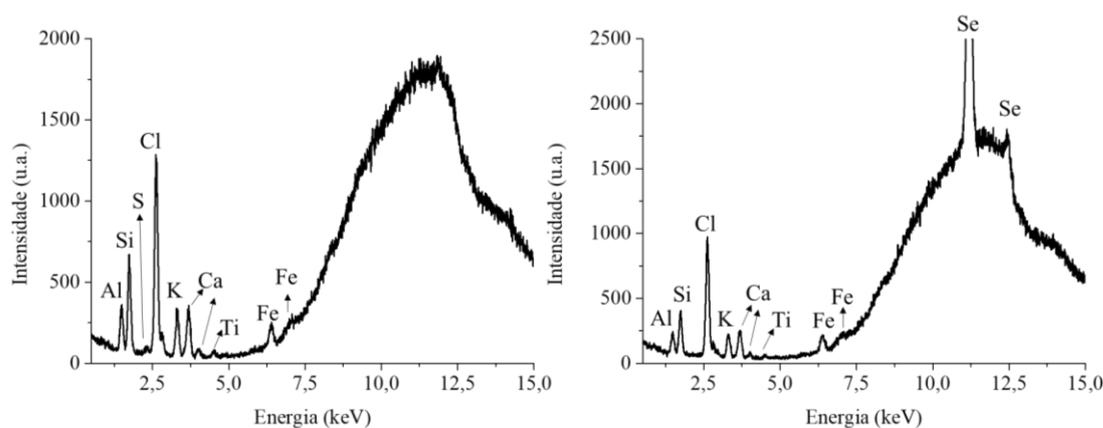


Figura 3.13 – Espectros de XRF das amostras $\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e de $\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita).

3.1.6. Espectroscopia de absorção de raios-X

Antes de analisar os espectros de absorção de raios-X de *K-edge* de enxofre das amostras de sodalite, foi necessário traçar espectros de padrões de enxofre (Figura 3.14). Os dados de XANES dos padrões, vão ajudar na identificação posterior dos estados de oxidação das espécies presentes nas sodalites sintetizadas.

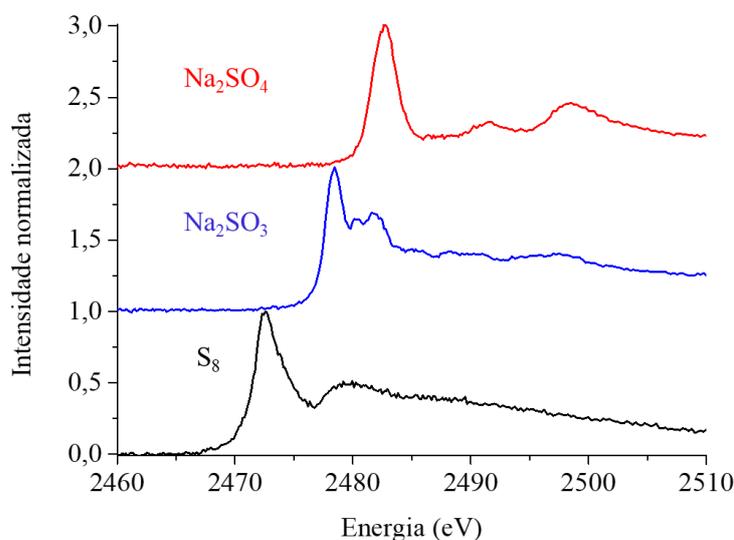


Figura 3.14 – Espectros de XANES de padrões de enxofre, obtidos dos 2460 aos 2510 eV.

Os máximos de energia dos espectros de XANES dos padrões estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Máximos de energia dos espectros de XANES de K-edge de enxofre dos padrões S_8 , Na_2SO_3 e Na_2SO_4 e consecutivos estados de oxidação dos átomos de enxofre.

Amostra	Energia (eV)	Estado de oxidação
S_8	2472,60	+6
Na_2SO_3	2478,45	+4
Na_2SO_4	2482,80	0

Estes valores estão de acordo com o esperado, pois quanto maior o estado de oxidação de um átomo, mais a nuvem eletrônica é atraída para o núcleo e, conseqüentemente, é necessário dar mais energia ao sistema para conseguir arrancar o elétron do núcleo.

Os espectros de XANES obtidos para as sodalites $Na_8[SiAlO_4]_6S_xCl_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$, mostram-se bastante complexos (Figura 3.15), pois existem várias espécies presentes nas amostras.

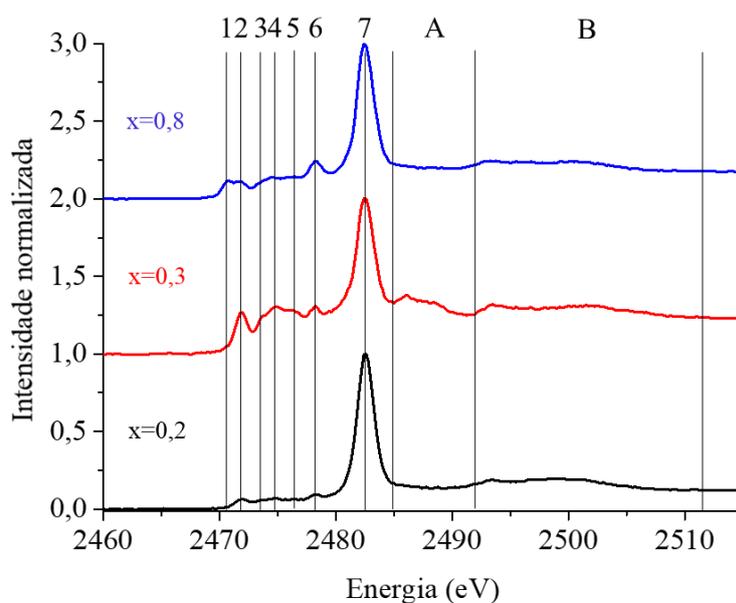


Figura 3.15 – Espectro de XANES das sodalites $Na_8[SiAlO_4]_6S_xCl_{2-2x}$ com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$, obtidos dos 2465 aos 2490 eV. O espectro foi normalizado para o pico nº7 (2482,4 eV).

As energias correspondentes aos números identificados nos espectros de XANES da Figura 3.15, tal como a presença ou ausência destes picos nas respectivas sodalites, encontram-se resumidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Energias dos picos presentes na Figura 3.15 e respetiva presença (✓) ou ausência (X) nas amostras de sodalite.

Número do pico	Energia (eV)	Amostra		
		x = 0,2	x = 0,3	x = 0,8
1	2470,8	X	X	✓
2	2471,8	✓	✓	✓
3	2473,4	✓	✓	✓
4	2474,9	✓	✓	✓
5	2476,6	✓	✓	✓
6	2478,2	✓	✓	✓
7	2482,5	✓	✓	✓
A	2485-2492	X	✓	X
B	2492-2511	✓	✓	✓

A grande diferença entre os três espetros é o aparecimento de uma nova banda, quando $x = 0,8$ aos 2470,8 eV (pico nº1).

A correspondência direta entre os valores obtidos pelos padrões e pelas sodalites não é possível, isto porque, para um mesmo estado de oxidação, a energia correspondente depende da matriz em análise^[58]. Por outro lado, o número de átomos de enxofre e a posição que estes ocupam na matriz são importantes, pois pode fazer com que uma mesma espécie apareça a várias energias (apresentando mais do que um pico), independentemente do número de oxidação^[46].

Existem já reportados espetros de XANES da *hackmanite* e da *lazurite* (mineral muito semelhante ao da *hackmanite*, já acima referido)^[46,58]. De acordo com o já reportado, o pico nº 2 do espetro de XANES de *K-edge* de enxofre da *hackmanite* encontra-se desviado 2,8 eV, para maiores energias, e os picos nº 3, 4 e 5 apresentam um desvio de 2,52 eV, também para maiores energias, quando comparados com os espetros da *lazurite*^[58]. No caso dos espetros da Figura 3.15, o pico nº 2 encontra-se desviado para maiores energias 3,8 eV e 1 eV, respetivamente para os espetros de XANES de *K-edge* de enxofre da *lazurite* e da *hackmanite*. Relativamente aos picos nº 3, 4 e 5, estes desviam-se para maiores energias 3,53 eV e 1 eV, respetivamente para os mesmos espetros de XANES.

Os raios-X de alta energia produzidos pelos sincrotrões podem provocar a formação de radicais, como já foi descrito para espécies do tipo dissulfeto (S_2) em cristais de proteínas^[59], isto confere uma maior complexidade à análise destes espetros de absorção de raios-X.

Tendo por base os valores reportados na literatura, o pico que aparece aos 2482,5 eV – pico nº 7 (comum em todos os espetros) pode ser atribuído ao sulfato^[58]. O pico nº 2 - 2471,9 eV está descrito como pertencente aos radicais S_3^- e/ou S_2^- ^[46]. Os picos nº 3, 4 e 5, situados entre os 2472,8 e os 2477,8 eV, são atribuídos a espécies de polissulfetos do tipo (S_n^{2-}) e aos respetivos radicais, mais especificamente o pico nº 3 à espécie S_2^{2-} , o pico nº 4 à espécie S_3^{2-} e o pico nº 5 à espécie S_4^{2-} ^[58].

O pico nº 1, aos 2470,8 eV, encontrado apenas na amostra com $x = 0,8$ ainda não está muito estudado, contudo, um estudo feito para perceber o comportamento do mineral de *hackmanite* com a irradiação de raios-X ao longo do tempo, demonstrou o aparecimento de uma banda nesta zona do espetro^[58]. Para além desta mudança espectral, este estudo mostrou que os picos nº 2 e 3 se mantêm inalterados ao longo do tempo, mas os picos nº4 e 5 perdem intensidade. Por outro lado, o pico nº 7 (do sulfato) aumenta de intensidade com o tempo de irradiação, demonstrando, assim, que algumas espécies reduzidas se vão oxidando ao longo da experiência.

A região A entre a zona dos 2485 e os 2492 eV é atribuída a fenômenos de dispersão múltipla, segundo este estudo, estas bandas diminuem conforme o tempo de contacto com os raios-X. A região B, encontrada em todas as amostras, dos 2492-2511 eV mantém-se inalterada com o efeito da radiação^[58]. O pico nº 6 não está atribuído a nenhuma espécie, contudo, este aparece na zona do padrão de Na₂SO₃ (Tabela 3.3) e o espectro de absorção com irradiação ao longo do tempo da *hackmanite* também sugere o aparecimento de uma banda nesta zona^[58]. Assim, e tendo em conta que algumas espécies são oxidadas ao longo da experiência, sugere-se que este pico seja atribuído à espécie sulfito (SO₃²⁻).

Em suma, estes resultados de absorção de raios-X apontam para a existência das espécies S₂²⁻, S₃²⁻ e S₄²⁻, SO₃²⁻ e SO₄²⁻.

3.2. Deposição das sodalites luminescentes em vidros “float”

3.2.1. Sem grisalha

Os vidros após a deposição das sodalites de enxofre (Na₈[SiAlO₄]₆S_{0,3}Cl_{1,4}) e selénio (Na₈[SiAlO₄]₆Se_{0,1}Cl_{1,9}) e posterior cozimento, mostram ser pouco opacos, assim, não se realizou a caracterização dos mesmos nem por refletância difusa nem por absorção. Deste modo, traçaram-se espectros de excitação dos vidros e das sodalites neles depositados e compararam-se os resultados. Por outro lado, os espectros de excitação dos pós das sodalites apresentam o máximo da banda na mesma posição que a banda de absorção obtida por refletância difusa para as sodalites. Estes vidros exibem também a mesma cor das sodalites, quando excitados com luz UV.

A integração da sodalite no vidro só é possível, pois as temperaturas de cozimento utilizadas são todas maiores do que a temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros “float”, ≈ 562 °C^[60] (gama dos 675-800 °C, para o enxofre e dos 650-750 °C para o selénio). Após o cozimento, a maioria dos vidros não incorporou a totalidade da sodalite depositada. Por outro lado, como se utilizaram temperaturas mais altas do que a T_g do vidro, ocorreu alguma deformação. A melhor temperatura e tempo de cozimento do vidro foi de 750 °C, durante 1h tanto para o enxofre (Figura 3.16) como para o selénio. A cor de luminescência deste último vidro não se vê após excitação com $\lambda_{exc} = 365$ nm, pois este não é o comprimento de excitação ideal para a espécie emissora, Se₂⁻, já que esta tem um máximo de excitação por volta dos 490 nm, aliado ao facto da sua luminescência já estar no infravermelho, fora do visível.

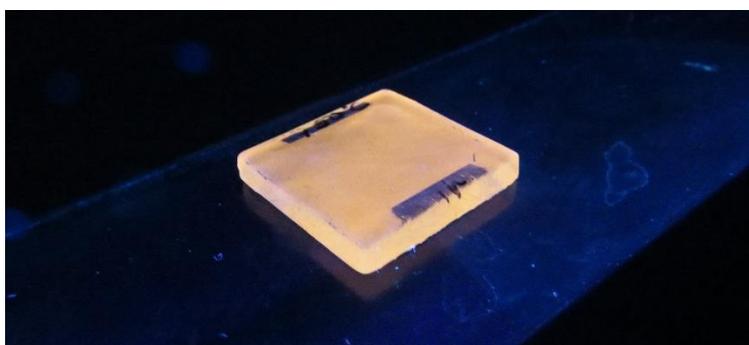


Figura 3.16 – Vidro de sodalite Na₈[SiAlO₄]₆S_{0,3}Cl_{1,4} cozido aos 750 °C, durante 1h, sob irradiação de luz UV com $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Estes vidros mostram as mesmas propriedades do que as sodalites em pó, já anteriormente caracterizadas (Figura 3.17). Os espectros de Raman também apresentam as mesmas vibrações das sodalites utilizadas na deposição (Figura 6.6, em anexo).

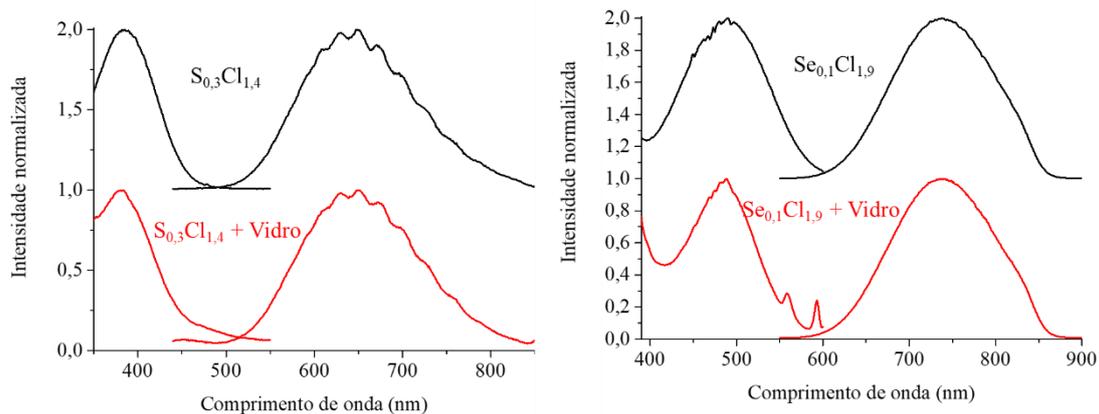


Figura 3.17 – Espectros de excitação e emissão dos vidros cozidos (750 °C, 1 h) e das respectivas sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita), para a sodalite de enxofre utilizou-se $\lambda_{exc} = 380 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 650 \text{ nm}$ e para a de selénio $\lambda_{exc} = 475 \text{ nm}$ e $\lambda_{em} = 735 \text{ nm}$.

Como não existe perda de luminescência, está demonstrado que as sodalites são compostos que aguentam temperaturas ainda mais altas do que os 450 °C, já reportados^[2], sendo que, estas são estáveis, pelo menos, até aos 800 e 750 °C, respetivamente para o enxofre e selénio.

O facto de estes vidros não serem totalmente transparentes, pode constituir uma desvantagem para a sua aplicação como LSC, pois o objetivo seria a sua utilização através da sua substituição direta por janelas, sendo, deste modo, a transparência uma propriedade importante, contudo, existem trabalhos arquitetónicos com janelas opacas, como o caso do Museu Arte, Arquitetura, Tecnologia (MAAT), em Lisboa. Pela Figura 3.16 é possível observar que existe emissão nas bordas dos vidros, requisito essencial para a sua utilização em LSC.

3.2.2. Com grisalha

Com o objetivo de diminuir a temperatura de cozimento e evitar a deformação do vidro misturou-se com a sodalite um fundente, neste caso uma grisalha comercial constituída por um vidro de $\text{SiO}_2\text{-PbO}$. A T_g do vidro “float” diminuiu na área da deposição o que permitiu fixar as sodalites utilizando temperaturas mais baixas. Comparando estas deposições com grisalha com as sem grisalha, existem diferenças significativas. Estas passam pelas propriedades óticas, a seguir analisadas, pela utilização de uma temperatura mais baixa para a fixação da sodalite, de menos 100 °C (proporcionada pela utilização de vidro de chumbo), pela total fixação da sodalite depositada e pelo facto da camada depositada ficar à superfície do vidro, contrariamente às anteriores, em que a sodalite penetra ao longo do substrato de vidro.

Os espectros de refletância difusa destes vidros mostram diferenças face às sodalites utilizadas nas deposições, estes estão apresentados na Figura 3.18 ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$) e na Figura 6.7, em anexo, ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$).

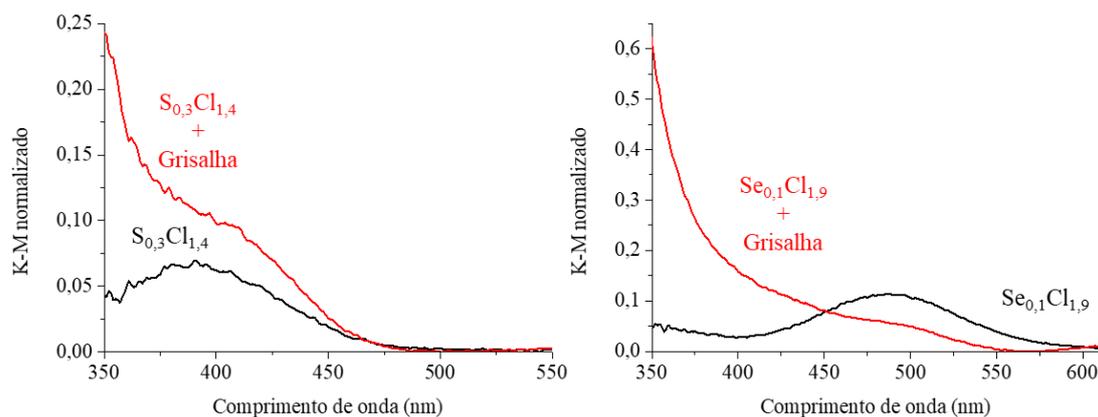


Figura 3.18 – Espectros de refletância difusa das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita) e dos vidros cozidos aos $650\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h , com as misturas das sodalites com a grisalha.

Os desvios encontrados entre os espectros de refletância difusa das sodalites e dos vidros da sodalite com grisalha encontram-se resumidos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Valores do máximo das bandas de absorção das sodalites e dos vidros cozidos ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h) com as misturas das sodalites com a grisalha, assim como o desvio encontrado.

Amostra	Sodalite (nm)	Sodalite + grisalha (nm)	Desvio (nm)
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	390	405	15
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$	355	405	50
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$	355	-	-
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$	490	490	0

Os resultados obtidos pela absorção mostram que é provável que a espécie que se forma nos vidros com sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ e grisalha seja a mesma, devido à formação da mesma banda de absorção. Os resultados do vidro com iodo mostram que a espécie presente na sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ desaparece quando se adiciona a grisalha, sendo que só é visível a absorção da espécie S_3^- , aos 595 nm . Relativamente ao selênio, observa-se a mesma banda da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$.

Relativamente ao estudo da emissão, é possível observar uma cor diferente antes e após o cozimento dos vidros aos $650\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 h , (Figura 3.19) para o caso da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$.

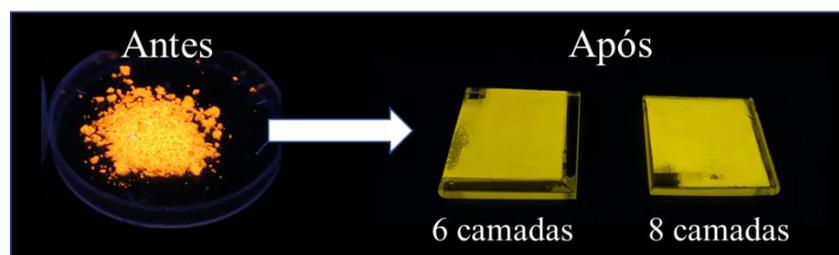


Figura 3.19 – Pó da deposição e respetivos vidros cozidos ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h), sob irradiação de luz UV com $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$.

Esta diferença é caracterizada por um desvio de 40 nm, para a zona do azul, no espectro de emissão, contudo, a grande diferença encontrada é a perda da estrutura vibrónica de espécie S_2^- (Figura 3.20).

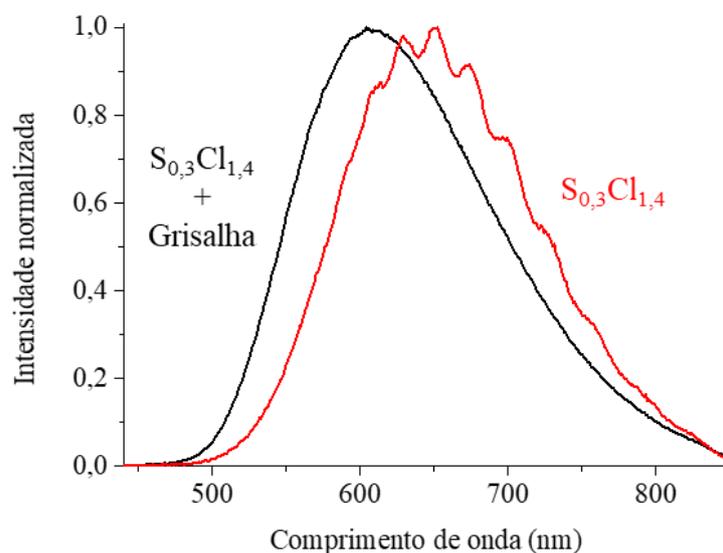


Figura 3.20 – Espectros de emissão da sodalite $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}Cl_{1,4}$ e do vidro cozido ($650\text{ }^\circ\text{C}$, $1h$) com a mistura da sodalite com a grisalha, utilizando $\lambda_{exc} = 380\text{ nm}$

As deposições das sodalites $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,8}Cl_{0,4}$, $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}I_{1,4}$ e $Na_8[SiAlO_4]_6Se_{0,1}Cl_{1,9}$ mostraram todas o mesmo tipo de comportamento, este é evidenciado pela Figura 3.21.

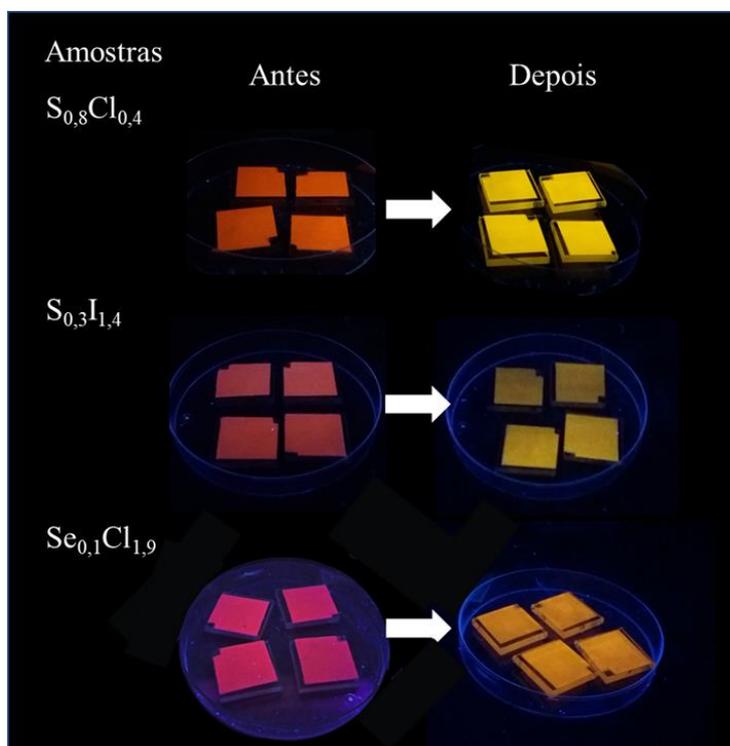


Figura 3.21 – Amostras dos 4 vidros (2 com 6 camadas e 2 com 8 camadas) sintetizados com as misturas das sodalites: $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,8}Cl_{0,4}$, $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}I_{1,4}$ e $Na_8[SiAlO_4]_6Se_{0,1}Cl_{1,9}$ com a grisalha, antes e após o cozimento dos vidros ($650\text{ }^\circ\text{C}$, $1h$), sob irradiação de luz UV com $\lambda_{exc} = 365\text{ nm}$,

Os espectros de emissão dos vidros anteriormente referidos de $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ e das respetivas sodalites encontram-se na Figura 6.8, em anexo. Na Figura 3.22 encontra-se a comparação entre os espectros normalizados de emissão da sodalite de selénio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ e do vidro com a mesma sodalite e grisalha, utilizando os comprimentos de excitação de 425 e 475 nm, onde é possível ver que ainda existe emissão da espécie Se_2^- , quando se excita diretamente esta espécie.

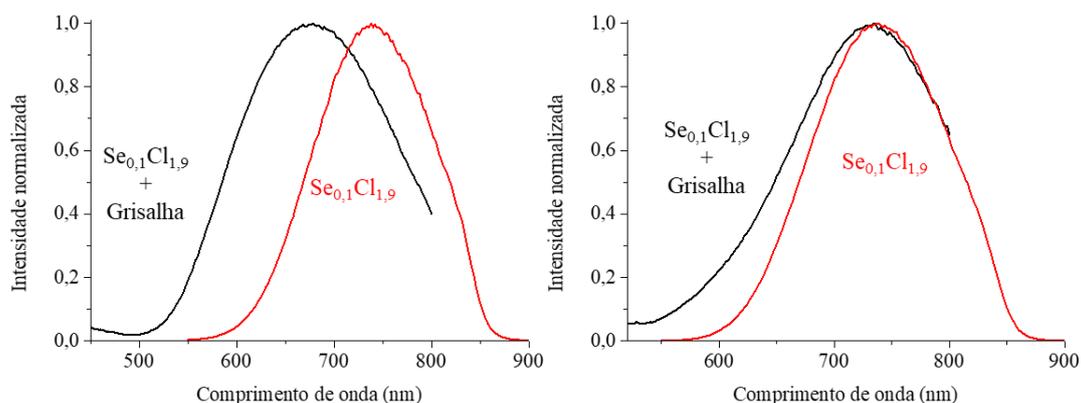


Figura 3.22 – Espectros de emissão da sodalite de selénio ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$) e do vidro cozido (650 °C, 1h) com a mistura da sodalite com a grisalha, utilizando $\lambda_{exc} = 425$ nm (esquerda) e $\lambda_{exc} = 475$ nm (direita).

A Tabela 3.6 resume o máximo das bandas de emissão dos pós das sodalites e dos vidros com sodalite e grisalha, assim como os respetivos desvios observados.

Tabela 3.6 – Valores do máximo de emissão das sodalites e dos vidros cozidos (650 °C, 1h) com as misturas das sodalites com a grisalha, assim como o desvio encontrado. Os valores foram calculados para $\lambda_{exc} = 380$ nm, exceto para o selénio em que se utilizou $\lambda_{exc} = 425$ nm.

Amostra	Máximo da banda de emissão (nm)		Desvio (nm)
	Sodalite	Sodalite + grisalha	
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	650	610	40
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$	770	620	150
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$	770	650	120
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$	740	680	60

Os resultados mostram que existe uma interação entre todas as espécies emissoras presentes nas várias amostras (S_2^- , Se_2^- e S_3^{2-} ou S_4^{2-}), provocando sempre desvios para a zona do azul. No caso das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$, apesar da espécie emissora da sodalite não ser a mesma (S_2^- , S_3^{2-} ou S_4^{2-}), a banda de emissão resultante da interação com o fundente de 5 SiO_2 - 4 PbO aparece praticamente no mesmo local, podendo isto indicar que se forma o mesmo tipo de agregado nos dois sistemas.

Por outro lado, estes resultados apontam para que a formação dos agregados com o enxofre e o selénio apareçam em sítios diferentes do espectro, sendo possível que estes não tenham a mesma natureza. Esta hipótese, depreende-se do facto do perfil de excitação-emissão 2D do vidro de selénio (Figura 3.23) mostrar emissão da espécie Se_2^- , ou seja, esta espécie não se encontra totalmente ligada ao fundente. Em suma, observa-se que na sodalite com menor concentração de enxofre ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$), a espécie emissora S_2^- , desaparece do espectro

(Figura 3.23), contudo, no selênio, em que a concentração do calcogênio é menor, este não interage completamente com a sodalite. A não reação da espécie Se_2^- sugere que os agregados formados vão depender do tamanho do calcogênio utilizado. Todavia, para compreender melhor este fenômeno, teria de se fazer pelo menos mais uma experiência, nas mesmas condições desta, mas utilizando uma sodalite com maior concentração de selênio e observar se ainda existe emissão de Se_2^- .

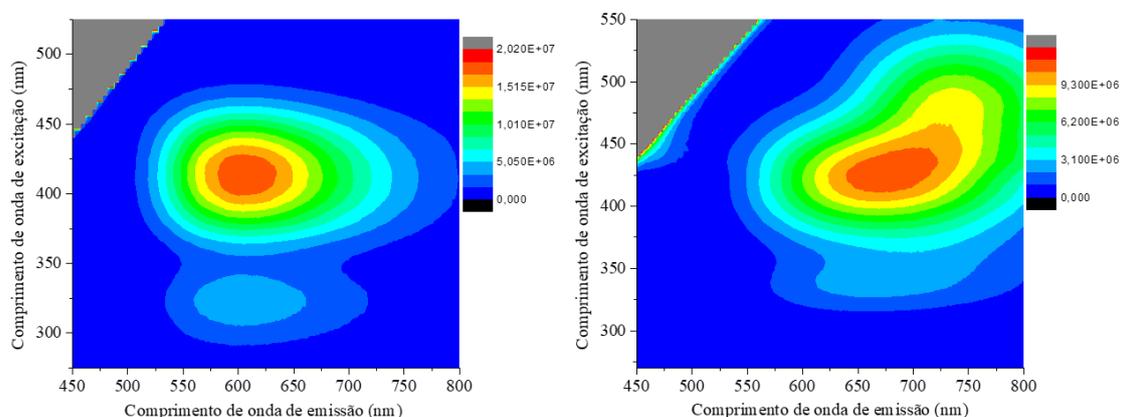


Figura 3.23 – Perfis de excitação-emissão 2D dos vidros com as misturas das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ (esquerda) e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (direita) com a grisalha, após o cozimento dos mesmos a 650°C , durante 1h.

No caso da sodalite com iodo ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$), existem duas emissões de espécies diferentes (como observado no perfil de excitação-emissão 2D – Figura 6.9, em anexo), uma por volta dos 650 nm, quando $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm e a outra aos 460 nm, quando $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm, esta última poderá resultar de uma outra interação entre a sodalite e o fundente, visto que as emissões das outras sodalites aparecem por volta dos 600 nm.

Os rendimentos quânticos destes vidros foram todos calculados, utilizando os comprimentos de excitação mais apropriados para cada amostra, estes valores estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Rendimentos quânticos dos vidros luminescentes e respectivos comprimentos de onda de excitação utilizados para os respectivos cálculos.

Amostra	Rendimento quântico (%)	λ_{exc} (nm)
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	58	450
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$	23	450
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$	2	420
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$	40	425

Os vidros com as sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$ e grisalha apresentam uma gama de comprimentos de onda de excitação de cerca de 200 nm (285 aos 490 nm) – Figura 3.23 e Figura 6.9. No caso do iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$, devido ao aparecimento de uma outra espécie quando $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm, a gama de excitação é certamente maior do que os 200 nm (275 aos 475 nm), contudo, não se tem a certeza da gama, pois o perfil de excitação-emissão 2D foi traçado a partir dos 275 nm (Figura 6.9). Finalmente, o selênio - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$, que por ainda apresentar emissão da espécie Se_2^- , é o que tem uma maior gama de excitação, pelo menos de 240 nm (310 aos 550 nm), sendo que, no perfil de excitação-emissão 2D, ainda existe bastante intensidade quando $\lambda_{\text{exc}} = 550$ nm (Figura 3.23).

Com base nos espectros de refletância difusa e de emissão calcularam-se os desvios de Stokes destas novas espécies, estes encontram-se apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Máximo das bandas de absorção e de emissão das novas espécies encontradas nos vidros com sodalite e grisalha.

Amostra	Absorção (nm)	Emissão (nm)	Desvio de Stokes (nm)
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$	405	610	205
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$	405	620	215
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$	-	460	-
	-	650	-
$\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$	-	680	-

Através da experiência anterior, em que se usou apenas sodalite na deposição, sabe-se que a perda da estrutura vibrónica da espécie S_2^- e o desvio de emissão para a zona do azul em todas as amostras, não se deve nem às altas temperaturas utilizadas nem à interação com o vidro. É então possível concluir que esta mudança se deve a alguma interação entre a grisalha e as sodalites, para tentar entender um pouco melhor esta interação, foi necessário recorrer a outras técnicas. Por análise de XRF da grisalha, encontraram-se os elementos: Pb, Sn, Al e Si, Cd (Figura 6.10, em anexo). Relativamente aos espectros de Raman traçados, estes não revelaram nenhuma vibração nova nem para a sodalite com baixo teor de enxofre ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$) nem para a com maior teor ($\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$), os espectros resultantes do vidro são uma conjugação entre os sinais da sodalite e os da grisalha (Figura 6.11, em anexo).

Devido ao fundente utilizado ser comercial, este apresenta muitos elementos na sua composição. Assim, é necessário fazer novos testes utilizando fundentes com composição conhecida, de forma a confirmar qual o elemento que interage com as sodalites. Contudo, na literatura um estudo sobre a permuta iónica entre o chumbo (Pb^{2+}) e o zeólito LTA, mostra que é possível a incorporação deste elemento na matriz de zeólitos. Segundo o mesmo, estes zeólitos apresentam propriedades interessantes, tais como rendimentos quânticos na ordem dos 69% e um máximo de emissão aos 391 nm^[6].

Em termos de aplicabilidade, apesar destes vidros terem a camada depositada apenas à superfície do vidro (contrariamente ao que acontece nos vidros que não utilizam grisalha), isto não consiste num impedimento para o seu uso em concentradores solares luminescentes, pois ainda é possível guiar a luz até às bordas dos vidros. Por outro lado, ambos os vidros podem vir a ser utilizados tanto em LEDs azuis com em LEDs ultravioleta, o vidro de iodo, devido à gama de excitação, será o mais indicado para a utilização em LEDs UV, apesar do baixo rendimento quântico apresentado (2%). Este foi medido para a espécie menos intensa, quando $\lambda_{\text{exc}} = 400$ nm e para ter uma melhor noção da sua possível aplicação, seria necessário calcular, também, na zona da espécie mais intensa. Os resultados obtidos para o selénio demonstram que a presença da espécie que não interagiu com a grisalha (Se_2^-) aumenta a gama de excitação, sendo isto bastante relevante para este tipo de aplicação.

3.3. Incorporação de prata nos zeólitos sodalite

À semelhança do estudo de permuta iônica entre o zeólito LTA e o chumbo (Pb^{2+}), outros trabalhos têm sido desenvolvidos para a prata (Ag^+), sendo que se obtiveram rendimentos quânticos na ordem dos 97% e luminescência branca, resultados bastante promissores que, por exemplo, podem competir com os *phosphors* utilizados atualmente^[1,4]. Deste modo, desenvolveu-se um método de síntese com uma sonda de ultrassons com o objetivo de conseguir a incorporação da prata na estrutura dos zeólitos sodalite.

A otimização da síntese resultou nas amostras A e B, sendo que a amostra A resulta da montagem e procedimento A e a amostra B da montagem e procedimento B, estas apresentam luminescência branca, após excitação aos 365 nm (Figura 3.24).

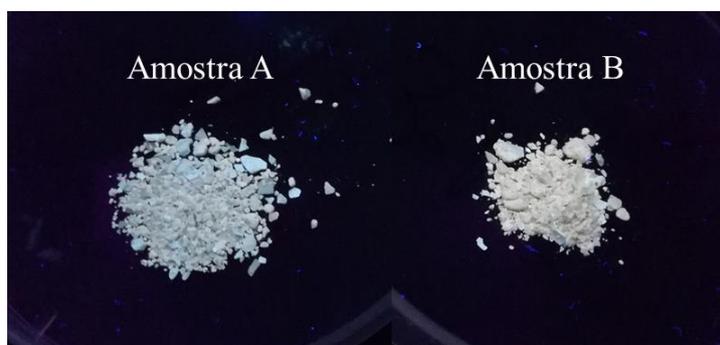


Figura 3.24 – Amostras resultantes da reação entre a sodalite $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}Cl_{1,4}$ e a prata, sob irradiação luz UV com $\lambda_{exc} = 365$ nm.

Para o caso da amostra A, esta apresenta uma banda de absorção aos 340 nm e emissão ao longo de todo o espectro visível, com bandas aos 460 e aos 590 nm, quando excitada aos 340 nm (Figura 3.25).

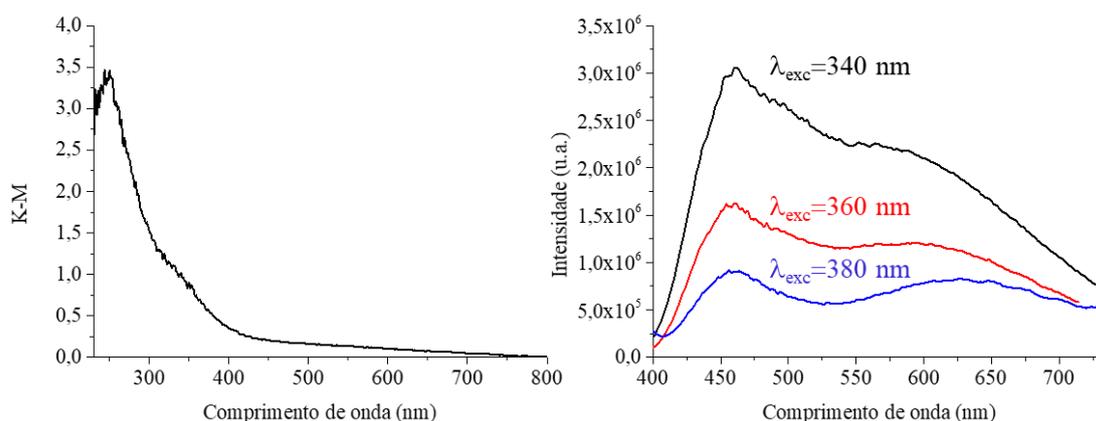


Figura 3.25 – Espectro de absorção (esquerda) e de emissão a vários comprimentos de excitação (direita) da reação entre a sodalite $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}Cl_{1,4}$ e a prata da amostra A.

O espectro de emissão mostra que existem bandas vibrônicas na zona dos 640 nm, significando isto que a espécie S_2^- ainda existe, contudo, a intensidade é mais baixa quando comparada à banda que surgiu aos 460 nm. A diferença de cores das amostras da Figura 3.24, deve-se à diferente proporção entre estas duas espécies emissoras, no caso da amostra B, existe

maior intensidade de S_2^- do que na outra amostra. Nos espectros de absorção destas amostras não é possível observar a banda do S_2^- , aos 390 nm.

Sendo que a intensidade destas duas bandas emissoras aparenta estar relacionada, prevê-se que exista uma interação Ag-S e que este aglomerado seja o responsável pela emissão aos 460 nm, todavia não se sabe qual a proporção entre estas duas espécies. Esta nova banda apresenta um desvio de Stokes de 120 nm e a amostra pode ser excitada dos 280 aos 390 nm, como se pode comprovar pelo perfil de excitação-emissão 2D da amostra A, encontrada na Figura 6.12, em anexo.

Através da análise do espectro de XRF é possível afirmar que existe enxofre e prata, assim como os restantes elementos do zeólito sodalite (Figura 6.13, em anexo). Confirma-se, desta maneira, que estes átomos estão presentes na estrutura da sodalite de prata e enxofre.

Através da literatura, sabe-se que é possível a introdução de espécies de prata nas gaiolas de sodalite dos zeólitos do tipo LTA. A permuta entre os catiões dos zeólitos não luminescentes (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , etc) e a prata levaram à obtenção de luminescência branca, sendo as espécies emissoras Ag_3^{n+} e Ag_6^{n+} , com emissão aos 550 e 690 nm, respetivamente^[1,61]. Contudo o rendimento quântico máximo obtido para a amostra de LTA-Na foi 12%^[1]. Com estes valores das bandas de emissão, é possível afirmar que as espécies Ag_3^{n+} e Ag_6^{n+} não estão presentes nas amostras resultantes da permuta catiónica entre a sodalite e a prata.

Outros estudos realizados com enxofre e prata, mostram que se formam aglomerados luminescentes do tipo Ag_2S e Ag_4S_2 em zeólitos LTA. Segundo este estudo, os primeiros aglomerados são favorecidos quando são utilizadas baixas concentrações de prata e os segundos favorecidos pelas altas concentrações de prata^[62]. Para o caso do LTA-Na, estas espécies Ag_2S e Ag_4S_2 têm emissão aos 480 e 620 nm, respetivamente^[62,63]. Relativamente ao espectro de absorção este mostra bandas na zona dos 340 nm e nos 460, respetivamente^[62]. Os resultados obtidos para as amostras A e B são bastante parecidos aos da espécie Ag_2S , contudo, não suportam a teoria de que existe uma interação entre a prata e a espécie S_2^- , pois a espécie que interage com a prata é S^{2-} . A espécie S^{2-} é não luminescente e já foi encontrada em gaiolas de sodalite^[64], sendo possível que esta se forme durante a síntese em estado sólido. Para que esta teoria se comprove, os aglomerados do tipo Ag_2S têm de ter uma emissão muito intensa, de forma a competir com a intensidade da espécie S_2^- , visto que a emissão destes dois aglomerados tem uma intensidade praticamente igual (Figura 3.25).

Estes compostos luminescentes têm grande potencial para serem aplicados como *phosphors* em LEDs, principalmente do tipo UV, devido à gama de comprimentos de onda de excitação (com máximo aos 340 nm), mas sobretudo porque apresentam cor branca, deste modo, não seria necessário a conjugação de uma outra espécie para obter luz branca. Fazendo algumas mudanças na síntese, é ainda possível escolher o tom de branco desejado, ou seja, a temperatura da cor. Como se pode observar pela Figura 3.24 sintetizou-se um branco frio (azulado) à esquerda e um branco mais quente à direita.

Como já foi referido anteriormente, as interações sodalite – fundente e sodalite – prata originam cores de emissão diferentes das sodalites de origem. Recorrendo às coordenadas de cor de todas estas amostras (Figura 3.26), isto torna-se ainda mais evidente.

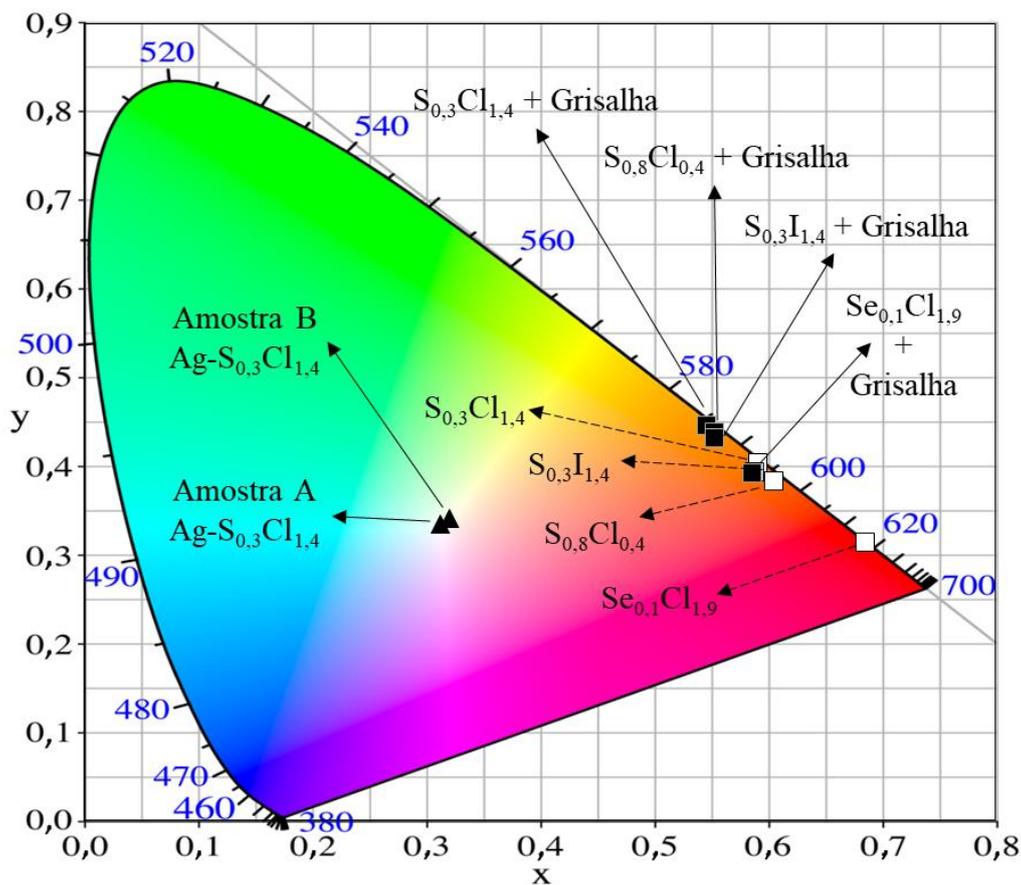


Figura 3.26 – Coordenadas de cor das sodalites $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,8}\text{Cl}_{0,4}$, $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{I}_{1,4}$ e $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$ (\square), dos vidros cozidos (650°C , 1h) com as misturas das sodalites com a grisalha (\blacksquare) e das amostras A e B (\blacktriangle), resultantes da incorporação da prata na sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$.

As amostras que apresentam uma maior diferença de cor são as amostras A e B, resultantes da incorporação com a prata, isto quando comparadas com a sodalite de origem $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$. De seguida, podem observar-se dois grupos distintos, os das sodalites e os dos vidros com sodalite e grisalha. O primeiro grupo encontra-se deslocado para o vermelho, enquanto que o das grisalhas se encontra na zona do laranja. Esta tendência já se tinha discutido, visto que, com a aplicação do fundente os espectros deslocam a sua emissão para a zona do azul. As sodalites com enxofre apresentam, em ambos os grupos, praticamente as mesmas coordenadas de cor. Relativamente à sodalite de selénio $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Se}_{0,1}\text{Cl}_{1,9}$, as coordenadas desta destacam-se sempre das restantes sodalites, deslocando-se para a zona do vermelho, isto deve-se à utilização de outro calcogénio. Como já foi referido, quanto mais pesado for o calcogénio incorporado na estrutura da sodalite, maior o desvio da emissão para a zona do infravermelho.

4. Conclusões e perspectivas futuras

A síntese em estado sólido utilizada nestes compostos luminescentes demonstrou que são criadas várias espécies de enxofre, facto comprovado através da análise por absorção de raios-X. Seria interessante desenvolver uma síntese que utilize um reagente de enxofre com um estado de oxidação mais parecido com o que se pretende obter, por exemplo substituir o sulfato de sódio por sulfito de sódio.

O estudo da concentração de enxofre nas cavidades da sodalite demonstrou que se forma uma nova espécie luminescente, provavelmente polissulfetos do tipo S_3^{2-} ou S_4^{2-} , substituindo a espécie S_2^- que aparece a menores concentrações de enxofre. Esta nova espécie apresenta um desvio de Stokes na ordem dos 415 nm, bastante maior do que o desvio de 260 nm encontrado na espécie S_2^- . As sodalites com bromo têm o mesmo comportamento das sodalites com cloro, mas no caso das sodalites com iodo, a nova espécie emissiva está presente em todas as amostras, independentemente da concentração de enxofre utilizada.

Para além dos efeitos provocados na emissão, com o aumento do teor de enxofre, também existe a formação de nefelina, uma nova estrutura que surge em detrimento da sodalite e que não consegue encapsular aniões. Estes estudos ainda não foram efetuados para o caso do selénio, sendo que se a tendência encontrada no enxofre se repetir, a emissão da nova espécie emissiva irá cair na zona do infravermelho.

A deposição das sodalites de enxofre e selénio em vidro “float” demonstram que, após o seu cozimento aos 800 °C e aos 750 °C, respetivamente, mantêm a luminescência, sem que ocorram alterações óticas. A temperatura e tempo ótimos encontrados para estas deposições foi de 750 °C, durante 1h. Como é necessária a utilização de altas temperaturas para que a sodalite penetre no vidro, pode ocorrer alguma deformação. Com a adição de um fundente (vidro silicatado com chumbo) foi possível baixar 100 °C a temperatura de incorporação da sodalite no vidro e eliminar os problemas de deformação. Para além da temperatura utilizada, o pigmento depositado sofreu alterações óticas, com desvios da emissão para a zona do azul, e rendimentos quânticos de 58%, após o seu cozimento a 650 °C, durante 1 hora. Como se utilizou um fundente comercial vários elementos podem interagir com as sodalites, sendo possível que seja o chumbo, pois este já foi encontrado inserido em zeólitos. Possivelmente originam-se agregados entre o calcogénio e a espécie Pb^{2+} . Posteriormente, será necessário fazer novos estudos utilizando fundentes com composição conhecida.

Devido aos altos rendimentos quânticos e à luminescência branca reportados para zeólitos com prata, desenvolveu-se um método de síntese, utilizando uma sonda de ultrassons, que visa a incorporação da prata (presumivelmente Ag^+) na estrutura dos zeólitos sodalite luminescentes. Através desta nova metodologia, obtiveram-se pós com luminescência branca, contudo os rendimentos quânticos das amostras ainda não são conhecidos. As amostras sintetizadas têm diferentes tonalidades, uma é mais quente e a outra mais fria, ou seja, esta síntese permite a manipulação dos tons de branco. Os estudos com prata estão ainda numa fase inicial, existindo ainda muito para desenvolver. Será relevante utilizar este mesmo método de síntese noutras sodalites. Outro teste a realizar poderá passar por otimizar a quantidade de prata que se usa durante a síntese, fazendo uma variação da sua concentração em relação à sodalite.

Por último, todos os zeólitos sodalite sintetizados mostraram ser bastante promissores para serem utilizados na substituição dos *phosphors* de LEDs comerciais. Devido à sua alta estabilidade térmica, os vidros resultantes das deposições sem ou com fundente, podem também ser utilizados em concentradores solares luminescentes.

5. Bibliografia

- 1 E. Coutino-Gonzalez, M. Roeffaers, B. Dieu, G. De Cremer, S. Leyre, P. Hanselaer, W. Fyen, B. Sels and J. Hofkens, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 6998–7004.
- 2 A. Ruivo, E. Coutiño-Gonzalez, M. Santos, W. Baekelant, E. Fron, M. Roeffaers, F. Pina, J. Hofkens and C. Laia, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 14761–14770.
- 3 J. M. Carvalho, I. Norrbo, R. A. Ando, H. F. Brito, M. C. A. Fantini and M. Lastusaari, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 7326–7329.
- 4 E. Coutiño-Gonzalez, W. Baekelant, J. A. Steele, C. W. Kim, M. B. J. Roeffaers and J. Hofkens, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 2353–2361.
- 5 O. Fenwick, E. Coutiño-Gonzalez, D. Grandjean, W. Baekelant, F. Richard, S. Bonacchi, D. De Vos, P. Lievens, M. Roeffaers, J. Hofkens and P. Samorì, *Nat. Mater.*, 2016, **15**, 1017–1022.
- 6 W. Baekelant, S. Aghakhani, E. Coutino-Gonzalez, D. Grandjean, K. Kennes, D. Jonckheere, E. Fron, F. D’Acapito, A. Longo, P. Lievens, M. Roeffaers and J. Hofkens, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 13953–13961.
- 7 D. Reinen and G.-G. Lindner, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 75–84.
- 8 H. Jang, Y. Won and D. Jeon, *Appl Phys B*, 2009, **95**, 715–720.
- 9 European Commission, Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52017DC0490&from=EN>, (accessed 13 September 2017).
- 10 B. Valeur and M. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, John Wiley & Sons, 2nd edn., 2012.
- 11 S. Fery-Forgues and D. Lavabre, *J. Chem. Educ.*, 1999, **76**, 1260–1264.
- 12 E. Williams, A. Simmonds, J. Armstrong and M. Weller, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 10883–10887.
- 13 T. Zahoransky, H. Friis and M. Marks, *Phys. Chem. Miner.*, 2016, **43**, 459–480.
- 14 G. Johnson, P. Mead and M. Weller, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, **38**, 445–460.
- 15 I. Norrbo, P. Gluchowski, P. Paturi, J. Sinkkonen and M. Lastusaari, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 7717–7724.
- 16 H. Tounsi, S. Mseddi and S. Djemel, *Phys. Procedia*, 2009, **2**, 1065–1074.
- 17 L. Ding, H. Yang, P. Rahimi, O. Omotoso, W. Friesen, C. Fairbridge, Y. Shi and S. Ng, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **130**, 303–308.
- 18 T. Warner and H. Andersen, *Phys. Chem. Miner.*, 2012, **39**, 163–168.
- 19 R. Barrer, J. Cole and H. Sticher, *J. Chem. Soc. A*, 1968, **67**, 2475–2485.
- 20 I. F. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 1974, **121**, 815–820.
- 21 S. K. Masoudian, S. Sadighi and A. Abbasi, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 2013, **8**, 54–60.
- 22 I. Norrbo, I. Hyppänen and M. Lastusaari, *J. Lumin.*, 2017, **191**, 28–34.
- 23 R. Peterson, *Can. Mineral.*, 1983, **21**, 549–552.
- 24 S. Aierken, I. Kusachi, S. Kobayashi, K. Atobe and N. Yamashita, *Phys. Chem. Miner.*, 2008, **35**, 137–145.
- 25 I. Norrbo, P. Gluchowski, I. Hyppänen, T. Laihinen, P. Laukkanen, J. Mäkelä, F. Mamedov, H. Santos, J. Sinkkonen, M. Tuomisto, A. Viinikanoja and M. Lastusaari, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 11592–11602.
- 26 H. Schlaich, G.-G. Lindner, J. Feldmann, E. Göbel and D. Reinen, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 2740–2746.
- 27 A. Curutchet and T. Le Bahers, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 414–423.
- 28 D. Ballentyne and K. Bye, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 1970, **3**, 1438–1443.
- 29 C. Heinemann, W. Koch, G.-G. Lindner and D. Reinen, *Phys. Rev. A*, 1995, **52**, 1024–1038.

- 30 C. Heinemann, W. Koch, G.-G. Lindner, D. Reinen and P.-O. Widmark, *Phys. Rev. A*, 1996, **54**, 1979–1993.
- 31 C. Heinemann and W. Koch, *Mol. Phys.*, 1997, **92**, 463–470.
- 32 G.-G. Lindner, K. Witke, H. Schlaich and D. Reinen, *Inorganica Chim.*, 1996, **252**, 39–45.
- 33 E. Climent-Pascual, J. Romero De Paz, J. Rodríguez-Carvajal, E. Suard and R. Sáez-Puche, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 6526–6533.
- 34 S. Nakamura, *Rev. Mod. Phys.*, 2015, **87**, 335–349.
- 35 S. Pimputkar, J. Speck, S. Denbaars and S. Nakamura, *Nat. Photonics*, 2009, **3**, 180–182.
- 36 H. Yersin, A. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck and T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 2622–2652.
- 37 X. Rong-jun and N. Hirosaki, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **8**, 588–600.
- 38 C. Erickson, L. Bradshaw, S. Mcdowall, J. Gilbertson, D. Gamelin and D. Patrick, *ACS Nano*, 2014, **8**, 3461–3467.
- 39 W. Sark, K. Barnham, L. Slooff, A. Chatten, A. Büchtemann, A. Meyer, S. McCormack, R. Koole, D. Farrell, R. Bose, E. Bende, A. Burgers, T. Budel, J. Quilitz, M. Kennedy, T. Meyer, C. Donegá, A. Meijerink and D. Vanmaekelbergh, 2008, **16**, 21773–21792.
- 40 P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller and F. Armstrong, *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*, Oxford, 5th edn., 2010.
- 41 M. Baker, M. Mara, J. Yan, K. Hodgson, B. Hedman and E. Solomon, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **345**, 182–208.
- 42 H. G. Hecht, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, 1976, **80**, 567–583.
- 43 F. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1998.
- 44 C. Barchasz, Fl. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux and F. Alloin, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 3973–3980.
- 45 W. Giggenbach, 1972, **11**, 1201–1207.
- 46 A. Gambardella, C. Patterson, S. Webb and M. Walton, *Microchem. J.*, 2016, **125**, 299–307.
- 47 H. Berke, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 15–30.
- 48 A. Sidike, A. Sawuti, X. Wang, H. Zhu, S. Kobayashi, I. Kusachi and N. Yamashita, *Phys. Chem. Miner.*, 2007, **34**, 477–484.
- 49 RRUFF database, <http://rruff.info/>, (accessed 5 October 2018).
- 50 M. J. Lambregts and S. M. Frank, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**, 2255–2261.
- 51 W. Clegg, *Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, 1998.
- 52 Y. Waseda, E. Matsubara and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems*, Springer, 2011.
- 53 E. Vance, D. Agrawal and J. Pepin, *Phys. Status Solidi*, 1981, **89**, K189–K193.
- 54 D. W. Matson, S. K. Sharma and J. A. Philpotts, *Am. Mineral.*, 1986, **71**, 694–704.
- 55 J. A. Creighton, H. W. Deckman and J. M. Newsam, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 448–459.
- 56 S. Loera, I. Ibarra, H. Laguna, E. Lima, P. Bosch, V. Lara and E. Haro-Poniatowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 9195–9200.
- 57 I. Norrbo, J. Carvalho, P. Laukkanen, J. Mäkelä, F. Mamedov, M. Peurla, H. Helminen, S. Pihlasalo, H. Härmä, J. Sinkkonen and M. Lastusaari, *Adv. Funct. Mater.*, 2017, **27**, 1606547.
- 58 J. Goettlicher, A. Kotelnikov, N. Suk, A. Kovalski, T. Vitova and R. Steininger, 2013, **228**, 157–171.
- 59 M. Weik, J. Berges, M. Raves, P. Gros, S. McSweeney, I. Silman, S. Joel, C. Houée-Levin and R. Ravelli, *J. Synchrotron Rad.*, 2002, **9**, 342–346.
- 60 S. Takeda, R. Akiyama and H. Hosono, *J. Non. Cryst. Solids*, 2001, **281**, 1–5.
- 61 G. De Cremer, E. Coutiño-Gonzalez, M. Roeffaers, B. Moens, J. Ollevier, M. Van Der Auweraer, R. Schoonheydt, P. Jacobs, F. De Schryver, J. Hofkens, D. De Vos, B. Sels and T. Vosch, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3049–3056.
- 62 C. Leiggener, D. Bruhwiler and G. Calzaferri, *J. Mater. Chem.*, 2003, 1969–1977.
- 63 C. Leiggener and G. Calzaferri, *Chem. Eur. J.*, 2005, 7191–7198.

64 N. Gobeltz-Hautecoeur, A. Demortier, B. Lede, J. Lelieur and C. Duhayon, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2848–2854.

6. Anexos

6.1. Sodalites luminescentes

6.1.1. Espectroscopia de refletância difusa

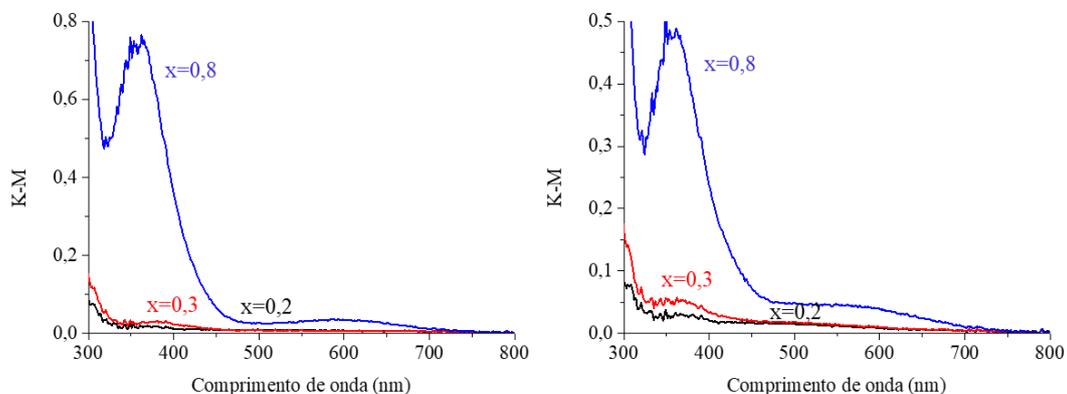


Figura 6.1 – Espectros de refletância difusa das sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$, com $x = 0,2$; $0,3$ e $0,8$ (esquerda) e das sodalites de iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$, com $x = 0,2$; $0,3$ e $0,8$ (direita).

6.1.2. Espectroscopia de emissão

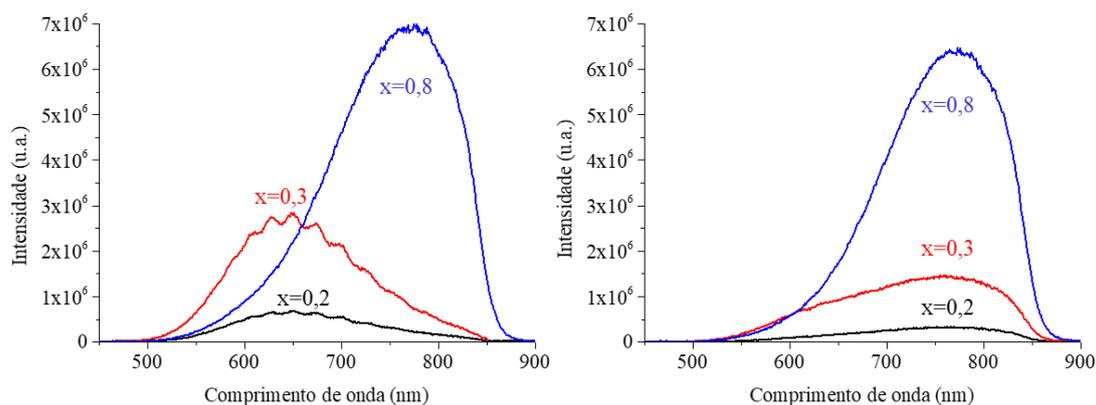


Figura 6.2 – Espectros de emissão sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$, com $x = 0,2$; $0,3$ e $0,8$ (esquerda) e das sodalites de iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$, com $x = 0,2$; $0,3$ e $0,8$ (direita).

6.1.3. Difração de raios-X

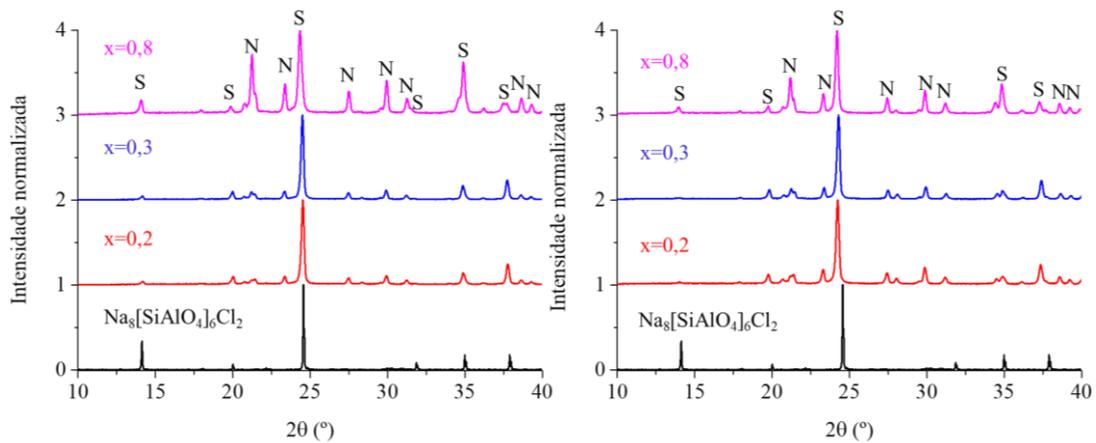


Figura 6.3 – Difratogramas das sodalites de bromo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{Br}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (esquerda) e das sodalites de iodo - $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_x\text{I}_{2-2x}$, com $x = 0,2; 0,3$ e $0,8$ (direita) e da sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{Cl}_2$ (base de dados RRUFF). Os espectros foram normalizados para o pico de $2\theta \approx 24,56^\circ$. Os picos estão identificados com N de Nefelina e S de Sodalite.

6.1.4. Fluorescência de raios-X

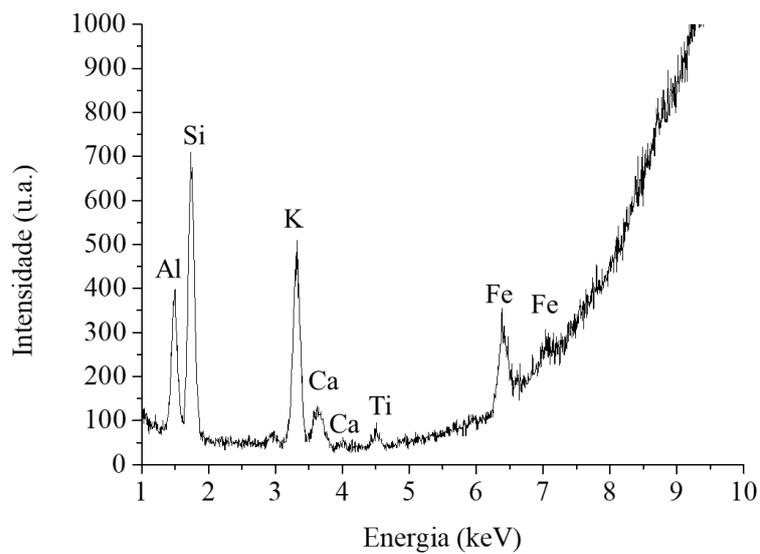


Figura 6.4 – Espectro de XRF do LTA-Na 4\AA .

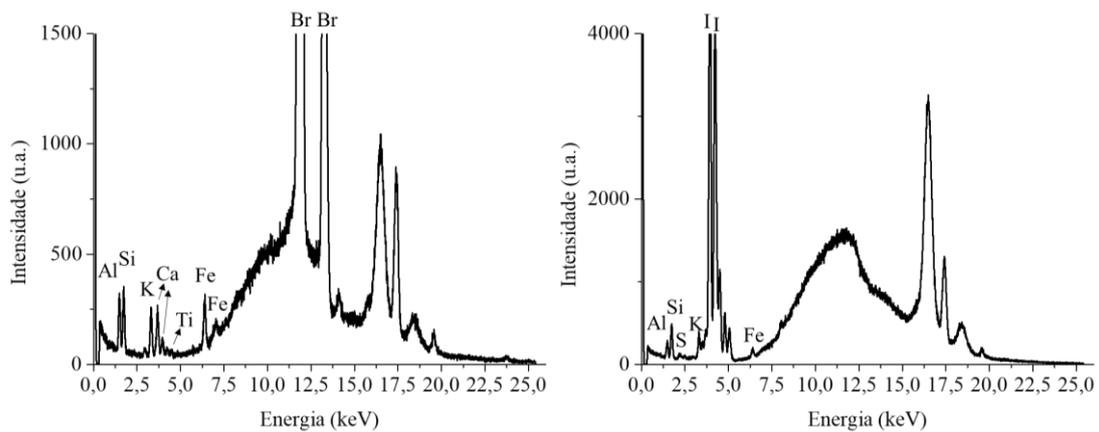


Figura 6.5 – Espectros de XRF das amostras $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}Br_{1,4}$ (esquerda) e de $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}I_{1,4}$ (direita).

6.2. Deposição das sodalites em vidros “float”

6.2.1. Sem grisalha

6.2.1.1. Espectroscopia de Raman

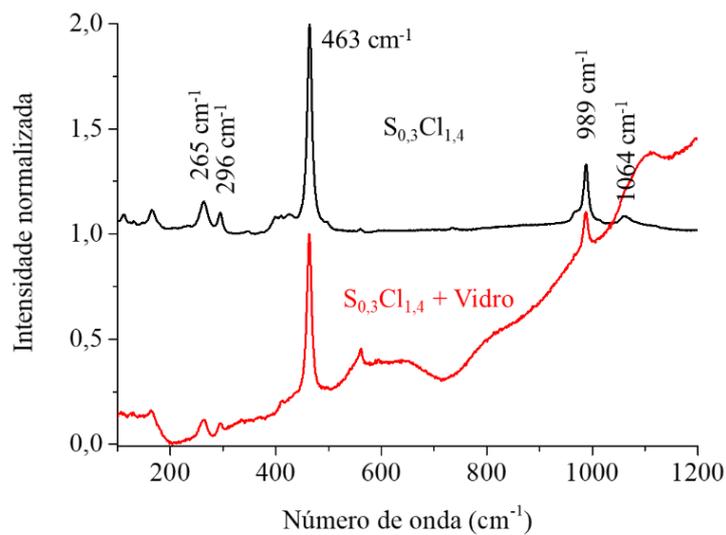


Figura 6.6 – Espectros de Raman do vidro cozido a 700 °C, durante 1h, e da respectiva sodalite - $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}Cl_{1,4}$.

6.2.2. Com grisalha

6.2.2.1. Espectroscopia de refletância difusa

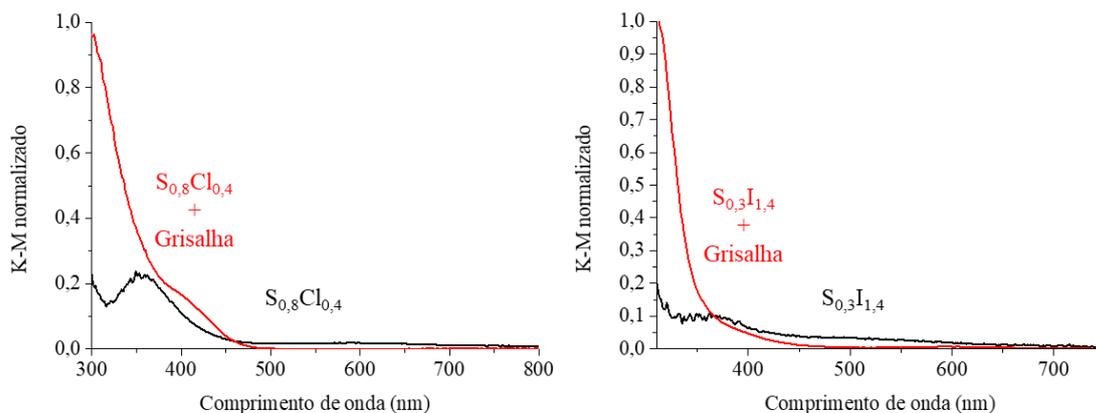


Figura 6.7 – Espectros de refletância difusa das sodalites $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,8}Cl_{0,4}$ (esquerda) e $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}I_{1,4}$ (direita) e dos vidros cozidos aos $650\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1h, com as misturas das sodalites com a grisalha.

6.2.2.2. Espectroscopia de emissão

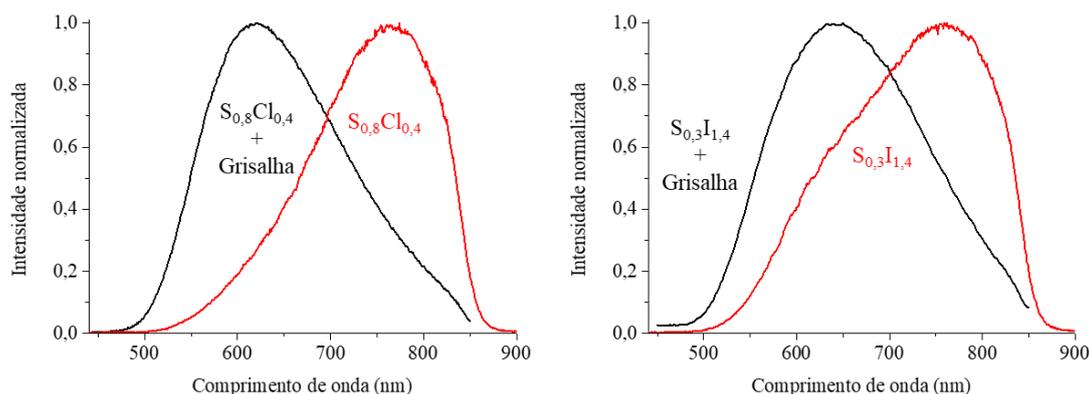


Figura 6.8 – Espectros de emissão da sodalite $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,8}Cl_{0,4}$ (esquerda) e $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}I_{1,4}$ (direita) e dos vidros cozidos ($650\text{ }^\circ\text{C}$, 1h) com as misturas das sodalites com a grisalha, utilizando $\lambda_{exc} = 380\text{nm}$.

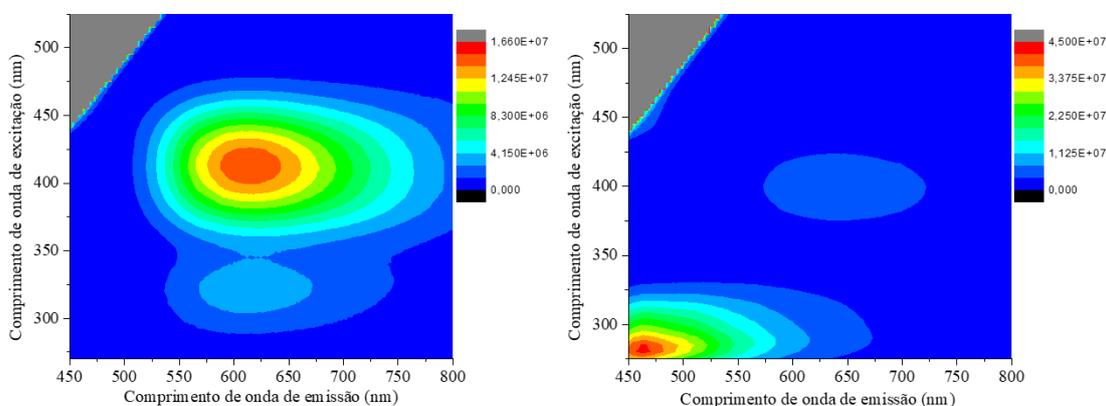


Figura 6.9 – Perfis de excitação-emissão 2D dos vidros com as misturas das sodalites $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,8}Cl_{0,4}$ (esquerda) e $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}I_{1,4}$ (direita) com a grisalha, após o cozimento dos mesmos aos $650\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1h.

6.2.2.3. Fluorescência de raios-X

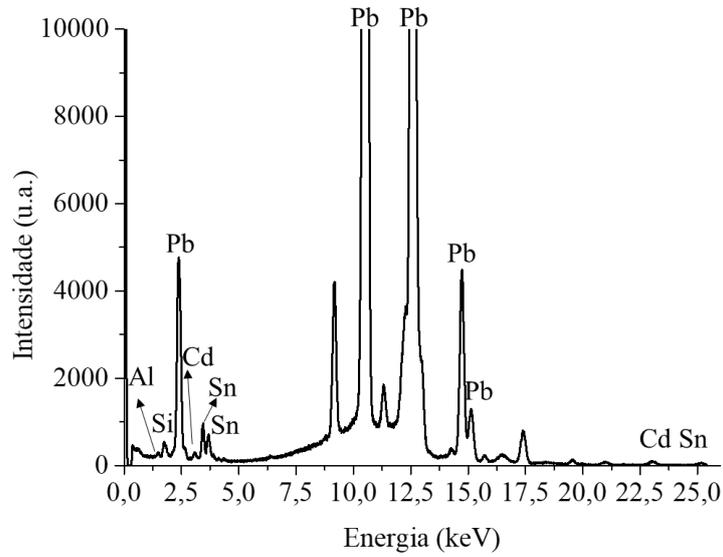


Figura 6.10 – Espectro de XRF da grisalha comercial depoli incolor.

6.2.2.4. Espectroscopia de Raman

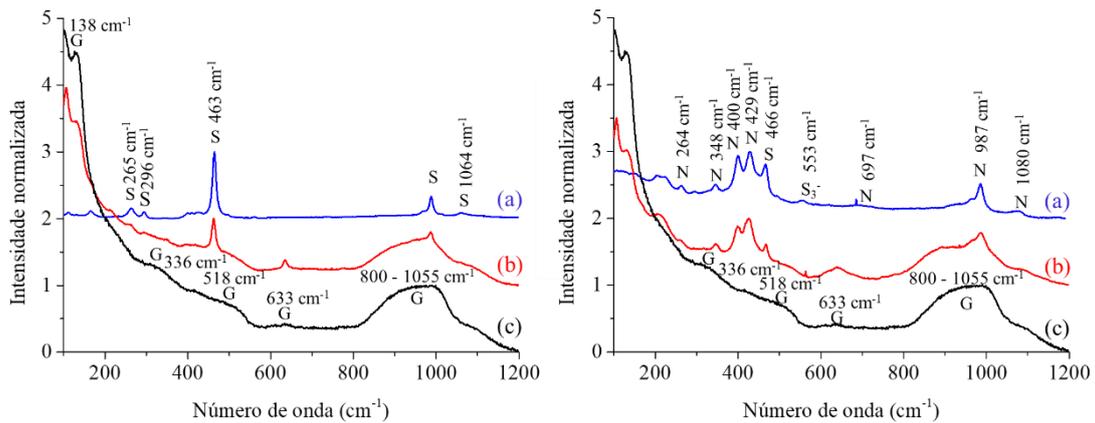


Figura 6.11 – Espectros de Raman das deposições com as sodalites $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,3}Cl_{1,4}$ (esquerda) e $Na_8[SiAlO_4]_6S_{0,8}Cl_{0,4}$ (direita). (a) sodalite, (b) vidro com grisalha e respectiva sodalite e (c) grisalha comercial depoli incolor. Os sinais estão indicados com S, N e G, para sodalite, nefelina e grisalha, respectivamente.

6.3. Incorporação de prata nos zeólitos sodalite

6.3.1. Espectroscopia de emissão

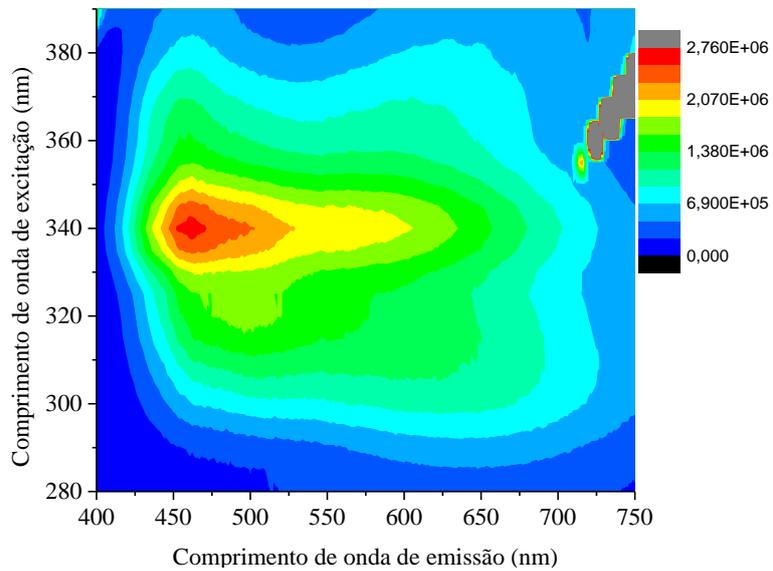


Figura 6.12 – Perfil de excitação-emissão 2D da amostra A, resultante da reação da prata com a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$.

6.3.2. Fluorescência de raios-X

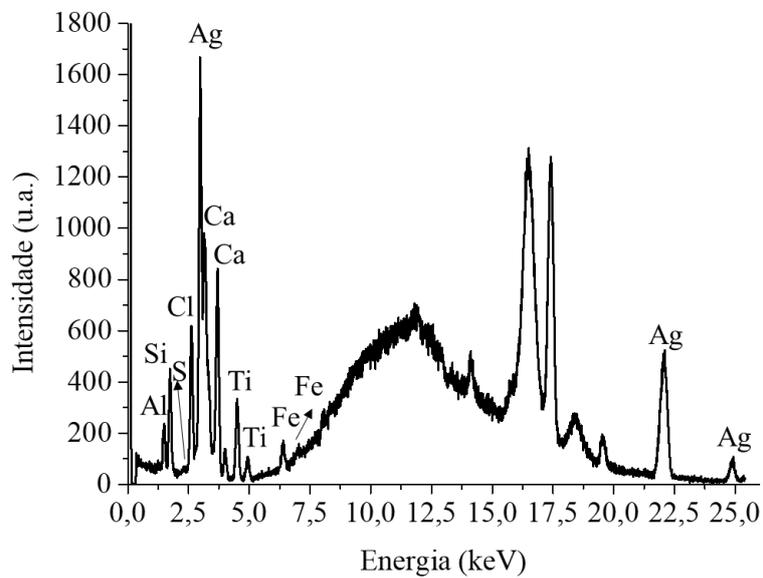


Figura 6.13 – Espectro de XRF da reação entre a sodalite $\text{Na}_8[\text{SiAlO}_4]_6\text{S}_{0,3}\text{Cl}_{1,4}$ e a prata da amostra A.