



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS ÍONS Eu^{3+} EM GÉIS
DE SÍLICA**

Por

GILMARA GONZAGA PEDROSA

Maio – 2002



*UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
LABORATÓRIO DE QUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO*

***ESTUDO DOS EFEITOS DA RADIAÇÃO GAMA NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS ÍONS Eu^{3+} EM GÉIS DE
SÍLICA***

por

GILMARA GONZAGA PEDROSA

*Dissertação de Mestrado submetida
ao Departamento de Química Fundamental,
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Ciências*

ORIENTADOR: PROF. DR. WALTER MENDES DE AZEVEDO

RECIFE, MAIO DE 2002

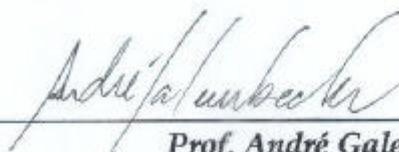
Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovada:



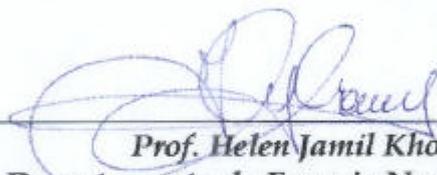
Prof. Walter Mendes de Azevedo
(Orientador)

Departamento de Química Fundamental - UFPE



Prof. André Galembeck

Departamento de Química Fundamental - UFPE



Prof. Helen Jamil Khoury

Departamento de Energia Nuclear - UFPE

"Estudo dos efeitos de radiação gama nas propriedades ópticas dos íons Eu^{3+} em géis de sílica."

por

Gilmara Gonzaga Pedrosa

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Recife - PE - Brasil
03 de Maio de 2002

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Maria Enedina e Gildo, pelo amor e dedicação
que sempre tiveram por mim, e a Ricardo,
pelo carinho e companheirismo.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, acima de tudo, pelo dom da vida.

Aos meus pais, Maria Enedina e Gildo, pelo amor, dedicação, e apoio irrestrito ao caminho que escolhi.

A Ricardo, por estar ao meu lado nos momentos mais importantes da minha vida.

Ao professor Walter, pela orientação e amizade ao longo desses anos.

Ao professor Dmitrii Petrov, pelo apoio na realização das medidas de tempo de vida.

À professora Helen e ao professor André, pelas correções e sugestões nesta dissertação.

A Eliete, pela assistência prestada nos momentos em que precisei para realização deste trabalho.

A João, Ana Paula e Ivânia, do DEN, pela assistência na utilização da Fonte de ^{60}Co .

A Jucimar, Eduardo, Robson, Israel e Jane, companheiros de laboratório.

Aos meus amigos e colegas do DQF: Ana Elizabete, Ana Paula, Antenor, Ayron, Beate, Clécio, Cristiana, Eduardo Falcão, Elisa, Expedito, Flávia, Glória, Idália, Jayme, Joselice, Juliana, Mozart, Patrícia Nóbrega, Paula Tereza, Ricardo Oliveira, Rodrigo, Rogério, Rosanne, Sidney, Suzana, Virgínia, Wagner e Wallace, pela convivência e pelos momentos de distração.

Aos professores do DQF, em especial aos professores Arnóbio, Benício, Celso, Ivani, Joachim, Oscar, Petrus, Ricardo Longo e Rosa, pelos conhecimentos adquiridos ao longo do curso.

A todos funcionários do DQF, em especial a Maurílio.

Às bibliotecárias Ana e Joana, pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas.

Ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) por ter disponibilizado a Fonte de ^{60}Co para realização dos meus experimentos.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles, que por ventura não foram citados aqui, um agradecimento muito especial.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABELAS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
CAPÍTULO 1	
1 - Introdução.....	1
1.1 - O Processo Sol-Gel.....	3
1.1.1 - Géis de Sílica.....	5
1.2 - Os Íons Lantanídeos.....	10
1.2.1 - Fotoluminescência em Íons Lantanídeos.....	12
1.3 - Radiações Ionizantes.....	17
1.3.1 - Interação da Radiação com a Matéria.....	17
1.3.2 - Sistemas de Detecção.....	23
1.3.2.1 - Detectores de Estado Sólido.....	23
1.3.3 - Efeito da Radiação Ionizante em Vidros de Sílica.....	27
1.4 - Objetivo do Trabalho.....	30
CAPÍTULO 2	
2 - Experimental.....	32
2.1 - Reagentes.....	32
2.2 - Solução Etanólica de Cloreto de Európio Hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	32
2.3 - Síntese dos Géis de Sílica Dopado com Európio.....	33
2.4 - Tratamento Térmico das Amostras.....	34
2.5 - Irradiação dos Géis de Sílica.....	35
2.6 - Técnicas de Caracterização Utilizadas.....	35
2.6.1 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	35
2.6.2 - Análise Térmica Diferencial (DTA).....	36
2.6.3 - Análise Termogravimétrica (TGA).....	36
2.6.4 - Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	36
2.6.5 - Medidas de Tempo de Vida.....	37
CAPÍTULO 3	
3 - Resultados e Discussão.....	38
3.1 - Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV).....	39
3.2 - Análise Térmica (DTA e TGA).....	47
3.3 - Espectroscopia Eletrônica de Emissão.....	57
3.4 - Determinação dos Tempos de Vida.....	78
CAPÍTULO 4	
4 - Conclusões e Perspectivas.....	93
4.1 - Conclusões.....	93
4.2 - Perspectivas.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
ANEXO	100

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Mecanismo para as reações de hidrólise e condensação por catálise ácida (A) e catálise básica (B).....	7
Figura 1.2 – As fases do processo sol-gel quando catalisado por ácido (A) e base (B).....	8
Figura 1.3 – Diagrama de níveis de energia da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} livre.....	11
Figura 1.4 – Representação esquemática dos efeitos das interações intra-atômica e do campo ligante numa configuração $4f^n$	15
Figura 1.5 – Diagrama de bandas de energia.....	25
Figura 1.6 – Modelos para a formação de um centro E' (A) e de um radical peróxido (B) em vidros de sílica.....	28
Figura 1.7 – Modelo proposto para a formação de um NBOHC.....	29
Figura 3.1 – Espectro de absorção na região do infravermelho da matriz A.....	40
Figura 3.2 – Espectro de absorção na região do infravermelho da matriz B.....	40
Figura 3.3 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra A1-(1).....	41
Figura 3.4 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra A2-(1).....	42
Figura 3.5 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra B1-(1).....	43
Figura 3.6 – Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra B2-(1).....	44
Figura 3.7 – Curvas de DTA dos géis de sílica dopados com Eu^{3+}	48
Figura 3.8 – Curvas de TGA da amostra A1-(1).....	50
Figura 3.9 – Curvas de TGA da amostra A2-(1).....	50
Figura 3.10 – Curvas de TGA da amostra B1-(1).....	51
Figura 3.11 – Curvas de TGA da amostra B2-(1).....	51
Figura 3.12 – Espectros de emissão dos géis de sílica dopados com Eu^{3+}	59
Figura 3.13 – Espectros de emissão da amostra A1-(2) submetida a diferentes doses de radiação γ	60
Figura 3.14 – Espectros de emissão da amostra A2-(2) submetida a diferentes doses de radiação γ	61
Figura 3.15 – Espectros de emissão da amostra B1-(2) submetida a diferentes doses de radiação γ	62
Figura 3.16 – Espectros de emissão da amostra B2-(2) submetida a diferentes doses de radiação γ	63

Figura 3.17 – Espectros de emissão da amostra B1(*) submetida a diferentes doses de radiação γ	66
Figura 3.18 – Espectros de emissão da amostra A1-(3) tratada termicamente.....	69
Figura 3.19 – Espectros de emissão da amostra A2-(3) tratada termicamente.....	69
Figura 3.20 – Espectros de emissão da amostra B1-(3) tratada termicamente.....	70
Figura 3.21 – Espectros de emissão da amostra B2-(3) tratada termicamente.....	70
Figura 3.22 – Espectros de emissão das amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4) e B2-(4) tratadas termicamente a 200°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação γ	74
Figura 3.23 – Espectros de emissão das amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3) e B2-(3) tratadas termicamente a 800°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação γ	75
Figura 3.24 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A1-(2).....	79
Figura 3.25 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A2-(2).....	79
Figura 3.26 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1-(2).....	80
Figura 3.27 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B2-(2).....	80
Figura 3.28 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1(*).....	83
Figura 3.29 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A1-(3) tratada termicamente.....	85
Figura 3.30 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A2-(3) tratada termicamente.....	85
Figura 3.31 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1-(3) tratada termicamente.....	86
Figura 3.32 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B2-(3) tratada termicamente.....	86
Figura 3.33 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4) e B2-(4) tratadas termicamente a 200°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação γ	89
Figura 3.34 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3) e B2-(3) tratadas termicamente a 800°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação γ	90

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Interações das radiações nucleares.....	22
Tabela 1.2 – Propriedades das radiações nucleares.....	23
Tabela 2.1 – Composição dos quatro tipos de amostras preparadas neste trabalho.....	33
Tabela 2.2 – Quantidades dos reagentes usados na preparação dos quatro tipos de amostras.	34
Tabela 3.1 – Valores das perdas de massa da amostra A1-(1) para as diferentes dose de radiação γ	52
Tabela 3.2 – Valores das perdas de massa da amostra A2-(1) para as diferentes dose de radiação γ	52
Tabela 3.3 – Valores das perdas de massa da amostra B1-(1) para as diferentes dose de radiação γ	53
Tabela 3.4 – Valores das perdas de massa da amostra B2-(1) para as diferentes dose de radiação γ	53
Tabela 3.5 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2).....	81
Tabela 3.6 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1(*).....	83
Tabela 3.7 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3).....	87
Tabela 3.8 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4), B2-(4) tratadas termicamente a 200°C.....	91
Tabela 3.9 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente a 800°C.....	91

Resumo

Este trabalho teve como objetivo estudar os efeitos da radiação γ nos géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} preparados a partir do processo sol-gel. Particularmente nosso interesse foi estudar os efeitos da radiação γ nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} presente nestes géis, a fim de verificar se é possível utilizar tais géis como dosímetro para radiação γ .

As amostras de géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} preparados a partir do processo sol-gel foram obtidas na forma de um monólito. Algumas destas amostras foram submetidas à radiação γ da maneira que foram obtidas, ou seja, sem tratamento térmico, enquanto que outras amostras foram tratadas termicamente a temperaturas de 200 e 800°C, e só depois submetidas à radiação γ . A caracterização destas amostras foi realizada por meio de espectroscopia no infravermelho, análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de emissão e medidas de tempo de vida.

As análises de espectroscopia de infravermelho e de TGA indicaram que a radiação γ pode promover a eliminação de moléculas de água absorvidas aos géis secos à temperatura ambiente. Esta eliminação de moléculas de água nestas amostras deve ocorrer por meio de reações de radiólise.

A análise de espectroscopia de emissão e as medidas de tempo de vida dos géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} , sem tratamento térmico e tratados termicamente a 200 e 800°C, mostraram que a radiação γ praticamente não altera as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nos géis secos a temperatura ambiente (ou seja, géis sem tratamento térmico), e nos géis tratados termicamente a 200°C. No entanto, para os géis tratados termicamente a 800°C a radiação γ provocou uma diminuição nas intensidades emissão do íon Eu^{3+} , e nos valores dos tempos de vida deste íon, o que indica que as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} foram alteradas por meio da radiação γ . Nós sugerimos que as diminuições nas intensidades das transições e nos tempo de vida são devidas a centros de defeitos que provavelmente são produzidos, por meio da radiação γ , nos géis de sílica tratados a 800°C, e que de alguma forma suprimem a luminescência do íon Eu^{3+} .

Pode-se dizer que a constatação de que a radiação γ alterou as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados termicamente a 800°C foi o passo inicial do estudo sobre o efeito da radiação γ nestes géis. No entanto, são necessários mais estudos com estes géis para que se possa verificar a sua possível utilização como dosímetro para radiação γ .

Abstract

The objective of this work was to study the γ radiation effects in silica gels, doped with rare earth ion, using the sol-gel process. Our interest was to analyse the γ radiation effects in the emission properties of Eu^{3+} ion present in these gels, in order to verify the possibility of the use of these gels as γ radiation detectors.

The doped silica gels samples were obtained in a monolith form. Some of these samples were irradiated with γ radiation without thermal treatment, while other ones were thermally treated at 200 and 800°C, and then submitted to γ radiation. The samples were characterized by IR-spectroscopy, differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric analysis (TGA), emission spectroscopy and lifetime measurements.

The TGA and IR-spectroscopy analyses indicated that the γ radiation is able to eliminate the absorbed water molecules from the dry gels at room temperature. The elimination of water molecules in these samples should occur by radiolysis process.

The emission spectroscopic analysis and the lifetime measurements in these doped silica gels, with or without thermal treatment, showed that the γ radiation practically doesn't alter the emission properties of the Eu^{3+} ion in the dry gels at room temperature, and in the thermally treated gels at 200°C. However, for the samples thermally treated at 800°C, the γ radiation induces a decrease in the emission intensities and in lifetime values of the Eu^{3+} ion, which indicates that the emission properties of Eu^{3+} ion were altered by the γ radiation. These experiments results suggest that the transition intensities quenching and lifetime decrease are probably due to defect centers produced by the γ radiation, in the treated silica gels at 800°C.

In this work we showed that sol-gel glass doped with Eu^{3+} ion could be used as a γ radiation detector. However, in order to use it as a dosimeter more detailed studies will be necessary.

CAPÍTULO 1

1 – Introdução

Durante as últimas décadas, os vidros e cerâmicas foram rapidamente rotulados de novos materiais. Na procura de novos métodos de preparação, para obter vidros e cerâmicas com melhores propriedades e alta pureza, o processo sol-gel tem assumido cada vez mais um papel importante [1]. Este processo oferece uma nova rota para a síntese de vidros, cerâmicas, fibras, filmes e compósitos. E nos últimos anos, tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisas envolvidos com a química aplicada e ciência de materiais, pois está entre as técnicas mais promissoras para síntese de novos materiais óticos. Algumas das aplicações incluem fibras óticas, recobrimentos anti-reflexão, dispositivos óticos não-lineares, concentradores solares luminescentes e vidros fotocromáticos [2].

Outro fator atrativo no processo sol-gel é a baixa temperatura de processamento, o que torna possível a incorporação de compostos orgânicos, metalorgânicos e biológicos em vidros inorgânicos porosos. Neste caso, a matriz vítrea é utilizada como suporte para materiais reativos, na qual as moléculas dopantes são capazes de responder quimicamente ao ambiente. A alta porosidade e a excelente transparência óptica da matriz de sílica tem favorecido a utilização desta na fabricação de sensores químicos e bioquímicos [3].

Os íons terras raras apresentam interessantes propriedades de emissão, o que torna possível a utilização destes para aplicações ópticas. Desta forma, estudos da luminescência destes íons têm sido realizados quando estes estão incorporados na matriz sol-gel. Os vidros sol-gel dopados com terras raras são materiais que apresentam um alto potencial de aplicações tecnológicas, incluindo laser no estado sólido, fibras amplificadoras e guia de onda, entre outras [2]. A espectroscopia de luminescência de íons lantanídeos pode também ser usada para caracterizar vidros sol-gel, como já é amplamente usada na caracterização de sistemas vítreo convencional e cristalino [4-5]. Os níveis de energia do íon lantanídeo livre são modificados pelo material onde este foi incorporado, pois diferentes hospedeiros promovem ambientes de diferentes simetria e força do campo ligante, e assim as transições óticas são afetadas por estas mudanças. O íon Eu^{3+} , um dos mais usados como sonda estrutural, tem sido incorporado a vidros sol-gel e as propriedades óticas, tais como fluorescência e tempo de vida, tem sido

interpretadas em termos da evolução estrutural do vidro como função dos vários parâmetros do processo [4-5].

A radiação ionizante juntamente com ressonância paramagnética de elétrons (EPR) pode ser usada para caracterizar materiais, isto porque esta radiação pode gerar centros de defeitos paramagnéticos, enquanto que a técnica de EPR é utilizada para analisar estes centros de defeitos [6]. Assim, conhecendo os centros de defeitos paramagnéticos através de EPR é possível definir os precursores destes defeitos, e com isto determinar as espécies que estão presentes no material antes deste ser irradiado. A radiação ionizante junto com a EPR também tem sido usada para caracterizar sílica preparada pelo processo sol-gel [6-7]. Os defeitos gerados na sílica pela radiação ionizante são então utilizados para identificar as espécies que estão presentes nas diversas fases do processo, para diferentes parâmetros [6].

A radiação ionizante, além de ser usada junto com a EPR para caracterizar materiais, também vem sendo usada na preparação de materiais obtidos através do processo sol-gel. Como exemplos disso podemos citar a preparação de nanocompósitos de prata em vidro de sílica utilizando um método que envolve processo sol-gel e radiação γ [8], e o estudo do efeito da radiação γ na estrutura de géis de sílica, quando esta radiação é utilizada na preparação dos géis de sílica através do processo sol-gel [9].

Esta dissertação consiste de quatro capítulos, onde iremos descrever a preparação de géis de sílica dopados com íons Eu^{3+} a partir do processo sol-gel, bem como o estudo dos efeitos da radiação γ nestes géis de sílica, quando eles são submetidos a esta radiação.

No capítulo 1 iremos apresentar alguns conceitos relevantes sobre o processo sol-gel, íons lantanídeos e radiação ionizante, finalizando com os objetivos deste trabalho.

No capítulo 2 iremos descrever o procedimento experimental para a síntese dos géis de sílica, e os métodos de caracterização utilizados nos estudos desse material.

No capítulo 3 apresentaremos os resultados e discussão dos dados obtidos neste trabalho.

E por fim, no capítulo 4 apresentaremos as conclusões do trabalho e perspectivas futuras para continuação desta linha de pesquisa.

1.1 – O Processo Sol-Gel

O processo sol-gel, que basicamente consiste na síntese de uma rede inorgânica através de reações químicas a baixa temperatura [10], tem nas últimas décadas despertado bastante interesse no meio científico. No entanto, este processo já era conhecido pelos químicos desde da metade do século XIX, com os trabalhos de Ebelman e Graham em géis de sílica [11]. Estes pesquisadores foram os primeiros a observar que a hidrólise de tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, sob condições ácidas produzia SiO_2 na forma de um material vítreo. O processo sol-gel foi utilizado pela primeira vez em escala industrial em 1939 pela *Schott Glass*, na deposição de camadas finas de óxidos sobre vidros [12]. Nesta mesma época Kitler mostrou, em seu trabalho pioneiro, que a estrutura do gel não é destruída quando a secagem ocorre em condições supercríticas [12]. No final dos anos 60, Dislich mostrou a viabilidade de preparar vidros multicomponentes controlando-se a taxa de hidrólise e condensação de alcóxidos durante a transição sol-gel [12]. Desde então, se observou um expansivo uso do processo sol-gel nas mais diversas áreas tecnológicas. Outra grande contribuição para a área de sol-gel foi dada por Schmidt e colaboradores, na metade da década de 80, através da preparação de materiais compósitos constituídos por géis inorgânicos impregnados por polímeros orgânicos e copolímeros, formados por ligações químicas primárias entre as cadeias poliméricas orgânicas e inorgânicas [12].

O termo sol é geralmente usado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um líquido [12], onde os colóides são partículas sólidas com diâmetro de 1-100 nm. Enquanto que o gel pode ser visto como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou partículas poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [12]. Desse modo, os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, que só ocorre pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. Já os géis poliméricos são, em geral, preparados a partir de soluções, nas quais se promovem as reações de polimerização [12]. Pode-se dizer então que a expressão “processo sol-gel” é aplicada à transição de um líquido (solução ou suspensão coloidal) em um sólido (gel difásico ou multifásico) através de alterações físico-químicas ou reações químicas.

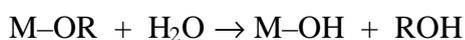
Existem dois importantes métodos no processo sol-gel: um é baseado na gelificação de soluções coloidais, e o outro, na hidrólise e condensação de alcóxidos

metálicos, mas a maior parte dos trabalhos na área de sol-gel faz uso do último método. Neste processo sol-gel, os alcóxidos metálicos são hidrolisados e condensados para formar uma espécie polimérica composta por ligações M–O–M [13], onde M é o metal.

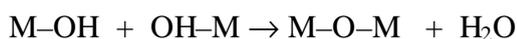
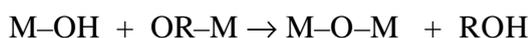
A vantagem do método dos alcóxidos é a possibilidade de controlar o processo, através das reações de hidrólise e condensação, por meios químicos, e não pela química de colóides e superfície. A química do método alcóxido pode ser mais facilmente controlada do que os fenômenos químicos coloidais, que envolvem cargas de superfície ou espécies adsorvidas nas superfícies das partículas [10].

As reações gerais que ocorrem durante processo sol-gel pelo método alcóxido são mostradas a seguir:

Hidrólise



Condensação



Este método, que envolve reações de hidrólise e condensação, é também chamado de método alcóxido, devido à natureza química dos materiais de partida. De fato, os alcóxidos são os precursores mais comuns e bem estabelecidos, usados no processo sol-gel, mas não são estritamente os únicos [14]. Outros compostos têm sido usados junto com os alcóxidos para introdução de alguns elementos em sistemas óxidos multicomponentes, particularmente quando o uso do alcóxido tem se mostrado difícil ou desnecessário. A maioria dos precursores não-alcóxidos usados são sais inorgânicos, como nitratos e cloretos, ou sais orgânicos, como acetilacetatos e acetatos [14].

O processo sol-gel possui uma série de vantagens sobre os outros processos, pois inclui o uso de soluções líquidas como mistura dos materiais precursores. Visto que as misturas são com líquidos de baixa viscosidade, a homogeneização pode ser alcançada a nível molecular em um tempo mais curto. Como os reagentes são bem misturados em soluções, é provável que eles sejam igualmente misturados a nível molecular quando o gel é formado. Assim, no aquecimento do gel, a reação química ocorrerá mais facilmente e temperaturas mais baixas, do que as utilizadas no processo convencional serão necessárias. Temperaturas de reações mais baixas diminuem as perdas por

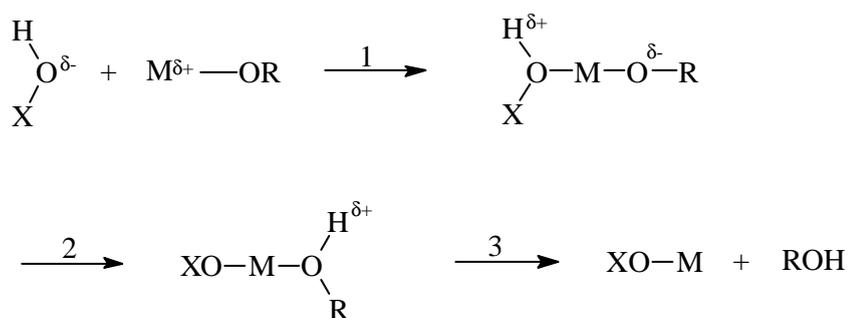
vaporização e minimizam as reações com os recipientes e com o ambiente. As baixas temperaturas de reação também reprimem as transformações de fase que podem ocorrer a altas temperaturas e assim permite a formação de vidros e cerâmicas que não podem ser preparados normalmente [1]. Como este processo envolve a formação de uma “pré-rede” inorgânica em solução, a densificação do sólido inorgânico ocorre a temperaturas relativamente baixas comparadas com as utilizadas no processo convencional de fusão [10]. O uso de soluções líquidas permite ainda, um ajuste apropriado na viscosidade para preparação de filmes e fibras.

As desvantagens também existem, como o alto custo dos precursores, o grande encolhimento associado ao processo de gelificação e secagem dos géis, a presença residual de hidroxilas e grupos orgânicos, e ainda o longo tempo de processamento [15]. Uma outra desvantagem é o fato do produto final ser muito dependente de vários fatores, tais como, precursor, condições de reação e subsequente tratamento térmico.

1.1.1 – Géis de Sílica

Grande parte da literatura do processo sol-gel é voltada para investigações de géis de sílica. De fato, estes géis são bastante estudados e a maioria dos conhecimentos sobre os detalhes envolvidos em cada etapa do processo sol-gel é baseado nestes géis. Como este trabalho também trata de géis de sílica, iremos então descrever alguns dos detalhes envolvidos no processo sol-gel, com base nos géis de sílica.

Na síntese dos géis de sílica os alcóxidos comumente usados são o tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) e o tetrametilortosilicato (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$). E como vimos, os alcóxidos sofrem sucessivas reações de hidrólise e condensação, formando assim um gel polimérico. Estas reações podem ser descritas de acordo com um mecanismo $\text{S}_{\text{N}2}$, como é mostrado abaixo [16]:



Onde X equivale a H (hidrogênio) na reação de hidrólise, e a M (metal) na reação de condensação. As etapas da reação são:

- (1) adição nucleofílica de um grupo com carga parcial negativa $\text{HO}^{\delta-}$ ao átomo do metal com carga parcial positiva $\text{M}^{\delta+}$. O que leva a um aumento no número de coordenação do metal no estado de transição.
- (2) transferência, dentro do estado de transição, do próton positivamente carregado para o grupo OR com densidade de carga negativa.
- (3) saída do ligante alcóxido ROH com densidade de carga positiva.

Como resultado destas reações, o grupo OR é deslocado por um grupo OX. A reatividade química do metal alcóxido, para hidrólise e condensação, depende então da carga parcial positiva do átomo metálico, δ_M , e da sua capacidade para aumentar seu número de coordenação. Desta forma, os alcóxidos de silício não são muito sensíveis à hidrólise, devido à eletronegatividade um tanto alta do silício ($E_N = 1.74$), e de sua carga parcial ser um pouco pequena (cerca de +0,3) [16]. No entanto, as reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício são geralmente melhoradas por catálise ácida ou básica. Estas reações para os alcóxidos de silício são normalmente conduzidas num sistema alcóxido de silício – álcool – água – catalisador. Os catalisadores mais comuns são os ácidos minerais e a amônia, mas outros também têm sido usados, como ácidos orgânicos (ácido acético, ácido malônico), KOH, aminas, KF e HF [13, 17].

As principais variáveis na seqüência das reações de hidrólise e condensação incluem o tipo de alcóxido de silício e suas funcionalidades, o catalisador (ácido ou básico) e a sua concentração, a razão de $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$, e a temperatura de reação. Estas variáveis controlam o crescimento da polimerização e agregação das espécies de sílica durante a transição do sol para o gel [18]. Assim, é possível pelo controle destes parâmetros ter uma ampla variação na estrutura e propriedades dos géis de sílica.

O tipo de catálise, ácida ou básica, afeta o processo sol-gel por modificar as velocidades relativas da hidrólise e condensação, controlando assim o mecanismo de reação. O mecanismo para estas reações é mostrado na figura 1.1 [18]. Na catalise ácida o grupo OR do alcóxido é protonado, aumentando a velocidade da reação por produzir um melhor grupo de saída. Já a catalise básica proporciona um melhor grupo nucleofílico, OH^- , para hidrólise, ao mesmo tempo que o grupo silanol desprotonado, Si-O^- , aumenta a velocidade de condensação [16]. A hidrólise é favorecida pela

catálise ácida, desta forma sob condições ácidas a hidrólise é rápida, o que produz um rápido aumento de monômeros contendo a espécie Si-OH. Enquanto que a condensação ocorre mais rapidamente sob condições básicas.

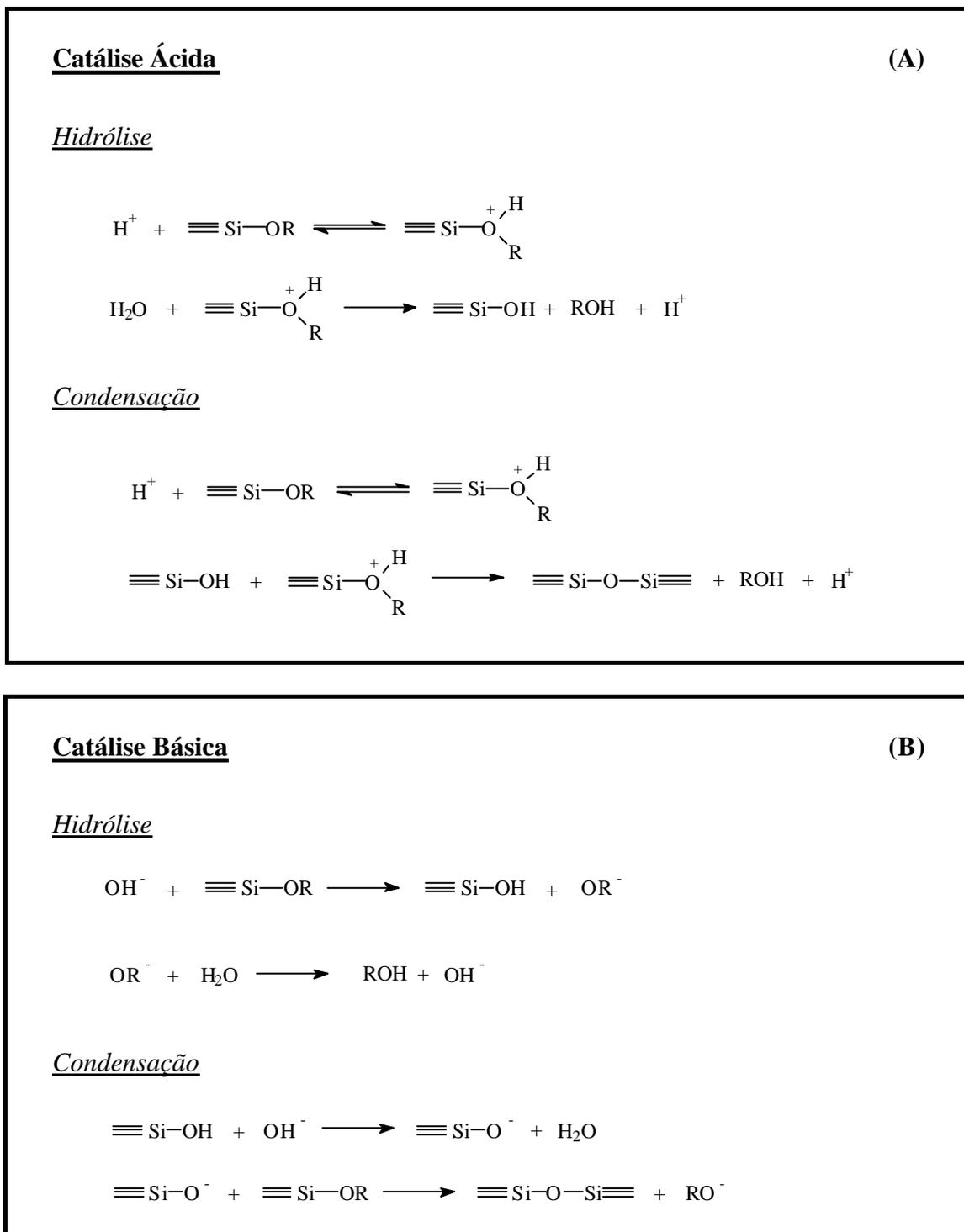


Figura 1. 1 – Mecanismo para as reações de hidrólise e condensação por catálise ácida (A) e catálise básica (B).

A catálise não apenas aumenta a velocidade da hidrólise e condensação, mas também leva a espécies poliméricas com formas diferentes. A facilidade de protonação do grupo OR diminui quando a conectividade do átomo de silício adjacente aumenta. Assim a condensação catalisada por ácido é direcionada preferencialmente para as extremidades dos oligômeros, o que resulta em moléculas lineares que ocasionalmente possuem ligações cruzadas [16]. Estas cadeias moleculares se entrelaçam e formam uma ramificação adicional resultando na gelificação, como pode ser visto na figura 1.2 (a) [19]. Enquanto que, na condensação catalisada por base, a adição do nucleófilo Si-O^- é direcionada preferencialmente para o meio do oligômero, isto porque a carga parcial positiva do silício aumenta com a conectividade [16]. Este tipo de catálise leva a espécies altamente ramificadas, que não são interpenetráveis antes da secagem e assim comportam-se como espécies discretas. A gelificação ocorre por união destas espécies, como mostrado na figura 1.2 (b) [19].

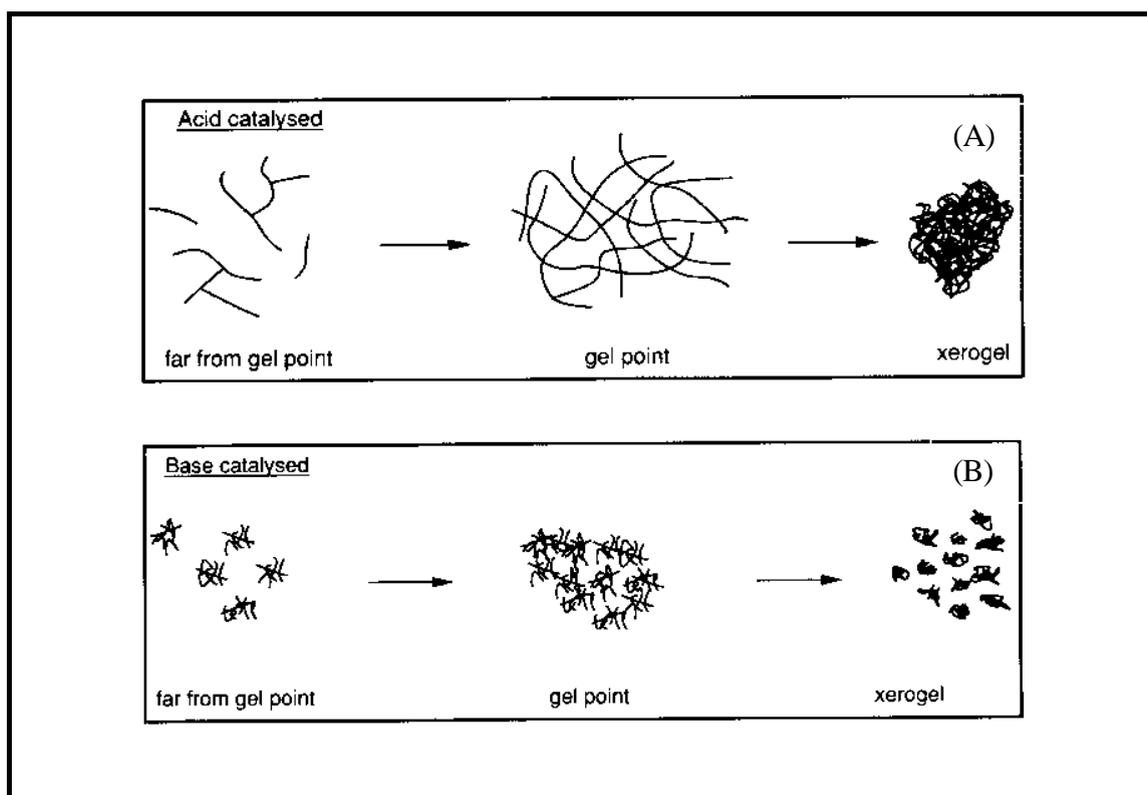


Figura 1. 2 – As fases do processo sol-gel quando catalisado por ácido (A) e base (B).

As características físicas do gel dependem muito da extensão da reticulação antes da gelificação [11]. A evolução química do sistema não é afetada pela gelificação, já que as reações de condensação continuam ocorrendo ao longo do tempo, assim a composição, estrutura e propriedade dos géis continuam mudando com o tempo no processo chamado de envelhecimento [20]. Como as reações de policondensação continuam durante o envelhecimento, isto leva a um aumento na conectividade da rede do gel. O resultado é a mudança na composição (perda de hidroxilas) e também um decréscimo na flexibilidade da rede quando novas ligações são formadas [20].

A conversão do gel úmido em um gel relativamente seco consiste na eliminação de grande parte da fase líquida restante no gel. Durante o estágio de secagem ocorre um considerável encolhimento do gel, onde o gel mole é progressivamente convertido num gel duro, que é um sólido poroso denominado de xerogel. O processo de secagem é normalmente realizado a temperatura ambiente ou temperaturas inferiores a 100 °C, e também deve ser realizado lentamente, por períodos de dias ou até meses, para evitar rachaduras. O surgimento de rachaduras é geralmente atribuído às forças capilares dentro dos poros do gel quando o líquido evapora. Visto que estas forças variam inversamente com o tamanho do capilar (poro), a tendência a rachaduras deve ser reduzida se os poros são largos. No caso dos géis de sílica, os preparados por catálise básica apresentam tamanho de poros mais largos do que os preparados por catálise ácida [21].

A secagem hipercrítica é um método que pode ser usado para evitar rachaduras que ocorrem durante o processo de secagem do gel. A secagem hipercrítica elimina a interface entre líquido e vapor, pelo aquecimento do gel sob pressão num ponto acima da temperatura e pressão críticas da fase líquida (solvente). Neste ponto não existe pressão capilar [20]. O gel obtido através desta secagem é denominado de aerogel, este possui uma baixa densidade, é extremamente poroso, e tem o mesmo volume do gel úmido original, isto porque as tensões compressivas não são aplicadas na fase sólida durante a secagem [20]. Este método é bem sucedido para géis de sílica.

A transição do gel seco a vidro densificado é realizada por tratamento térmico a temperaturas mais altas do que as usadas na secagem. O processo ocorre incluindo a remoção de grupos OH ou OR residuais por reações de policondensação, e o desaparecimento gradual dos poros no gel acompanhado por um novo encolhimento no volume. Tem sido sugerido que esta última densificação é essencialmente um processo

de sinterização. O tratamento térmico e a sinterização neste estágio do processo são geralmente realizados numa faixa de temperatura bem abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do sistema [21]. As temperaturas usadas dependem da distribuição de tamanho de poros no gel, estas são menores para poros mais finos. Para géis de sílica a secagem final e sinterização ocorre em temperaturas entre 600 a 1400 °C, enquanto que para a obtenção de vidro de sílica pelo método convencional de fusão, temperaturas acima de 2000 °C são necessárias. As temperaturas de densificação dos géis de sílica preparados via catálise básica são maiores do que as dos géis preparados por catálise ácida, isto porque eles possuem tamanho de poros mais largos do que este último. A densidade dos vidros de sílica derivados de géis após a densificação torna-se equivalente a da sílica fundida [21].

1.2 – Os Íons Lantanídeos

O isolamento da *ytria* em 1794 pelo químico finlandês J. Gadolin foi o ponto de partida para a descoberta dos lantanídeos. Gadolin acreditava que a *ytria* fosse o óxido de um único elemento, mas um trabalho subsequente mostrou que esta continha óxidos de não menos do que dez novos elementos: ítrio, térbio, érbio, itérbio, escândio, hólmio, túlio, gadolínio, disprósio e lutécio [22]. Logo após a descoberta de Gadolin, M. H. Klaproth e, independentemente, J. J. Berzelius e W. Hisinger isolaram outro novo óxido, a *céria*. Depois foi mostrado que esta continha óxidos de cério, lantânio, praseodímio, neodímio, samário e európio [22].

Os lantanídeos são constituídos pelo conjunto de quatorze elementos químicos, com números atômicos de 58 (cério) a 71 (lutécio). Estes elementos também são conhecidos como terras raras, mas esta denominação, além de ser usada para os lantanídeos, inclui também os elementos lantânio, ítrio e escândio (La, Y e Sc). Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento gradual dos orbitais 4f, apresentando configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n 5d^0 6s^2$, com exceção do cério, gadolínio e lutécio, que possuem um elétron no orbital 5d. A química dos lantanídeos é dominada pelo estado de oxidação +3 [22], que apresenta uma configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^n$, onde n varia de 1 para o cério a 14 para o lutécio.

Os elétrons 4f dos íons lantanídeos encontram-se numa camada mais interna do átomo, e desta forma são protegidos de interações diretas com o meio devido ao efeito de blindagem, conferido pelos orbitais mais externos 5s e 5p já preenchidos. Este efeito de blindagem faz com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo ligante e, conseqüentemente, com que os íons lantanídeos apresentem um comportamento bem próximo ao do íon livre.

A configuração eletrônica dos íons lantanídeos é descrita em níveis discretos de energia caracterizados por um termo espectroscópico $(2S+1)L_J$. Aqui, L, número quântico de momento angular orbital total, será representado pelas letras S, P, D, F..., correspondendo respectivamente aos valores de L igual a 0,1,2,3... O valor de S, número quântico de momento angular de spin total, é usado para obter a multiplicidade $(2S+1)$ do termo, e o J, número quântico de momento angular total, é dado por $J = (|L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|)$ [23]. A figura 1.3 mostra o diagrama de níveis de energia da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} .

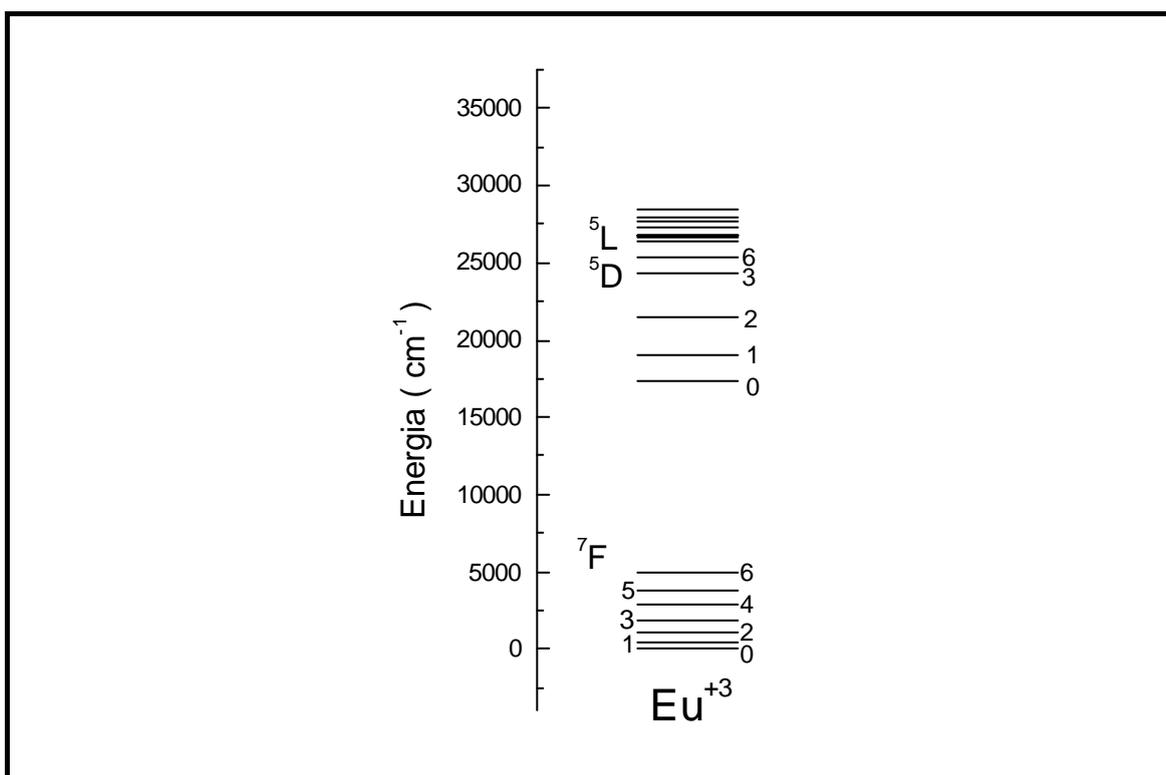


Figura 1. 3 – Diagrama de níveis de energia da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} livre.

Todos os íons lantanídeos, com exceção do lutécio (Lu), apresentam propriedades de luminescência, estas propriedades são responsáveis pelo grande número de pesquisas teóricas e aplicadas envolvendo estes íons. As aplicações tecnológicas baseadas em suas propriedades luminescentes são bastante amplas e incluem o seu uso em fósforos para lâmpadas fluorescentes, televisão a cores, cintiladores, em laser de estado sólido, entre outros [24]. A propriedade de luminescência dos lantanídeos também é usada em aplicações na área biológica, através do uso de complexos de lantanídeos como marcadores luminescentes em fluoroimunologia, que é um método para determinar espécies biológicas. Este método é particularmente usado para investigação clínica de compostos que apresentam concentrações muito baixas, para as quais métodos químicos não são suficientemente sensíveis e específicos [25].

1.2.1 – Fotoluminescência em Íons Lantanídeos

Um material apresenta propriedades luminescentes, quando este é capaz de absorver certos tipos de energia e emitir esta energia absorvida na forma de radiação eletromagnética. Entretanto, a luminescência não está relacionada a processos de emissão que ocorrem por excitação térmica, estes processos são chamados de radiação térmica, e não luminescência. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente pode estar na faixa do espectro que vai desde do ultravioleta até o infravermelho [24].

Vários são os tipos de energia utilizada para excitar as espécies emissoras no processo de luminescência. A fotoluminescência ocorre por excitação de radiação eletromagnética (normalmente ultravioleta), a catodoluminescência por um feixe de elétrons, a eletroluminescência por uma voltagem elétrica, a luminescência de raio-X por raios-X, quimioluminescência pela energia de uma reação química, etc. Existe também a termoluminescência, mas esta não se refere a excitação térmica, e sim a estimulação térmica de emissão luminescente num material que foi excitado por outro meio [24].

No processo de luminescência inicialmente ocorre a absorção de um determinado tipo de energia pela espécie emissora (átomos ou moléculas), também chamada de ativador, levando esta espécie a um estado eletrônico excitado. Depois disso, ocorre a perda dessa energia, quando a espécie volta para o estado fundamental,

através da emissão de radiação eletromagnética. Em alguns casos pode ocorrer do emissor não absorver diretamente a energia de excitação, assim é necessário adicionar ao material que se deseja obter propriedades luminescentes uma outra espécie (chamada de sensibilizador) capaz de absorver a energia de excitação e em seguida transferir para a espécie emissora [24].

Todo sistema atômico ou molecular quando excitado para um estado eletrônico mais energético tende a relaxar ao estado fundamental, mas este processo não ocorre apenas por meio radiativo, a volta ao estado fundamental pode ocorrer através de processos radiativos e não-radiativos. Os processos radiativos ocorrem com emissão de radiação eletromagnética (processo de luminescência), enquanto nos não-radiativos a perda do excesso de energia está associada com sua transformação em energia vibracional ou colisional [26].

Os íons lantanídeos, com os orbitais 4f incompletos, ao interagirem com a radiação eletromagnética absorvem energia via transferência de energia de um ligante (para o caso de complexos), via bandas de transferência de carga, via bandas $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d^1$, ou diretamente pelos níveis 4f. No entanto, as transições mais interessantes que resultam na emissão de luz no visível são aquelas entre os estados da configuração 4f ($4f \rightarrow 4f$) [23].

As transições $4f - 4f$ são formalmente proibidas pela regra de Laporte [27] (regra de seleção de paridade), que diz que para as transições eletrônicas pelo mecanismo de dipolo elétrico serem permitidas, o estado inicial e o estado final devem ter paridades opostas. Para transições eletrônicas entre orbitais atômicos definidos pelo momento angular orbital l é necessário que $\Delta l = \pm 1$, assim as transições $f - f$, $d - d$ (para metais de transição) são proibidas por dipolo elétrico. No caso do íon livre esta regra é estritamente observada, mas quando o íon está sob efeito de um campo ligante, não centrossimétrico, esta regra pode ser relaxada uma vez que o campo ligante promove a mistura de estados de diferentes paridades, e assim as transições $4f - 4f$ por dipolo elétrico passam a ser permitidas [24, 28]. A regra de seleção de spin (o estado inicial e final devem ter a mesma multiplicidade, $\Delta S = 0$, para que a transição seja permitida) também é relaxada devido ao acoplamento spin-órbita [23]. Por causa das relaxações às regras de seleção as transições $f - f$ são observadas, porém estas transições são pouco intensas tanto nos processos de absorção quanto nos de emissão [29].

Para entender o que acontece com a configuração eletrônica dos íons lantanídeos quando estes íons são submetidos ao efeito do campo ligante, vamos primeiro descrever as principais interações que atuam sobre o íon livre. O Hamiltoniano para o íon lantanídeo livre (H_{IL}) é composto por uma parte devido ao campo central (H_0) e várias outras interações que são tratadas em geral como perturbações. Entre estas interações as mais relevantes são a repulsão intereletrônica (H_c) e a interação spin-orbita (H_{SO}). Com isto, o Hamiltoniano do íon livre pode ser escrito da seguinte forma [30]:

$$H_{IL} = H_0 + H_c + H_{SO}$$

A magnitude dessas interações segue a ordem: H_0 (10^5 cm^{-1}) $>$ H_c (10^4 cm^{-1}) $>$ H_{SO} (10^3 cm^{-1}) [30]. O Hamiltoniano do campo central é esfericamente simétrico e por isto degenerado, ao adicionarmos as interações de repulsão coulombiana e a interação spin-orbita esta degenerescência é parcialmente removida [29].

Quando um íon lantanídeo é colocado num ambiente químico (campo ligante), este íon perde a simetria esférica e passa a ter a simetria desse ambiente. Isto acontece porque as cargas dos íons vizinhos geram um campo elétrico que interage com os elétrons 4f do íon lantanídeo, resultando na quebra da degenerescência dos termos do íon livre [29]. Neste caso, o efeito do campo ligante sobre os íons lantanídeos resulta na remoção total ou parcial da degenerescência contida nos valores individuais do número quântico J [25], ou melhor, na quebra da degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$ do íon livre. Os desdobramentos dos níveis $^{2S+1}L_J$, gerados pelo campo ligante, têm ordem de grandeza de 10^2 cm^{-1} [25], a extensão destes desdobramentos irá depender da força e da simetria do campo ligante.

Considerando agora a interação devido ao campo ligante (H_{CL}) o sistema (íon lantanídeo) passa a ter um novo Hamiltoniano (H) que é descrito como [30]:

$$H = H_{IL} + H_{CL}$$

A figura 1.4 mostra uma representação esquemática de como as interações intra-atômica (H_0 , H_c e H_{SO}) e do campo ligante (H_{CL}) atuam numa configuração $4f^n$ [30].

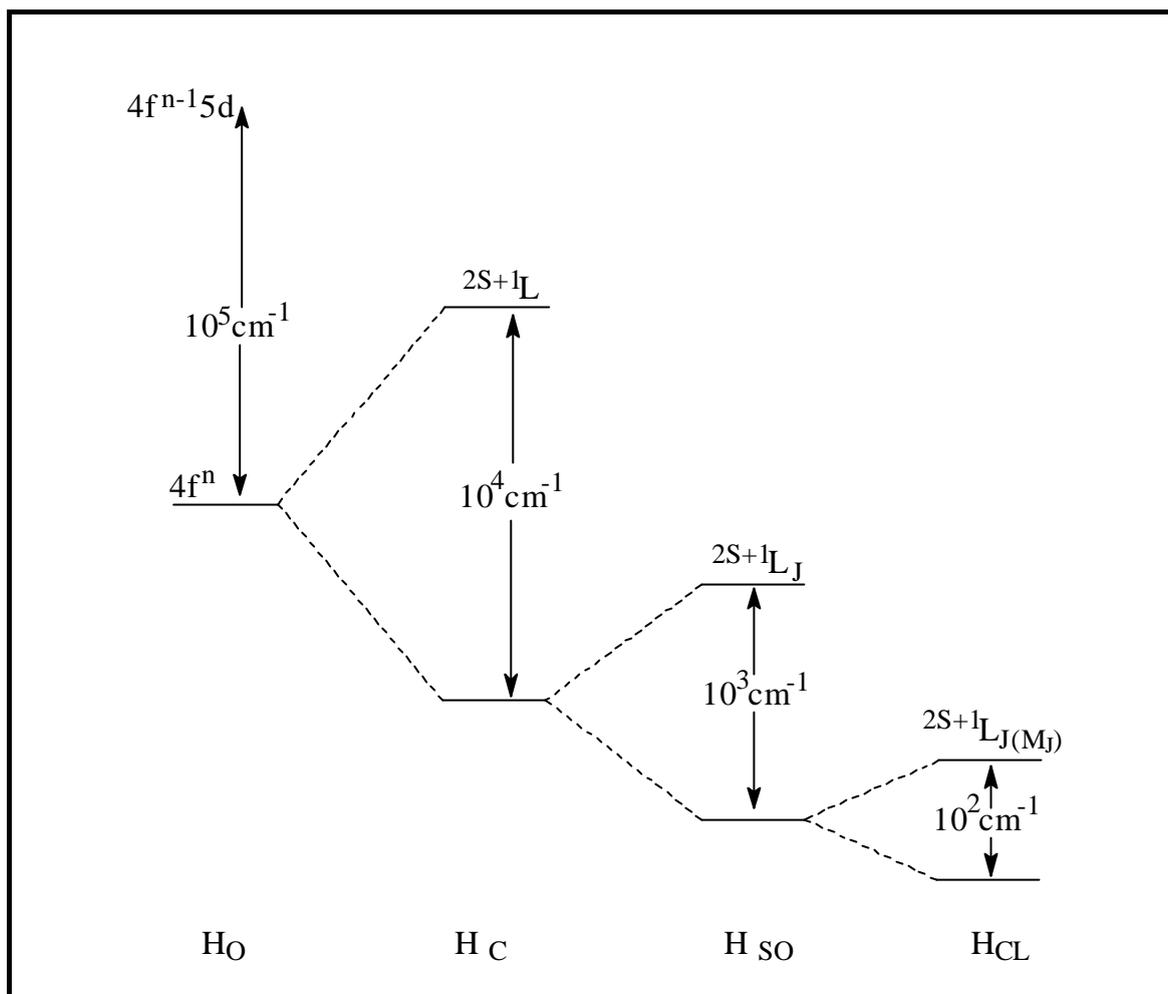


Figura 1. 4 – Representação esquemática dos efeitos das interações intra-atômica e do campo ligante numa configuração $4f^n$.

O campo ligante é de importância fundamental para as transições f-f via mecanismo dipolo elétrico, visto que, seu efeito é que leva ao relaxamento da regra de seleção de paridade, conseqüentemente, a intensidade destas transições dependem do ambiente químico em que o íon se encontra [31]. Algumas transições são muito sensíveis a pequenas mudanças no ambiente químico, e são, portanto, chamadas de hipersensíveis [27]. No entanto, se o íon lantanídeo estiver num sítio que apresente centro de inversão, as transições f-f por dipolo elétrico são estritamente proibidas [24]. Neste caso, as transições f-f podem ocorrer apenas pelo mecanismo de dipolo magnético [24], que obedecem a regras de seleção diferentes das aplicadas para o mecanismo de dipolo elétrico [27]. As transições por dipolo magnético são regulamentadas pelas regras de seleção $\Delta l = 0$ e $\Delta J = 0, \pm 1$ (mas $J = 0 \rightarrow J = 0$ é proibida) [27]. Estas

transições não são sensíveis a simetria do ambiente químico no qual o íon se encontra [31].

Através da espectroscopia de emissão é possível investigar a simetria em torno do íon lantanídeo, isto porque, a natureza estreita das bandas e as energias das transições não mudam significativamente com a alteração do ambiente químico, mas a estrutura das bandas e a intensidade relativa entre elas dependem do campo ligante no qual o íon está inserido [26]. A estrutura interna das bandas (número de linhas observadas), que está relacionada à remoção da degenerescência de J , está diretamente ligada à simetria do campo ligante [28]. Enquanto que, a intensidade das transições por dipolo elétrico em relação às transições por dipolo magnético nos dá uma medida da distorção da simetria de inversão no sítio do íon lantanídeo [28]. As informações que são possíveis de se obter através do espectro de emissão de íon lantanídeos, a respeito da simetria do ambiente químico em torno destes íons, fazem com que os íons lantanídeos, em particular o Eu^{3+} , sejam usados como sonda estrutural em sistemas cristalinos, amorfos e biológicos [32].

Para o íon Eu^{3+} , usado neste trabalho como sonda estrutural, a emissão observada é essencialmente do nível excitado de mais baixa energia, o $^5\text{D}_0$, para o nível fundamental $^7\text{F}_J$ ($0 \leq J \leq 6$) [32] da configuração $4f^6$. No entanto, as transições que apresentam maiores intensidade são a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ocorre por dipolo magnético, desta forma sua intensidade não é sensível ao campo ligante [32]. Enquanto que, a transição por dipolo elétrico $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é hipersensível [32], e sua intensidade aumenta quando o ambiente torna-se menos simétrico [5]. A razão de intensidade destas duas transições ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) pode ser usada com uma indicação do grau de simetria do sítio do íon Eu^{3+} [5].

Além do espectro de emissão (estrutura das bandas e da intensidade relativas entre elas) dos íons lantanídeos ter uma dependência com o campo ligante, o tempo de vida do estado excitado destes íons também tem uma forte dependência com o ambiente químico [32]. O tempo de vida do estado excitado é especialmente sensível a presença de moléculas de água ou íons hidroxilas na primeira esfera de coordenação do íon, isto porque a espécie $\text{O} - \text{H}$ favorece as transições não-radiativas do estado excitado (no caso do Eu^{3+} , o estado $^5\text{D}_0$) para o estado fundamental (para o Eu^{3+} , o estado $^7\text{F}_J$) [28], o que resulta na redução do valor do tempo de vida do estado excitado.

1.3 – Radiações Ionizantes

O termo radiação geralmente refere-se ao fluxo de energia na forma de ondas, particularmente as radiações eletromagnéticas, ou na forma de partículas, atômicas ou subatômicas, carregadas e não-carregadas. As radiações podem ser divididas em dois grupos principais: radiação ionizante e radiação não-ionizante. A propriedade decisiva da radiação para esta classificação é a sua capacidade para ionizar átomos ou moléculas [33].

As radiações ionizantes originam-se de processos atômicos ou nucleares, e são convenientemente caracterizadas em quatro tipos [34]:

- | | | |
|---|---|-----------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ Elétrons rápidos ▪ Partículas pesadas carregadas | } | Radiação de partículas carregadas |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ Radiação eletromagnética ▪ Nêutrons | } | Radiação não-carregada |

Os elétrons rápidos incluem partículas β (negativa ou positiva), que são emitidas em processos de decaimento nuclear, bem como elétrons energéticos produzidos por algum outro processo. As partículas pesadas carregadas abrangem os íons energéticos com massa de uma unidade de massa atômica ou maior, tais como partículas α , prótons, produtos de fissão, e outros produtos de reações nucleares. A radiação eletromagnética inclui raios-X emitidos no rearranjo de elétrons dentro do átomo, e os raios γ que originam de transições dentro do próprio núcleo. Enquanto os nêutrons são gerados em vários processos nucleares, estes freqüentemente são divididos em nêutrons lentos e nêutrons rápidos [34].

1.3.1 – Interação da Radiação com a Matéria

A radiação de partículas carregadas interage predominantemente com os elétrons presentes no meio, no qual ela passa, através da força coulombiana. Enquanto que as radiações não-carregadas não são sujeitas a forças coulombianas, em vez disso, estas radiações devem primeiro sofrer algum tipo de interação que altera completamente as

propriedades da radiação incidente. Em todos os casos, a interação resulta na transferência total ou parcial de energia da radiação incidente para elétrons ou núcleos dos átomos constituintes do meio, ou para partículas carregadas resultantes de reações nucleares [34].

Quando a radiação incidente é constituída por partículas carregadas, esta é chamada de radiação diretamente ionizante. No caso de nêutrons e fótons, as partículas responsáveis pela ionização são partículas secundárias, pois não pertencem à radiação incidente (radiação primária), elas surgem como resultado das interações da radiação primária com o meio. Neste caso, a radiação é então chamada de radiação indiretamente ionizante [35].

As radiações diretamente ionizantes incluem todas as partículas carregadas, tais como partículas β , partículas α , íons pesados, prótons e fragmentos de fissão. Todas as partículas carregadas perdem energia ao interagir com os elétrons orbitais ou com os núcleos dos átomos que compõem o material que atravessam. Existem dois processos importantes envolvendo a interação de elétrons orbitais: a excitação atômica ou molecular, com emissão de luz resultante da desexcitação, e a ionização, que envolve a ejeção de um elétron orbital, resultando na criação de um par iônico [35].

Partículas pesadas carregadas, tais como a partícula α , interagem com a matéria principalmente através de forças coulombianas entre sua carga positiva e a carga negativa dos elétrons orbitais dentro dos átomos do material absorvedor. Embora, interações da partícula com o núcleo também sejam possíveis, tais encontros ocorrem com menos frequência. Quando a partícula carregada entra em contato com um meio absorvedor, de imediato ela interage simultaneamente com muitos elétrons. Na maioria das interações, o elétron sente o efeito da força atrativa coulombiana quando a partícula passa nas suas proximidades. Dependendo da proximidade do encontro, este efeito pode ser suficiente para promover o elétron para um orbital mais energético dentro do átomo absorvedor (excitação) ou para remover completamente o elétron do átomo (ionização) [34]. Este mecanismo é denominado de perda de energia por colisão, embora não ocorram colisões no sentido que estamos habituados a tratar, sendo mais um efeito de interação elétrica à distância.

As partículas α perdem energia através do processo de ionização, que arranca elétrons do meio, levando a formação de íons. No início da trajetória da partícula α , esta

interage por pouco tempo com os elétrons dos átomos do meio, e a ionização é pequena. À medida que a partícula α vai perdendo energia (velocidade), ela passa a interagir mais fortemente com os elétrons dos átomos do meio, e assim seu poder de ionização vai aumentando até o momento em que ela captura elétrons do meio. A partir daí, o seu poder de ionização diminui até chegar a zero, quando se torna um átomo neutro (átomo de hélio) [35].

Elétrons rápidos, tais como as partículas β , além de perderem energia por interações coulombianas, principalmente pelas ionizações que causam no meio material que atravessam, eles também podem perder energia por um processo radiativo. Este processo radiativo de perda de energia ocorre através da produção de radiação eletromagnética, e é também chamada de *bremsstrahlung* [34]. Esta radiação eletromagnética é produzida quando um elétron passa através do campo elétrico de um núcleo. Este processo pode ser explicado pela teoria clássica da física, que diz que, qualquer carga quando acelerada deve emitir energia radiante. Neste caso específico, tais acelerações correspondem às deflexões do elétron em suas interações com o núcleo [34].

Como as partículas β são mais leves que outras partículas carregadas, sua velocidade para uma determinada energia é muito maior, e seu poder de ionização (formação de pares de íons por unidade de comprimento) é muito menor. Para uma dada energia, elas têm alcance bem maior que as partículas α . Em virtude de sua pequena massa, as partículas β , sofrem freqüentes espalhamentos (colisões) com pouca perda de energia, e conseqüentemente sua trajetória na matéria é bastante tortuosa [35].

As radiações indiretamente ionizantes incluem alguns tipos de radiação eletromagnética e nêutrons. Estas radiações interagem com a matéria dando lugar a radiações secundárias, que são ionizantes e perdem energia por colisões com os elétrons ou com o núcleo atômico [35].

A interação da radiação γ ou X com a matéria é bem diferente da que ocorre com partículas carregadas. A penetrabilidade dos raios γ ou X é muito maior devido à ausência de carga e massa, e sua absorção depende do tipo de interação que provoca. Existem vários processos que caracterizam a interação (absorção ou espalhamento) da radiação γ ou X com a matéria, estes processos dependem essencialmente da energia da radiação, e do meio material que ela atravessa. Como os fótons não têm massa (massa

de repouso nula) e não transportam carga elétrica, eles produzem ionização somente indiretamente quando incidem sobre os átomos. Na interação da radiação γ ou X com a matéria, a energia pode ser transferida por uma variedade de mecanismos, sendo que os três (efeitos secundários) mais importantes são: efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de par [34, 35].

Efeito fotoelétrico – No efeito fotoelétrico, um fóton sofre uma interação com um átomo, onde ocorre uma transferência total da energia do fóton (radiação γ ou X) a um único elétron orbital, que é então expelido do átomo absorvedor (processo de ionização). Neste efeito, toda a energia ($h\nu$) do fóton incidente é transferida ao elétron, o fóton desaparece e em seu lugar um elétron é expelido com uma energia dada por: $E_e = h\nu - E_b$, onde E_b representa a energia de ligação do elétron ao seu orbital. Este elétron expelido do átomo (denominado fotoelétron, radiação secundária ou ainda emissão corpuscular associada) poderá perder a energia recebida do fóton produzindo ionização e excitação em outros átomos [34, 35].

Além do fotoelétron, a interação também cria um átomo ionizado, com a ausência de um elétron em uma de suas camadas mais internas. Esta ausência do elétron é rapidamente suprida através da captura de um elétron livre do meio ou do rearranjo de elétrons de outras camadas do átomo. Neste processo de captura ou rearranjo de elétrons, um ou mais fótons característicos de raios-X podem ser gerado. Na maioria dos casos estes raios-X são reabsorvidos por outros átomos próximos ao sítio original através de um novo efeito fotoelétrico. Em alguns casos, a emissão do raio-X pode ser substituída por um outro processo, no qual a energia de excitação do átomo é transferida diretamente para um elétron mais externo, fazendo como que o elétron seja ejetado do átomo. Este elétron é chamado de elétron *Auger*, e este processo pode ser descrito como um efeito fotoelétrico interno [34].

O efeito fotoelétrico é o modo predominante de interação para raios γ ou X de energia relativamente baixa e para materiais absorvedor de número atômico alto (visto que este efeito é proporcional a Z^5), este efeito decresce rapidamente quando a energia aumenta, uma vez que outros efeitos começam a se tornar predominante. O efeito fotoelétrico depende da energia da radiação γ ou X e do número atômico do material absorvedor, para mostrar em que faixa de energia este efeito é predominante, temos, por

exemplo, que para o Pb^{82} o efeito fotoelétrico é predominante para energias menores que 0,6 MeV, e para o Al^{13} , é predominante para energias menores que 0,06 MeV [35].

Efeito Compton – Quando a energia da radiação γ ou X cresce, o efeito Compton torna-se mais freqüente que o efeito fotoelétrico. O processo de interação no efeito Compton ocorre entre o fóton (raios γ ou X) e o elétron, no material absorvedor. O fóton incidente é espalhado por um elétron periférico, que recebe apenas parte de sua energia. O fóton espalhado terá uma energia menor e uma direção diferente do fóton incidente [34, 35].

O efeito Compton é predominante em energias intermediárias, por exemplo, de 0,05 a 15 MeV para o Al^{13} , e de 0,5 a 4 MeV para o Pb^{82} , faixa em que a energia de ligação do elétron é desprezível. Assim, a interação do fóton é descrita como um espalhamento por um elétron livre, inicialmente em repouso. Este efeito depende ainda da densidade do elemento (número de elétrons/cm³), e decresce em função da energia dos fótons, mas não tão rapidamente como o efeito fotoelétrico. O efeito Compton é inversamente proporcional à energia do fóton, e proporcional ao número atômico do material absorvedor [35].

Formação de par – Uma das formas mais importantes de absorção da radiação eletromagnética de alta energia é a produção de par. Quando a energia do fóton excede duas vezes a energia equivalente à massa de repouso do elétron (duas vezes $E = 2m_e c^2 = 1,02 \text{ MeV}$), o processo de formação de par é energeticamente possível. A probabilidade desta interação permanece muito baixa até a energia do fóton se aproximar de vários MeV, e portanto, a formação de par é predominantemente confirmada para fótons (raios γ ou X) de alta energia. Na interação, que deve ocorrer no campo coulombiano de um núcleo, o fóton incidente desaparece e é substituído por um par elétron – pósiton. Todo excesso de energia transportada pelo fóton acima de 1,02 MeV, necessária para criar o par, é dividida entre o elétron e o pósiton na forma de energia cinética. O pósiton após transmitir sua energia cinética, por colisão, ao meio ambiente, volta a se combinar com um elétron e dá origem a dois fótons, cada um com uma energia de 0,511 MeV [34].

As interações das partículas carregadas e dos fótons com a matéria ocorrem predominantemente com os elétrons orbitais. Como os nêutrons não possuem carga elétrica e nem campo elétrico capaz de interagir com os elétrons orbitais, as interações ocorrem com os núcleos do material absorvedor [35]. Como resultado da interação, o

nêutron pode desaparecer e ser substituído por uma ou mais radiações secundárias, ou a energia ou direção do nêutron serem significativamente mudadas. Os produtos da reação resultantes da interação de nêutrons são quase sempre partículas pesadas carregadas [34]. Nêutrons rápidos (energia alta) e térmicos (energia baixa) causam modificações na estrutura dos materiais com que interagem. Por exemplo, numa rede cristalina metálica pode ocorrer deslocamento dos núcleos, o que leva a formação de defeitos no sólido, que pode alterar sensivelmente suas propriedades físicas e mecânicas. Em substâncias orgânicas e materiais não-cristalinos os efeitos da radiação é devido a diferentes mecanismos, como a quebra de ligações químicas covalentes, que leva a formação de radicais livres [35].

Na tabela 1.1 encontra-se um resumo dos tipos de interações das radiações nucleares com a matéria [35]. E a tabela 1.2 mostra as propriedades e os alcances de algumas radiações nucleares. Estes alcances são valores aproximados, visto que eles dependem da energia das radiações [35].

Tabela 1. 1– Interações das radiações nucleares

Radiação	Processo	Observação
<i>Alfa</i>	Colisões inelásticas com elétrons ligados	Excitação e ionização
<i>Beta</i>	1) Colisões inelásticas com elétrons atômicos 2) Frenamento no campo nuclear	Excitação e ionização Emissão de bremsstrahlung
<i>X e g</i>	1) Efeito fotoelétrico 2) Efeito Compton 3) Produção de par	Fóton completamente absorvido Parte da energia do fóton é absorvida Fóton absorvido
<i>Nêutrons</i>	1) Espalhamento elástico 2) Espalhamento inelástico 3) Processo de captura	Modificações na estrutura dos materiais

Tabela 1. 2 – Propriedades das radiações nucleares

Radiação	Massa (uma)	Carga	Alcance no ar	Alcance no tecido
<i>Alfa</i>	4	+2	3 cm	0,04 mm
<i>Beta</i>	1/1840	-1 (+1)	3 m	5 mm
<i>X e g</i>	0	0	Muito grande	Através do corpo
<i>Nêutrons rápidos</i>	1	0	Muito grande	Através do corpo
<i>Nêutrons térmicos</i>	1	0	Muito grande	15 cm

1.3.2 – Sistemas de Detecção

Visto que, as radiações ionizantes não podem ser percebidas pelos sentidos humanos, a detecção destas envolve o uso de um meio capaz de absorver um pouco de sua energia, e com isto convertê-la numa forma que possa ser transformada num sinal mensurável. A maioria dos métodos de detecção de radiação está baseada na descoberta de tais mecanismos de conversão [35].

Devido às características diferentes das radiações ionizantes, métodos de detecção apropriados devem ser selecionados de acordo com as características de cada tipo de radiação. De um modo geral, nenhum método ou sistema de detecção pode ser igualmente aplicado a mais de um tipo de radiação [35].

O sistema detector desenvolvido para uma radiação específica utiliza as interações características desta radiação com o material absorvedor (material usado com detector) e avalia o efeito destas interações, através da alteração de alguma propriedade do sistema que possa ser quantificável.

Os detectores de radiação mais utilizados são os que usam um gás como meio de interação com a radiação. Mas existem também detectores que utilizam materiais no estado sólido como meio de interação com a radiação. Os princípios dos detectores de estado sólido serão tratados com mais detalhes logo adiante.

Todos os detectores, que usam um gás como meio que interage com a radiação, são construídos com base na coleta dos íons produzidos no volume sensível do detector, pela passagem da radiação ionizante [35]. Estes detectores têm usos importantes na

medicina, e estão entre os primeiros detectores de radiação nuclear. Os tipos mais comuns são [35]: *câmaras de ionização*, usadas para calibração de doses e monitores de laboratórios; *contadores proporcionais*, usados para medidas de partículas carregadas e espectrometria de raios-X; e *tubos Geiger – Müller* (contadores G – M) usados para medir radiação ambiental.

1.3.2.1 – Detectores de Estado Sólido

Um dos primeiros detectores de radiação ionizante foi um dispositivo no estado sólido, o material termoluminescente $\text{CaSO}_4:\text{Mn}$. Mas este foi gradualmente substituído por outros dispositivos, especialmente a câmara de ionização a gás [36]. O interesse nos detectores de estado sólido voltou após a Segunda Guerra Mundial, quando a área da física do estado sólido teve um considerável avanço. Em geral, podemos dizer que qualquer material sólido que mostre pelo menos um parâmetro mensurável variando em função da dose absorvida pelo material, por algum tipo de radiação ionizante, pode servir como base para um sistema detector de estado sólido [36].

No sólido cristalino, os elétrons são dispostos segundo o modelo de bandas de energia (ver figura 1.5), onde os níveis de energia disponíveis para os elétrons estão divididos em bandas permitidas, separadas por intervalos de energia que o elétron não pode ocupar, que são chamadas de bandas proibidas. A banda completamente preenchida de mais alta energia é chamada de banda de valência. A interação de um fóton ou de uma partícula carregada com o sólido pode fazer com que o elétron receba energia suficiente para ser transferido da banda de valência para banda de condução, este processo é conhecido como ionização. A ausência de um elétron na banda de valência é conhecida com buraco. No caso da ionização o elétron e o buraco não estão ligados, e são livres para moverem-se independentemente, e assim contribuírem para condutividade elétrica do cristal. Assim a variação na condutividade do material pode ser usada como um parâmetro de detecção de radiação. Os materiais que possuem estas características são conhecidos como detectores de condutividade elétrica [36].

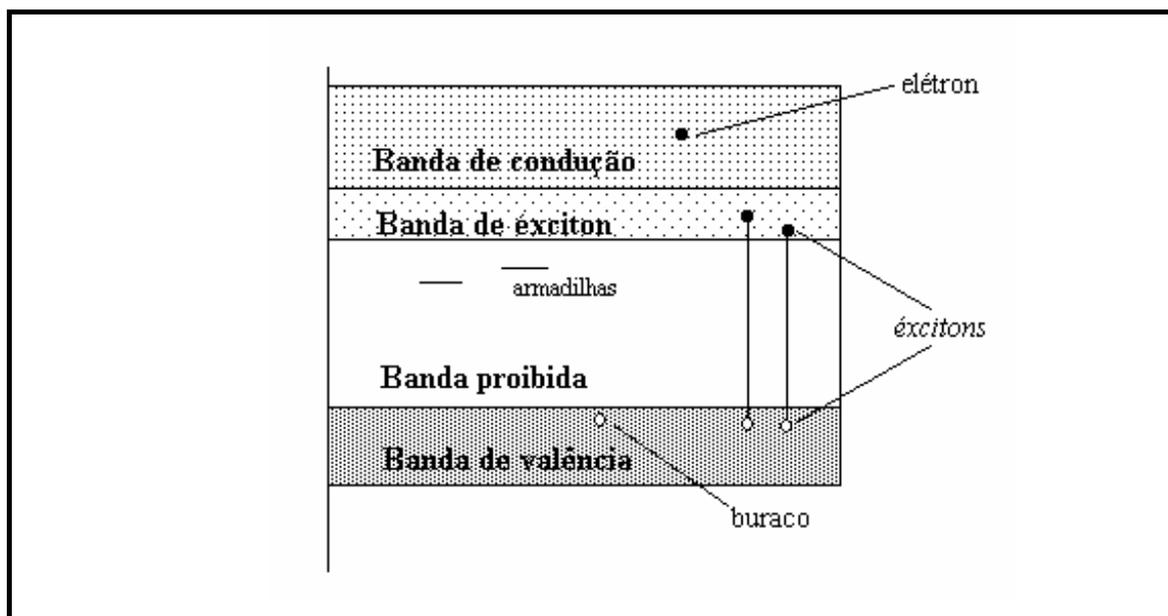


Figura 1. 5 – Diagrama de bandas de energia.

Quando a energia fornecida ao elétron não é suficiente para ele alcançar a banda de condução, e sim, a banda de excitação, o par elétron-buraco permanece ligado eletrostaticamente. Este processo é chamado de excitação, e o par elétron-buraco resultante é conhecido como *excíton*. Um excíton pode migrar no cristal, mas não contribui para condutividade elétrica. O conceito de banda de energia também pode ser aplicado a materiais amorfos, tais como, vidros ou polímeros orgânicos, que não possuem uma estrutura regular como os sólidos cristalinos [36].

Elétrons, buracos e excítonos podem ficar presos nas chamadas armadilhas, que são imperfeições ou impurezas na estrutura do sólido localizadas na banda proibida. Um exemplo de armadilha de elétrons é o excesso de íons positivos presentes numa rede cristalina, ou num vidro, ou como parte de uma molécula num sólido orgânico. Já o excesso de íons negativos funciona como armadilha de buracos. A presença de átomos estranhos no sólido também pode dar origem a armadilhas se os correspondentes níveis de energia estiverem na banda proibida [36].

Quando um elétron ou buraco fica preso numa armadilha, onde a transição do estado excitado para o estado fundamental é permitida, um fóton pode ser emitido. Este processo de emissão de luz é chamado de luminescência. Mas se a probabilidade de tais transições diretas é pequena, o elétron (ou buraco ou excíton) permanece na armadilha por um tempo muito longo. Neste caso, o novo estado físico do sólido será

relativamente estável a temperatura ambiente. Um exemplo de um centro estável é o *centro-F* (centro de cor) no cristal de KCl. Tais centros possuem níveis de energia excitado, no caso do KCl a energia de excitação do centro-F corresponde a luz visível. Assim bandas de absorção óptica podem ser observadas em sólidos quando elétrons (buracos ou éxciton) ficam presos em vários tipos de centros [36].

A intensidade de absorção óptica pode ser um parâmetro usado na detecção de radiação, já que ela é proporcional ao número de centros que contribuem para a banda de absorção. E o número de centros, por sua vez, é proporcional a dose de radiação absorvida pelo material. É naturalmente desejável que os centros criados por irradiação sejam imediatamente formados e também sejam estáveis, mas na prática poucas substâncias satisfazem completamente estas condições. O número de centros de absorção óptica geralmente decresce com o tempo, como resultado da liberação dos elétrons (ou buracos) por efeito térmico ou através da luz ultravioleta, ocorrendo assim transições diretas das armadilhas para o estado fundamental, ou como resultado de reações com o oxigênio. Mas em algumas substâncias os centros ópticos fornecem um registro relativamente permanente da quantidade de radiação absorvida. Desde que a medida de absorção óptica nestes materiais, normalmente não destrói os centros de cor, medidas repetidas confirmatórias podem ser realizadas numa dada amostra. Os materiais usados com dosímetro de absorção óptica podem ser vidros, plásticos incolores, e corantes suportados em polímeros ou vidros [36]. Podemos citar alguns exemplos desde materiais como [36]: vidro de fosfato ativado com prata, vidro de cobalto borossilicato, polimetacrilato de metila, policloreto de vinila, polietileno teraftalato, e um polimetacrilato de metila colorido, comercialmente disponível, o *Perspex Red 400*.

Quando elétrons, buracos e éxcitons ficam presos em armadilhas no sólido, é também provável que haja alteração na resposta da luminescência do material, quando este é irradiado por luz ultravioleta [36]. Se o resultado for a formação de centros fotoluminescentes estáveis, devido ao efeito da radiação ionizante, o fenômeno é chamado de radiofotoluminescência [37]. No entanto, pode também ocorrer um decréscimo na luminescência de um material, quando este é excitado com ultravioleta, esta redução é atribuída à produção, pela radiação ionizante, de novos centros de imperfeições que suprimem a luminescência. Esta *degradação de luminescência* pode ser utilizada como um meio de medir a dose de radiação absorvida. Um exemplo de

materiais que sofrem degradação de luminescência é o antraceno e p-quaterfenil [36]. No caso de materiais que apresentam o fenômeno de radiofotoluminescência e que podem ser usados com dosímetro, temos como exemplo, os vidros de fosfato ativado com prata [36]. A radiação ionizante produz dois efeitos nestes vidros, que é, um aumento na absorção óptica sobre uma ampla região do UV-visível, e a formação de centros fluorescentes estáveis que emitem sobre excitação de luz ultravioleta [36].

Os elétrons (ou buracos) presos em armadilhas no sólido que foram expostos a radiação ionizante podem ganhar, através do aquecimento do material, energia térmica suficiente para serem liberados, e retornarem ao estado fundamental. Se o processo ocorre com emissão de luz, é então chamado de termoluminescência. A quantidade total de luz emitida no aquecimento será proporcional ao número de elétrons (ou buracos) libertados das armadilhas. A medida da quantidade total de luz emitida fornece a dose de radiação absorvida pela substância. O material depois de aquecido a uma temperatura conveniente por tempo suficiente, e subsequentemente resfriado, normalmente retorna a sua condição original e está preparado para registrar mais uma exposição à radiação. Exemplos de materiais usados como detectores termoluminescente são o fluoreto de cálcio (CaF_2) e o fluoreto de lítio (LiF) [36].

1.3.3 – Efeito da Radiação Ionizante em Vidros de Sílica

A radiação ionizante pode induzir mudanças nas propriedades físicas e químicas de vidros. Estas mudanças não dependem apenas do tipo de radiação, mas também da composição do vidro [38]. Para os vidros de sílica, ao qual iremos nos restringir, o efeito da radiação ionizante tem sido bastante estudado desde da metade da década de 50 [39].

A maior parte dos estudos descritos na literatura, sobre o efeito da radiação ionizante em vidros de sílica, utiliza a técnica de ressonância paramagnética de elétrons (EPR). A EPR é uma técnica espectroscópica baseada na absorção de microondas por elétrons desemparelhados, em função de um campo magnético aplicado externamente [40]. A EPR é uma técnica sensível (em escala atômica) para os defeitos induzidos por radiação na estrutura da sílica [41], isto porque, a irradiação da sílica resulta na formação de centros de defeitos paramagnéticos [42].

A maioria dos defeitos induzidos por radiação em vidros óxidos comuns podem ser interpretados em termo de aprisionamento de elétron ou buraco nos sítios de falhas pré-existentes na estrutura do vidro. Tais falhas podem ser vacâncias de oxigênio, oxigênio não-ligado, ligações tensionadas, ou um átomo substituído com diferente valência ou afinidade eletrônica. Desta forma, o estudo através de EPR dos centros induzidos por radiação contribui para o conhecimento das falhas pré-existentes nos vidros não irradiados [43].

Os centros de defeitos, induzidos por radiação ionizante, identificados em sílica fundida são: centro E', radicais peróxidos e centro de buraco em oxigênio não-ligado (NBOHC = *non-bridging oxygen hole center*) [41]. O centro E' é o mais conhecido dos centros de defeitos em vidro de sílica [43]. O centro E' compreende um elétron desemparelhado no orbital híbrido sp^3 do Si, numa unidade piramidal SiO_3 , onde em geral os três oxigênios estão ligados a outros átomos na rede do vidro [40]. Tem sido mostrado, que o precursor do centro E' deve ser uma vacância de oxigênio ($O_3 \equiv Si-Si \equiv O_3$) contendo dois elétrons, e quando um destes é removido (um buraco é aprisionado) o centro paramagnético resultante é estabilizado por uma relaxação na estrutura dos dois silícios, como pode ser visto na figura 1.6(a) [40].

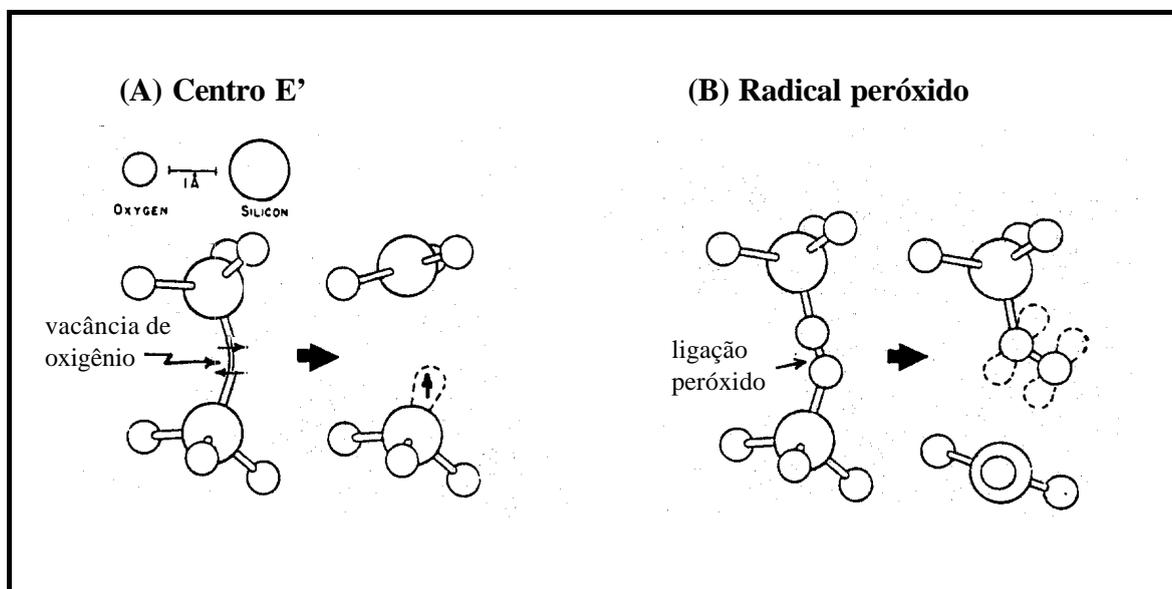


Figura 1. 6 – Modelos para a formação de um centro E' (A) e de um radical peróxido (B) em vidros de sílica.

O radical peróxido e o NBOHC têm sido identificados com dois centros paramagnético no oxigênio. Os trabalhos na literatura sugerem que o radical peróxido na sílica tem a estrutura $O_3\equiv Si-O-O\cdot$, tendo com precursor uma ligação peróxido ($O_3\equiv Si-O-O-Si\equiv O_3$), como é mostrado na figura 1.6(b) [40]. O radical peróxido é predominante em sílica com baixa quantidade de água (concentração de OH menor que 10 ppm) [40]. Já o NBOHC é comumente observado em sílica irradiada contendo uma quantidade relativamente alta de água (concentração de OH aproximadamente de 1000 ppm). Estudos mostram que o NBOHC consiste de um elétron desemparelhado num orbital puro p de um oxigênio único, com a estrutura $O_3\equiv Si-O\cdot$, e acredita-se que o oxigênio em questão é um oxigênio não-ligado. Desta forma, o seu precursor deve ser o $O_3\equiv Si-O-H$. O modelo sugerido para a formação do NBOHC é mostrado na figura 1.7 [40].

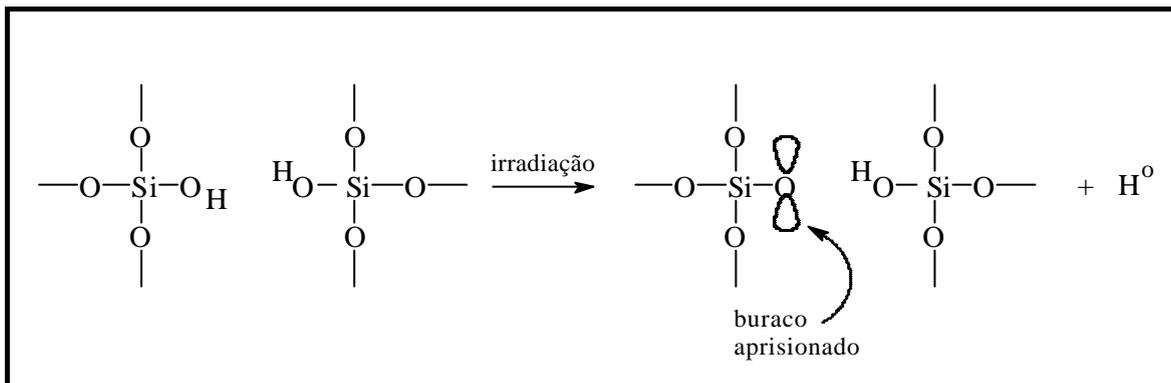


Figura 1. 7 – Modelo proposto para a formação de um NBOHC.

Defeitos induzidos por radiação ionizantes, em sílica preparada pelo processo sol-gel, também tem sido estudado por EPR [6, 7]. Os centros de defeitos presentes neste tipo de sílica dependem muito das condições em que os géis de sílica foram obtidos, como por exemplo, tipo de precursor, condições de secagem e tratamento térmico. Géis preparados a partir da hidrólise de TEOS em etanol, quando irradiados antes das amostras serem submetidas ao tratamento térmico, apresentaram radicais álcool etílico (CH_3CHOH) [7]. Mas, quando estas amostras foram tratadas termicamente a aproximadamente $600^\circ C$ e depois irradiadas apresentaram defeitos tipo O_2^- e centro E' [7].

Um outro estudo mostra os centros de defeitos gerados em géis de sílica preparado com várias razões de $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ e com tratamentos térmico diferentes [6]. As amostras apresentaram, independente da razão $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$ e da temperatura de tratamento térmico até aproximadamente 400°C , centros de defeitos tipo O_2^- . Mas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, diferentes defeitos foram detectados dependendo da razão $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS}$. Os géis com razão de $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 4$ tratados a 700°C , quando irradiados, apresentaram radicais metila ($\cdot\text{CH}_3$), porém quando tratados a 1000°C , estes apresentaram dois tipos de defeitos, o íon CO_2^- e o centro E' . Os géis com $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 8$, também foram tratados nestas mesmas temperaturas antes de irradiados, a 700°C apresentaram como defeito o íon CO_2^- , e a 1000°C o íon CO_2^- e outro defeito sugerido ser um centro E' . Por fim, os géis com $\text{H}_2\text{O}:\text{TEOS} = 16$, tratados a 900°C e irradiados, apresentaram como defeitos o centro E' e NBOHC, mas quando tratados a 1000°C os defeitos gerados pela radiação foram atribuídos ao O_2^- em três diferentes posições intersticiais.

Os exemplos citados acima foram para mostrar como os defeitos gerados em géis de sílica, quando estes são submetidos à radiação ionizante, dependem dos vários fatores envolvidos na obtenção destes géis.

1.4 – Objetivo do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo preparar géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} a partir do processo sol-gel, e submeter estes géis à radiação γ a fim de estudar os efeitos desta radiação nestes géis de sílica. Mas, particularmente o nosso interesse é estudar os efeitos da radiação γ nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} presente nestes géis de sílica. Isto porque, num estudo preliminar realizado no nosso grupo de pesquisa verificou-se um aumento nas intensidades de emissão do íon Eu^{3+} presente em géis de sílica, quando estes eram submetidos à radiação γ , em relação aos mesmos géis não irradiados. Este fato nos despertou bastante interesse e foi o ponto de partida para este trabalho, juntamente com o fato de que, apesar de existirem várias pesquisas na área de sol-gel que utilizam matrizes de sílica dopadas com íons lantanídeos, não temos até o momento o conhecimento de pesquisa alguma que esteja direcionada ao estudo dos

efeitos da radiação γ nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nos géis de sílica. Embora existam pesquisas que envolvem radiação ionizante e géis de sílica, estas estão mais direcionadas ao estudo dos centros de defeitos que são produzidos nestes géis, por meio desta radiação.

O nosso principal interesse em estudar os efeitos da radiação γ nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nestes géis de sílica, é verificar se é possível utilizar estes géis como dosímetro de radiação γ . Visto que, se isto for possível teremos um novo material, que utiliza as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} , para ser usado como dosímetro de radiação γ . Já existem trabalhos na literatura de materiais que são dopados com íons lantanídeos e podem ser usados como dosímetro de radiação ionizante, no entanto, estes são materiais termoluminescentes [44,45].

CAPÍTULO 2

2 – Experimental

2.1 – Reagentes

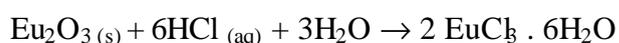
Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho, com suas respectivas procedências, são listados a seguir:

- Tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 98% - Merck;
- Óxido de európio (Eu_2O_3) 99,99% - Sigma;
- Ácido clorídrico (HCl) p.a. - Vetec;
- Etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) p.a. - Reactif;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) p.a. – Merck.

2.2 – Solução Etanólica de Cloreto de Európio Hexahidratado ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

A solução de EuCl_3 foi preparada partindo-se de 1,0g de Eu_2O_3 fazendo-se em seguida a adição de 17,3mL de uma solução aquosa de HCl 1M (solução preparada com água do Milli-Q). O sistema foi colocado sob agitação e aquecimento, e logo em seguida todo o Eu_2O_3 tinha reagido resultando numa solução incolor e transparente. Verificou-se o pH da solução com papel indicador, e esta apresentou pH 1. Deixou-se então a solução evaporar chegando quase à secura, em seguida diluiu-se com água (purificada no Milli-Q) e mediu-se novamente o pH da solução, este continuava em pH 1. Repetiu-se este procedimento de secagem e diluição da solução várias vezes até obter-se uma solução resultante límpida e com pH 5. Depois disso, deixou-se a solução evaporar até eliminar quase toda a água, adicionou-se etanol absoluto, e em seguida evaporou-se o etanol até obter-se um pó (EuCl_3). Repetiu-se o procedimento de adicionar etanol e em seguida evaporá-lo por mais duas vezes. O cloreto de európio obtido ao final deste processo foi dissolvido em etanol absoluto e transferido para um balão volumétrico de 50mL, completando-se o volume do balão com etanol.

A reação de formação do cloreto de európio é mostrada abaixo:



A concentração do íon európio na solução foi determinada através de uma titulação complexométrica com EDTA. Assim tomou-se uma alíquota de 1,0mL da solução de EuCl_3 , adicionou-se 10,0mL de uma solução tampão de acetato com o indicador xylenol orange, em seguida titulou-se esta solução com uma solução de EDTA 0,01M. A concentração apresentada pela solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi 0,107M.

2.3 – Síntese dos Géis de Sílica Dopado com Európio

Os géis monolíticos de sílica foram preparados através do processo sol-gel por catálise ácida partindo de TEOS, água e etanol. Dois tipos de matriz de sílica foram preparadas, a diferença entre elas está apenas na razão molar TEOS : H_2O . Na primeira matriz, matriz A, a razão molar TEOS : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O foi 1 : 4 : 4, enquanto na segunda matriz, matriz B, a razão molar TEOS : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O foi 1 : 4 : 16. Cada matriz de sílica foi dopada com duas concentrações diferentes do íon Eu^{3+} (1% e 1,8% de Eu^{3+}). A concentração de európio é expressa em termo da percentagem de massa do íon Eu^{3+} em relação à massa de TEOS usada para preparar a amostra.

Quatro tipos de amostras foram preparadas, variando-se a razão molar TEOS : H_2O e a concentração de íon Eu^{3+} . A tabela 2.1 mostra a composição para os diferentes tipos de amostra.

Tabela 2. 1 – Composição dos quatro tipos de amostras preparadas neste trabalho.

Amostra	Razão molar TEOS : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$: H_2O	Concentração do íon Eu^{3+} (% em massa)
A1	1 : 4 : 4	1,0
A2	1 : 4 : 4	1,8
B1	1 : 4 : 16	1,0
B2	1 : 4 : 16	1,8

As amostras foram preparadas adicionando-se a um béquer 1,0mL de TEOS seguido de certas quantidades de etanol, água e da solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,107M, de acordo com o tipo de amostra, em seguida adicionou-se a esta mistura uma gota de HCl

p.a. As quantidades dos reagentes utilizados para cada tipo de amostra encontra-se na tabela 2.2. Os volumes dos reagentes foram medidos na temperatura de aproximadamente 25°C, isto porque as densidades destes são dadas para esta temperatura, como também a calibração das vidrarias volumétricas é feita para esta temperatura. Após a adição do HCl mediu-se o pH da mistura com papel indicador, e valor foi pH = 1. Em seguida, cobriu-se o béquer com um vidro de relógio e colocou-se o sistema sob agitação constante e aquecimento a aproximadamente 45°C durante uma hora e meia para as matrizes A, e durante duas horas para as matrizes B. Ao término desta etapa transferiu-se a mistura para um recipiente de teflon, tampando-se este com uma placa de Petri. Depois disso, a amostra foi colocada num dessecador sob umidade relativa de 47%. A umidade relativa de 47% dentro do dessecador é alcançada colocando-se um recipiente contendo uma solução de ácido sulfúrico com concentração de 624g/L. A amostra permaneceu no dessecador até a obtenção de um gel duro (gel seco), depois disso, foi retirada do dessecador e mantida sob condições ambientes.

Tabela 2. 2 – Quantidades dos reagentes usados na preparação dos quatro tipos de amostras.

Amostra	Volume dos Reagentes (mL)			
	<i>TEOS</i>	<i>Etanol</i>	<i>Água</i>	<i>Sol. de EuCl₃</i>
A1	1,0	0,47	0,32	0,59
A2	1,0	--X--	0,32	1,04
B1	1,0	0,47	1,29	0,59
B2	1,0	--X--	1,29	1,04

2.4 – Tratamento Térmico das Amostras

Algumas amostras foram submetidas a um tratamento térmico, este foi realizado em duas temperaturas diferentes. As amostras foram aquecidas em forno resistivo colocando-se estas no forno ainda à temperatura ambiente e em seguida ligando-se o forno a 200°C, quando a temperatura do forno foi atingida, as amostras foram deixadas por uma hora nesta temperatura. Após este período desligou-se o forno e deixou-se a

temperatura chegar até próximo a temperatura ambiente para as amostras serem retiradas. Algumas amostras, além do tratamento térmico a 200°C, foram submetidas a um tratamento a 800°C. Assim, pegou-se as amostras que já tinham sido tratadas a 200°C e aqueceu-se em forno resistivo a 800°C por uma hora, repetindo o mesmo procedimento realizado no aquecimento a 200°C.

2.5 – Irradiação dos Géis de Sílica

As amostras foram irradiadas a temperatura ambiente com raios- γ de uma fonte de ^{60}Co (gamma cell, Cobalt Irradiator, Radionics Laboratory, Scotch Plains, New Jersey, U.S.A.) com taxa de dose de 0,25Gy/min (Gy = gray), obtida através da calibração por dosimetria Frick. A dose de radiação γ recebida pelas amostras variou de 0 a 5000Gy. Esta dose foi calculada multiplicando-se o tempo (t) em que a amostra ficou exposta à radiação pela taxa de dose (d) da fonte, como mostra a expressão abaixo:

$$\text{Dose recebida pela amostra} = d \cdot t$$

2.6 – Técnicas de Caracterização Utilizadas

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial, espectroscopia de emissão e medidas de tempo de vida.

2.6.1 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise de espectroscopia no IV dos géis de sílica não irradiados, irradiados e tratados termicamente foi realizada em pastilha de KBr. Os espectros das amostras foram obtidos utilizando o espectrômetro com Transformada de Fourier (FTIR) modelo IFS 66 da Bruker na região entre 4000 a 400 cm^{-1} . Os resultados foram analisados pelo programa Spectroscopic Software OPUS da Bruker.

2.6.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises de DTA foram realizadas apenas com os géis não irradiados. As medidas foram feitas com um pequeno pedaço (aproximadamente 10 mg) das amostras em placas de platina, sob fluxo constante de N₂ (vazão de 20mL/min), utilizando-se a alumina como referência. As análises foram processadas numa faixa de temperatura que teve início na temperatura ambiente e foi até 800°C, numa velocidade de aquecimento de 10°C/min. O equipamento utilizado nessas análises foi o DTA-50 da Shimadzu.

2.6.3 – Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas com os géis não irradiados e irradiados. As amostras irradiadas destinadas para o TGA, após serem submetidas à radiação foram mantidas num recipiente de vidro vedado, a fim de evitar absorção de umidade do ambiente.

As medidas de TGA foram realizadas com um pequeno pedaço (aproximadamente de 10 a 20 mg) das amostras em placa de platina sob fluxo constante de N₂ (vazão de 20mL/min), numa faixa de temperatura que teve início na temperatura ambiente e foi até 900°C, a uma taxa de 10°C/min. As análises foram feitas utilizando-se o TGA-50 da Shimadzu.

2.6.4 – Espectroscopia Eletrônica de Emissão

As análises de espectroscopia de emissão foram realizadas com os géis não irradiados, irradiados e tratados termicamente. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando-se um espectrômetro Jobin-Yvon modelo Ramanor U-1000 com duplo monocromador. Para excitar a amostra foi utilizada uma lâmpada de Xe (150W), e a seleção do comprimento de onda de excitação foi feita por meio de um monocromador Jobin-Yvon modelo H-10. Utilizou-se como detector uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por um sistema peltier. O registro do sinal foi feito por meio de uma interface Spectralink conectada a um microcomputador IBM e o processamento do sinal foi realizado com o auxílio do programa Prism.

2.6.5 – Medidas de Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida foram realizadas com os géis não irradiados, irradiados e tratados termicamente. Para determinação do tempo de vida das amostras, estas foram excitadas com um laser Nd : YAG modelo GCR-170 da Spectra-Physics com comprimento de onda de 370nm (terceiro harmônico). O comprimento de onda de emissão escolhido para monitorar o tempo de vida das amostras foi 593nm. A seleção deste comprimento de onda foi feita utilizando-se um monocromador Jobin-Yvon modelo H-10. A detecção do sinal foi realizada por meio de um tubo fotomultiplicador Hamamatsu, modelo IP28S, acoplado a um osciloscópio. O registro do sinal foi feito através de um microcomputador utilizando o programa Wavestar.

CAPÍTULO 3

3 – Resultados e Discussão

Os géis monolíticos de sílica dopados com Eu^{3+} foram obtidos através do processo sol-gel. As reações químicas envolvidas neste processo, como mencionamos no capítulo 1, são reações de hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos. Neste trabalho, os géis foram sintetizados através de reações de hidrólise e condensação do alcóxido de silício (TEOS), catalisadas por ácido.

O tempo de gelificação e o tempo necessário para obter-se o gel duro (gel seco a temperatura ambiente) foram diferentes para as amostras preparadas com a matriz A (razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$), das amostras preparadas com a matriz B (razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 16$). A gelificação das amostras preparadas com a matriz A ocorreu em media dentro de 20 h após a mistura ser transferida para o recipiente e deixada em repouso, enquanto que, a gelificação das amostras preparadas com a matriz B ocorreu dentro de 3 a 4 dias após as amostras terem sido preparadas. O tempo total do processo, ou seja, tempo necessário para obter um gel duro, para as amostras preparadas com a matriz A ficou entre 8 a 15 dias, enquanto que para as amostras preparadas com a matriz B este tempo foi de 20 a 25 dias. Após este período as amostras (géis de sílica secos a temperatura ambiente) foram obtidas na forma de um monolito e livres de rachaduras.

Esta diferença no tempo de gelificação e no tempo total do processo para os dois tipos de matrizes, se deve ao excesso de água na matriz B em relação a matriz A, visto que este é único parâmetro que muda de uma matriz para outra. Uma explicação para este fato pode ser dada tomando como base as reações envolvidas na hidrólise e condensação do processo sol-gel. A reação de hidrólise, como pode ser vista no capítulo 1, é favorecida pelo excesso de água, visto que esta se encontra no lado dos reagentes e o seu excesso desloca a reação para o lado dos produtos. Ao contrario da hidrólise, numa das reações de condensação a molécula de água encontra-se no lado dos produtos, e com isto, o excesso de água pode retardar o avanço da reação de condensação ou ainda promover reação de depolimerização (inverso da reação de condensação) [13]. Como as reações de condensação é que são responsáveis pelo crescimento das cadeias de sílica resultando na gelificação, e pelo aumento da conectividade destas cadeias levando ao endurecimento da rede de sílica, conseqüentemente o retardamento destas reações resulta no aumento do tempo de gelificação e no tempo total do processo. Desta

forma, podemos dizer que a matriz B apresenta o tempo de gelificação e o tempo total do processo maior do que o da matriz A, porque as reações de condensação na matriz B, que tem excesso de água em relação a matriz A, irão se desenvolver numa velocidade menor do as reações de condensação na matriz A.

Após obter-se o gel seco algumas amostras foram tratadas termicamente, e todas as amostras submetidas a este tratamento apresentaram rachaduras. Estas rachaduras provavelmente foram provocadas pela saída da fase residual, tais como água e resíduos orgânicos, que ainda permanecem nos géis de sílicas após a secagem, e são eliminados durante o tratamento térmico dos géis.

3.1 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

A análise espectroscópica na região do IV foi realizada com os géis dopados com Eu^{3+} , e também com os géis de sílica sem dopagem (as matrizes de sílica). Para as matrizes A e B os espectros foram realizados com os géis na forma que estes foram obtidos, ou seja, o gel seco a temperatura ambiente sem nenhum tratamento posterior. Os resultados são mostrados nas figuras 3.1 e 3.2 correspondendo as matrizes A e B respectivamente. Para as amostras A1-(1), A2-(1), B1-(1), B2-(1) (o número entre parênteses indica a numeração da amostra) os espectros foram obtidos com os géis secos sem nenhum tratamento posterior, com os géis irradiados com uma dose de 1000 Gy, e com os géis tratados termicamente a 200 e 800°C. Os resultados são apresentados nas figuras 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, correspondendo às amostras A1-(1), A2-(1), B1-(1), B2-(1) (ver tabela 2. 1) respectivamente.

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido usada na literatura para observar as mudanças química e estrutural que ocorrem nos géis de sílica resultante do tratamento térmico [21]. No nosso trabalho, o espectro de IV foi utilizado não apenas para observar as mudanças que ocorreram nos géis de sílica dopados com európio quando estes foram tratados termicamente, mas também foi usado para observar que mudanças ocorreram quando estes géis foram submetidos à radiação γ .

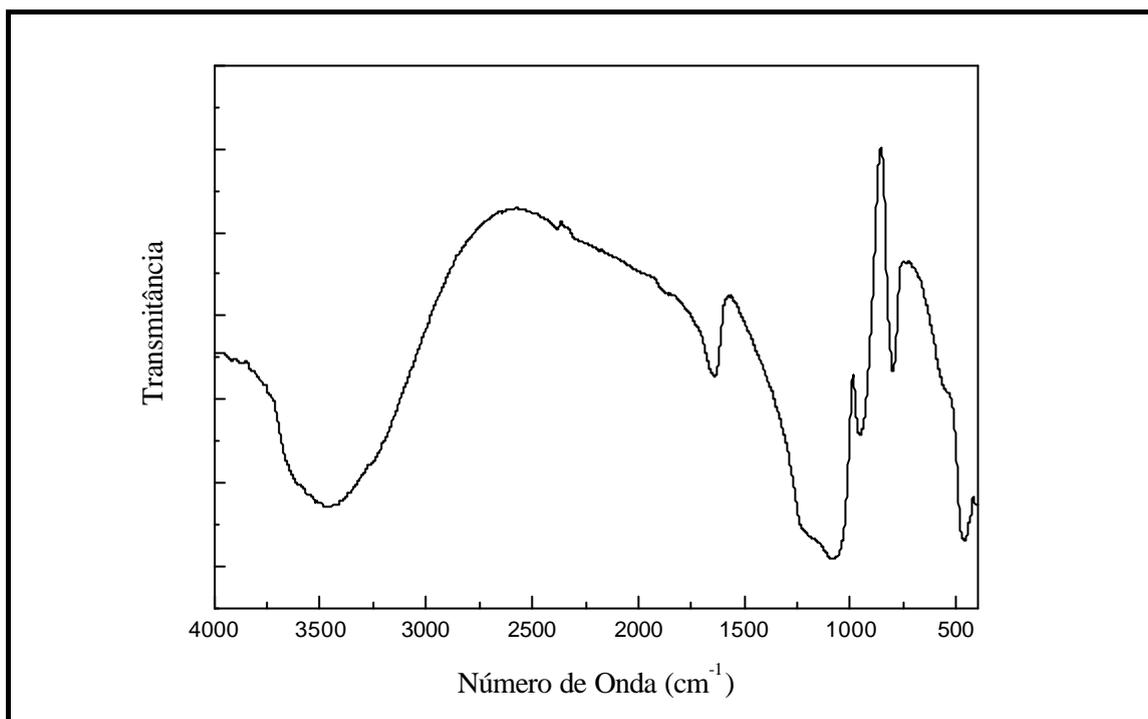


Figura 3. 1 – Espectro de absorção na região do infravermelho da matriz A

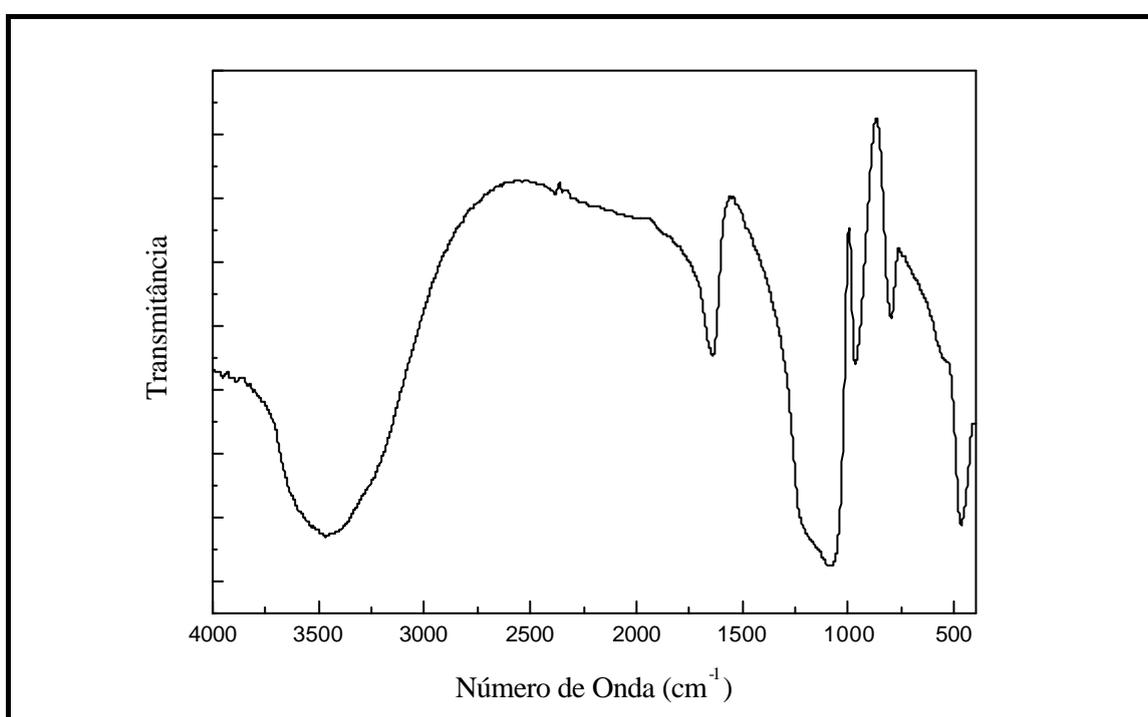


Figura 3. 2 – Espectro de absorção na região do infravermelho da matriz B

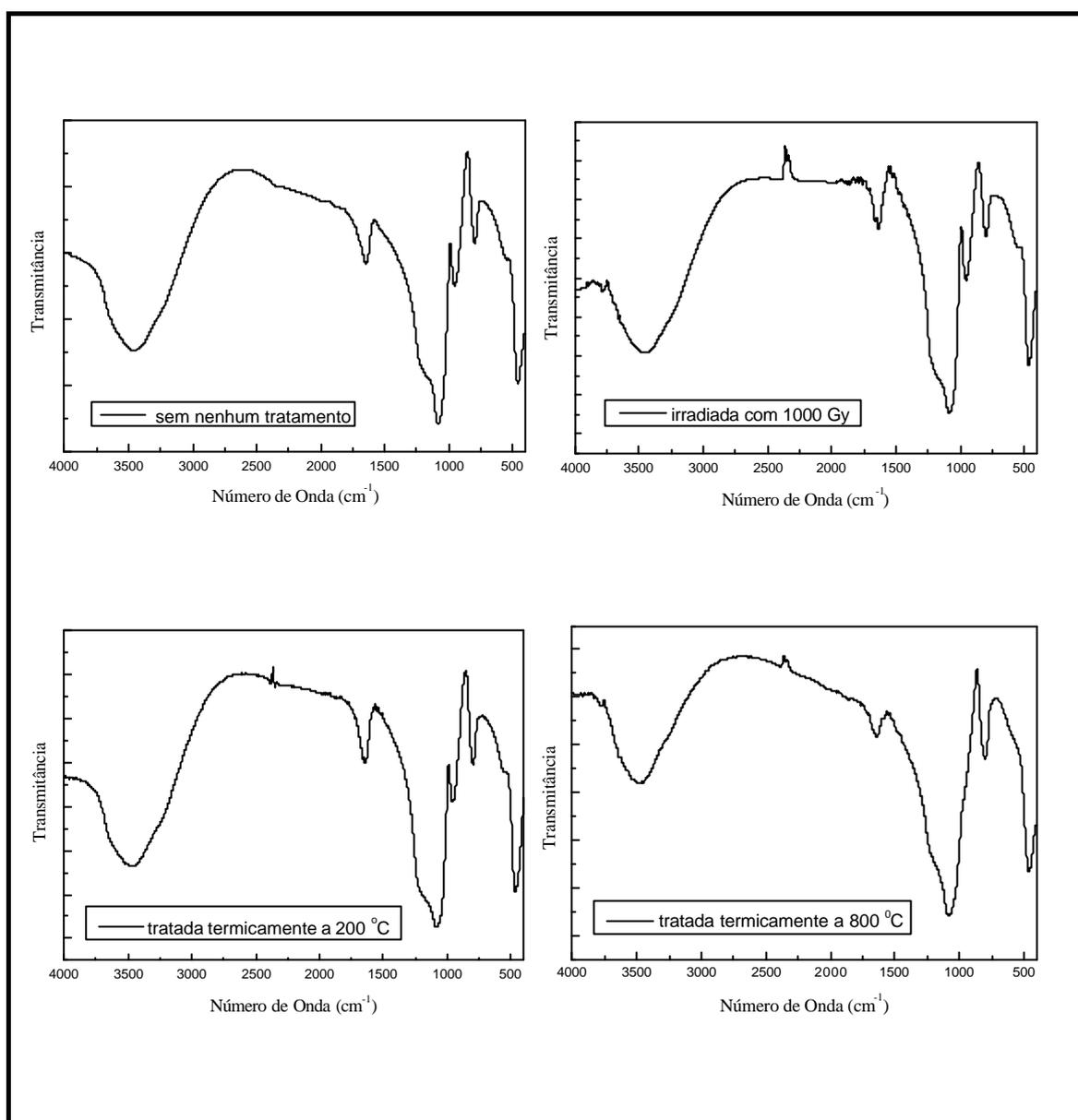


Figura 3.3 – Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra A1-(1)

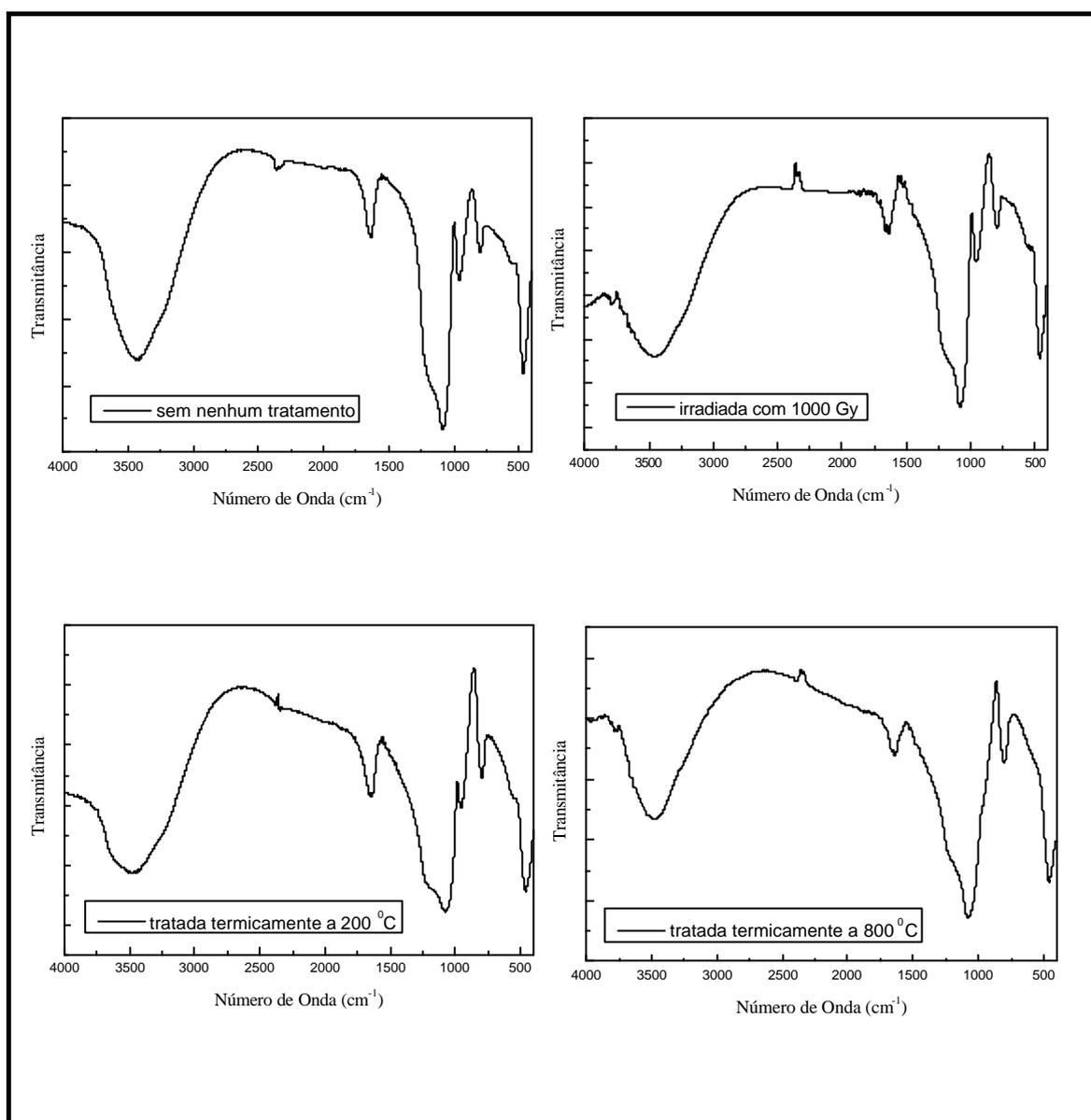


Figura 3. 4 – Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra A2-(1)

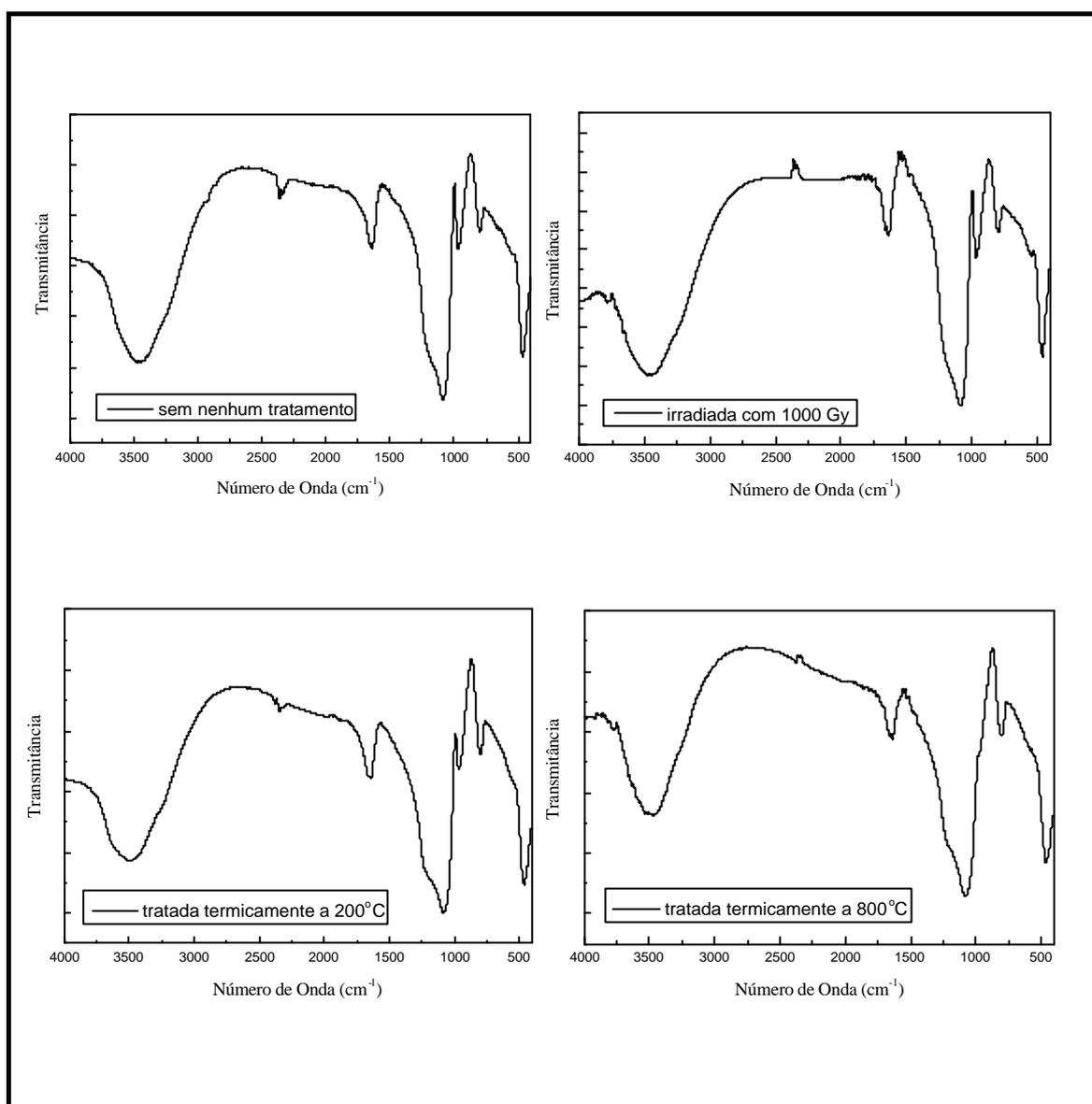


Figura 3.5 – Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra B1-(1)

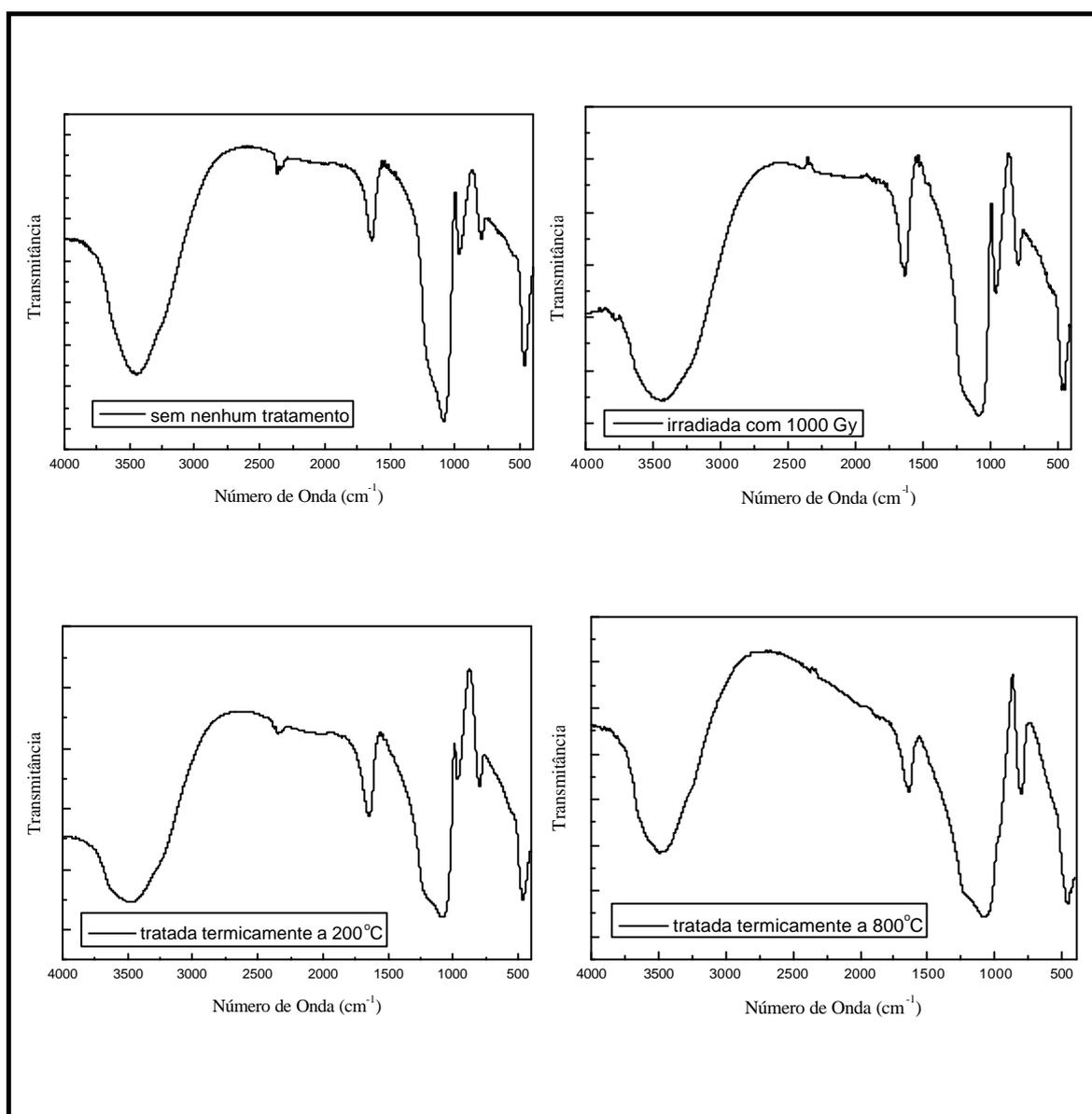


Figura 3. 6 – Espectros de absorção na região do infravermelho da amostra B2-(1)

Os espectros das matrizes A e B e das amostras A1-(1), A2-(1), B1-(1) e B2-(1) sem nenhum tratamento posterior, como podem ser vistos, apresentam os mesmos modos vibracionais, e todos estes modos vibracionais são característicos de géis de sílica sem tratamento térmico [28].

A banda larga em torno de $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ é normalmente atribuída ao estiramento da ligação O-H de moléculas de água adsorvida ao material [21, 46, 47]. No entanto, ligações de hidrogênio entre as espécies adsorvidas e espécies da superfície do material resultam numa ampla banda característica do estiramento do grupo OH, que se estende de 3200 a 3550 cm^{-1} [47]. Os grupos OH alcoólicos que formam ligações de hidrogênio apresentam modos vibracionais na faixa de 3200 a 3450 cm^{-1} , esta faixa de absorção sobrepõe outra faixa que se estende de 3400 a 3500 cm^{-1} , característica de OH de moléculas de água adsorvida [47]. A superfície da sílica é terminada principalmente por grupos silanois (Si-OH), quando estes grupos silanois encontram-se livres, isto é, estes não apresentam ligações de hidrogênio com água adsorvida ou com outro grupo silanol vizinho, a absorção vibracional da hidroxila deste grupo aparece no espectro na forma de um pico a aproximadamente 3750 cm^{-1} . Mas quando o OH forma ligação de hidrogênio, esta enfraquece a ligação O-H deslocando a absorção vibracional do OH do grupo silanol da superfície para aproximadamente 3540 cm^{-1} [47]. Desta forma, a larga banda em torno de $3500 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ que aparece nos espectros, deve ser atribuída principalmente a OH de moléculas de água que apresentam ligações de hidrogênio, mas esta banda também pode conter absorção de OH que forma ligação de hidrogênio e pertencente a espécies como silanol ou álcool.

O modo vibracional responsável pela absorção em torno de 1640 cm^{-1} é atribuído a deformação angular da molécula de água adsorvida [46]. A banda com forte absorção em torno de $1080 - 1090 \text{ cm}^{-1}$ é devido ao estiramento da ligação Si-O [21, 28, 46]. O pico de absorção próximo a 960 cm^{-1} é característico do estiramento da espécie Si-OH [28, 46]. Por fim, os modos vibracionais responsáveis pelas absorções em torno de 800 cm^{-1} e 460 cm^{-1} são atribuídos a deformação angular da ligação Si-O-Si e da ligação O-Si-O, respectivamente [46].

Os espectros de todas as amostras tratadas termicamente a 200°C apresentam modos vibracionais idênticos, e estes modos são os mesmos que aparecem nas amostras sem nenhum tratamento. O que nos leva a concluir, que não deve ocorrer nenhuma

mudança muito significativa na estrutura da rede de sílica quando os géis são tratados nesta temperatura.

Os espectros das amostras tratadas termicamente a 800°C apresentam algumas diferenças em relação aos espectros destas sem nenhum tratamento e tratadas a 200°C. A diferença mais evidente, e que está presente em todas as amostras tratadas a 800°C, é o desaparecimento do pico de absorção próximo a 960 cm⁻¹ referente ao estiramento da espécie Si-OH, e o alargamento da banda em torno de 1080 – 1090 cm⁻¹ devido ao estiramento da ligação Si-O. Estas mudanças nos espectros de IV devem estar relacionadas com o processo de densificação que ocorrem nos géis de sílicas quando estes são tratados a temperaturas mais elevadas, isto porque, como já mencionamos no capítulo 1, no processo de densificação ocorre a remoção de grupos Si-OH por reação de policondensação resultando em Si-O-Si. Assim, podemos dizer que as amostras tratadas termicamente a 800°C encontram-se praticamente densificadas, o que é bastante condizente com os resultados da literatura, que diz que, a densificação de géis de sílica preparados por catalise ácida está completa a 800°C [21, 46].

Os espectros das amostras tratadas a 800°C ainda apresentam a larga banda entre 3400 – 3500 cm⁻¹ e o pico em torno de 1640 cm⁻¹ que são referentes aos modos vibracionais da molécula de água. Estas absorções podem ser atribuídas às moléculas de água adsorvida nos poros residuais dos géis [21, 46].

Uma outra diferença apresentada pelos espectros das amostras tratadas a 800°C, em relação aos espectros das amostras sem nenhum tratamento e tratadas a 200°C, é o aparecimento de um pequeno pico de absorção em torno de 3750 cm⁻¹ (com exceção da amostra B2-(1)). Esta absorção encontra-se no mesmo valor da frequência vibracional referente ao estiramento da ligação O-H em grupos silanois livres. Assim, podemos sugerir que este pico em torno de 3750 cm⁻¹ refere-se mesmo a tal estiramento. Este fato nos leva a concluir que nas amostras tratadas termicamente a 800°C existe grupos Si-OH livres. Estes grupos Si-OH livres devem surgir como resultado da eliminação de grande parte da água presente nos géis através desde tratamento térmico.

Os demais modos vibracionais presentes nos espectros das amostras tratadas a 800°C são semelhantes aos apresentados pelos espectros das amostras sem nenhum tratamento e tratadas a 200°C, sendo estes referentes à deformação angular da ligação Si-O-Si e da ligação O-Si-O.

Os espectros das amostras irradiadas com 1000 Gy apresentam praticamente os mesmos modos vibracionais das amostras sem nenhum tratamento. A única diferença é o aparecimento de um pequeno pico de absorção em torno de 3750 cm^{-1} que nós atribuímos anteriormente ao estiramento da ligação O–H em grupos silanois livres. Podemos então dizer que as amostras irradiadas, assim com as amostras tratadas a 800°C , apresentam grupos silanois livres. Considerando que a presença de grupos silanois livre é devido à eliminação de moléculas água adsorvidas a estes grupos, podemos concluir que radiação γ pode promover a eliminação de moléculas de água adsorvidas aos géis. A eliminação destas moléculas de água deve ocorrer através da decomposição das mesmas, promovida por reações de radiólise.

Os demais modos vibracionais que estão presentes nos espectros das amostras irradiadas são semelhantes aos modos que aparecem nos espectros das amostras sem nem nenhum tratamento. O que nos leva a concluir, que não ocorre nenhuma mudança muito significativa na estrutura da rede de sílica quando os géis são irradiados com uma dose 1000 Gy.

3.2 – Análise Térmica (DTA e TGA)

A análise térmica diferencial (DTA) foi realizada com os géis dopados com Eu^{3+} não irradiados. As curvas de DTA para as amostras A1-(1), A2-(1), B1-(1), B2-(1) (ver tabela 2. 1) são apresentadas na figura 3.7.

As curvas de DTA de todas as amostras apresentam uma banda bastante intensa, cujo máximo encontra-se em torno de 100°C , referente a um processo endotérmico. Este processo endotérmico pode ser atribuído à saída de água e solvente orgânico (etanol) adsorvidos nos poros dos géis. Além desta banda, todas as amostras apresentam ainda uma outra banda alargada e bem menos pronunciada, referente a um processo exotérmico, que inicia logo após a banda endotérmica e se estende até aproximadamente 600°C . Este processo exotérmico pode estar associado à combustão de resíduos orgânicos presentes nos géis [21], e sua magnitude depende muito do grau de hidrólise dos géis, visto que este afeta a quantidade de resíduos orgânicos presentes nos géis [21]. A relação entre o grau de hidrólise e a quantidade de resíduos orgânicos será explicada mais adiante.

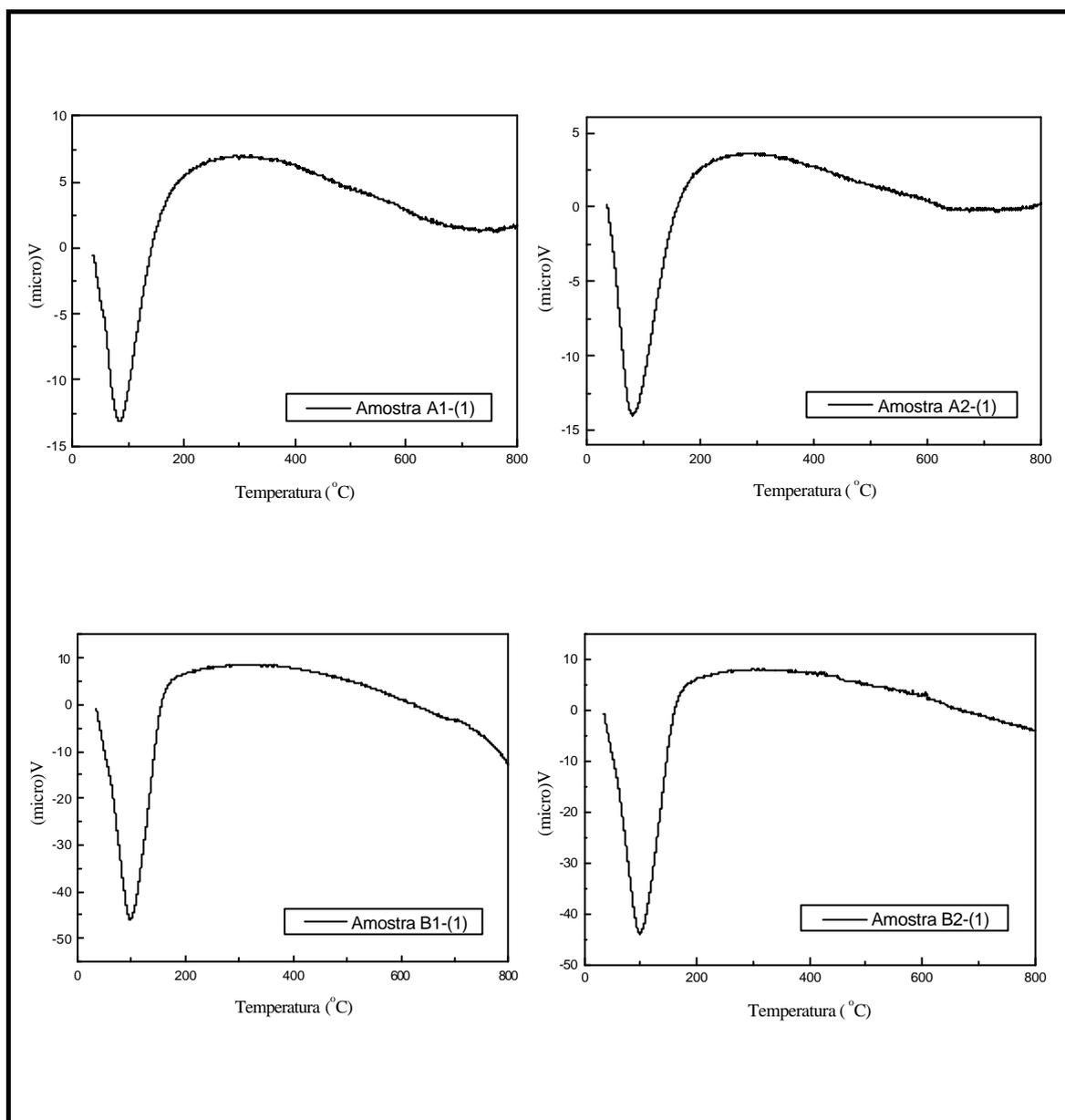


Figura 3.7 – Curvas de DTA dos géis de sílica dopados com Eu^{3+}

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com os géis dopados com Eu^{3+} não irradiados, e com estes irradiados com diferentes doses de radiação γ (ver tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4). Porém, não iremos apresentar aqui todas as curvas de TGA, mas apenas as curvas de TGA das amostras não irradiadas, e destas quando irradiadas com a dose máxima de radiação γ , visto que, as curvas de TGA das amostras irradiadas com as demais doses de radiação γ apresentaram o mesmo perfil das curvas mostradas aqui. As

curvas de TGA encontram-se nas figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, correspondendo as amostras A1-(1), A2-(1), B1-(1), B2-(1) (ver tabela 2. 1) respectivamente. Os resultados de TGA para estas amostras com as demais doses de radiação são apresentados através dos valores de perda de massa e podem ser visto nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4.

A análise termogravimétrica é normalmente usada para verificar as possíveis perdas de massa que podem ocorrer durante o processo de aquecimento de uma amostra. Também, é possível relacionar os resultados de TGA com os de DTA, uma vez que, podemos verificar através do TGA se nos processos do tipo endotérmico ou exotérmico, que ocorrem numa amostra durante o aquecimento, acontecem perdas de massa. Neste trabalho, além de utilizar o TGA para esta finalidade, utilizou-se o TGA principalmente para verificar se ocorre perda de massa nos géis de sílica dopados com Eu^{3+} quando estes são submetidos à radiação γ .

As curvas de TGA para as amostras não irradiadas, como podem ser vistas, apresentaram um perfil bastante semelhante. Pois, em todas estas curvas podemos observar uma acentuada perda de massa na mesma faixa de temperatura (30°C a aproximadamente 200°C) que corresponde à banda endotérmica do DTA, indicando assim que esta perda de massa é resultante da saída de água e solvente orgânico (etanol) adsorvidos nos poros dos géis. Também, é possível observar uma perda de massa bem menor que tem início logo após a primeira perda, ou melhor, a uma temperatura em torno de 200°C , e se estende até o final da curva, onde a temperatura é de 900°C . Esta perda de massa deve estar relacionada com a combustão de resíduos orgânicos presentes nos géis, que correspondente à banda exotérmica alargada do DTA, mas também, deve estar relacionada com a saída de água resultante das reações de policondensação, visto que, continuam ocorrendo pequenas perdas de massa, mesmo a temperaturas mais altas (neste caso, próximas de 800°C), resultante da remoção de água por reações de policondensação que ocorrem durante o processo de densificação.

Os valores destas perdas de massas relacionadas com a saída de água e etanol, e com a combustão de resíduos orgânicos e remoção de água resultante de reações de policondensação, encontram-se respectivamente na coluna correspondente a faixa de temperatura de $30 - 200^{\circ}\text{C}$ e na coluna correspondente a faixa de temperatura de $200 - 800^{\circ}\text{C}$ das tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4.

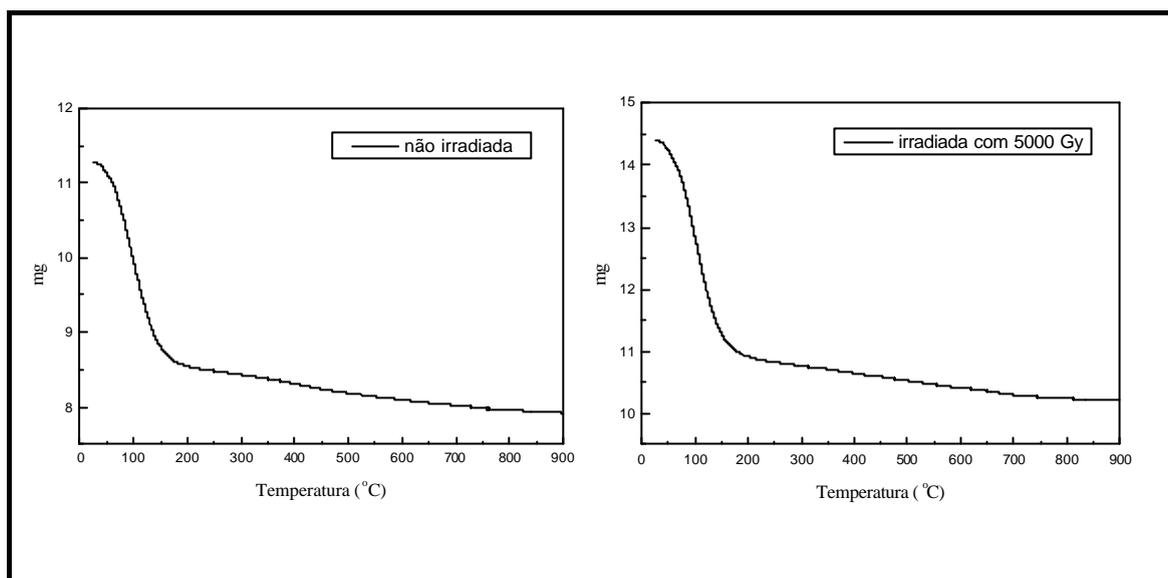


Figura 3. 8 – Curvas de TGA da amostra A1-(1)

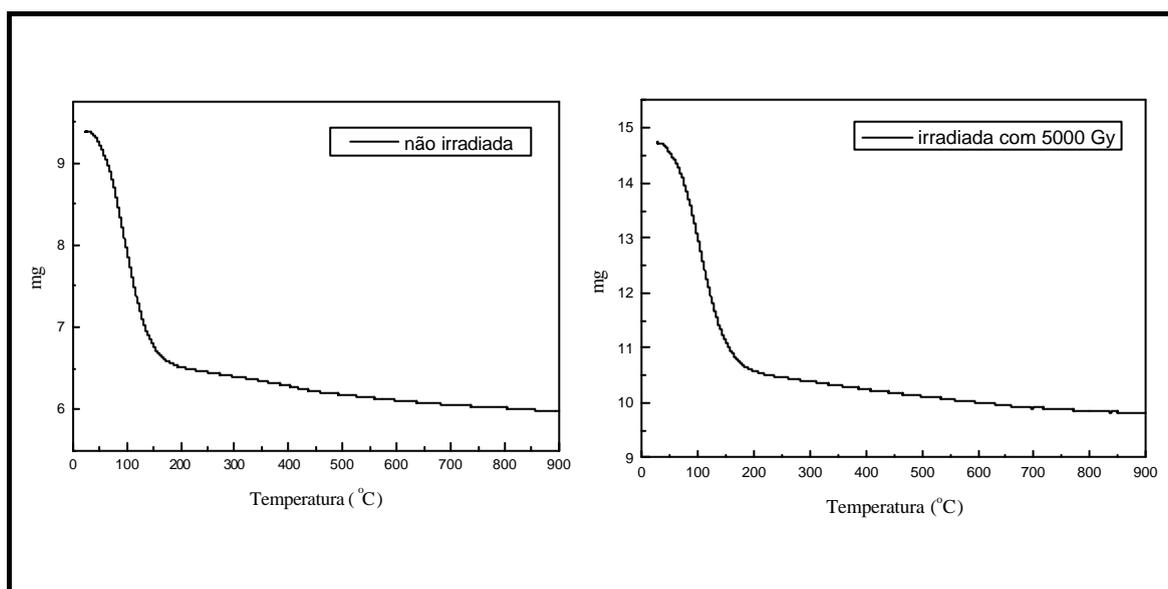


Figura 3. 9 – Curvas de TGA da amostra A2-(1)

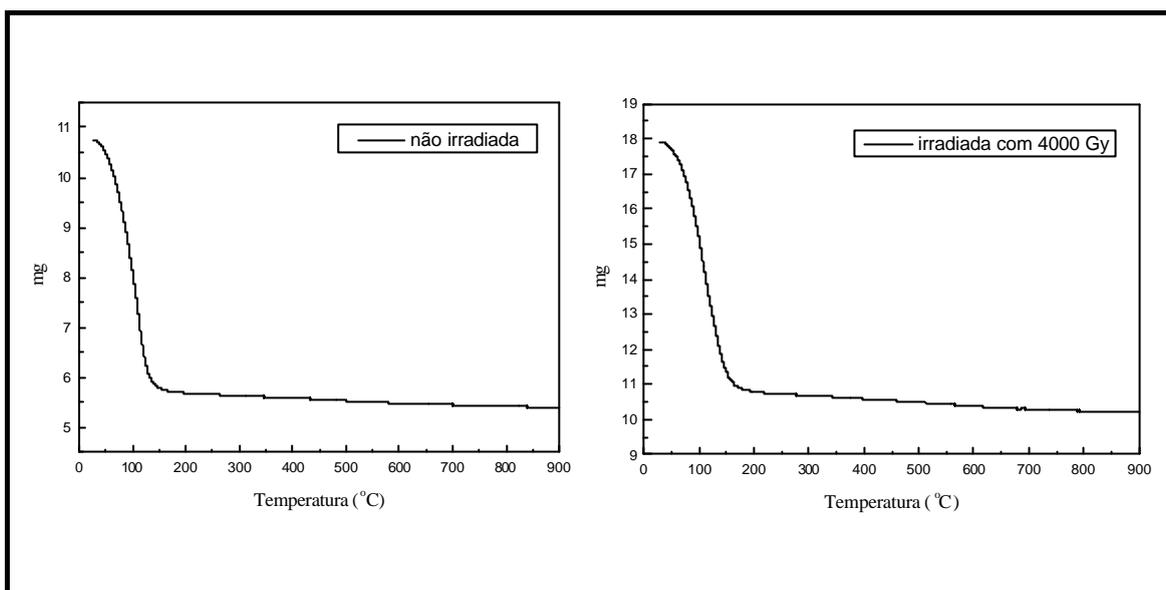


Figura 3. 10 – Curvas de TGA da amostra B1-(1)

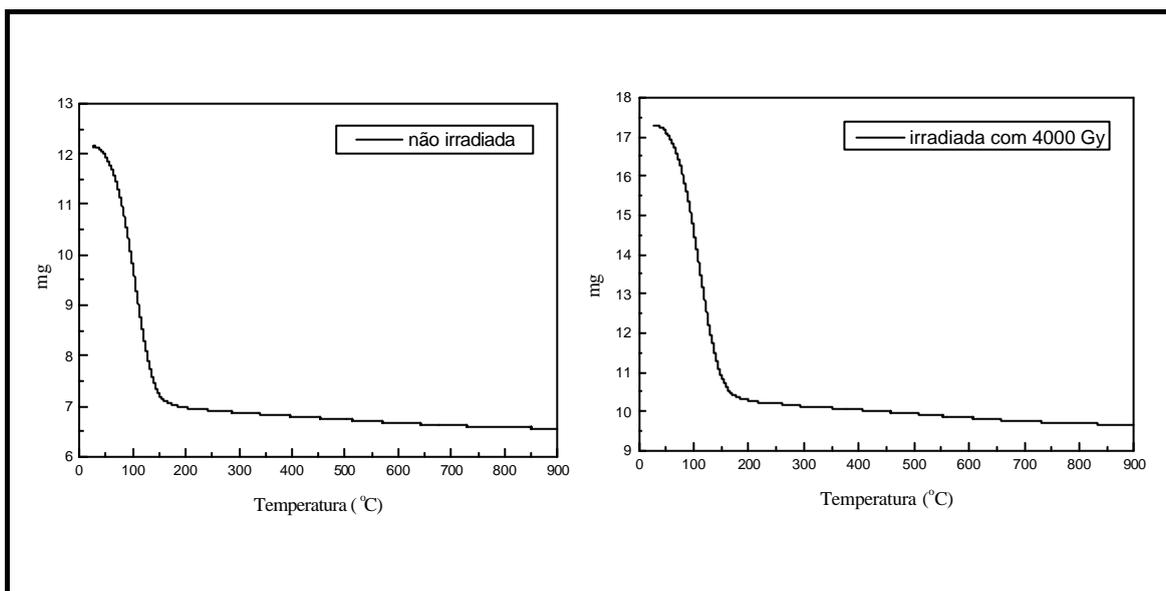


Figura 3. 11 – Curvas de TGA da amostra B2-(1)

Tabela 3. 1 – Valores das perdas de massa da amostra A1-(1) para as diferentes dose de radiação g.

Dose (Gy)	Perda de massa (%)		
	<i>30 – 200°C</i>	<i>200 – 800°C</i>	<i>30 – 800°C</i>
0	24,208	5,086	29,294
100	24,942	4,014	28,956
500	24,083	4,300	28,383
1000	24,393	4,403	28,796
2000	23,806	4,098	28,904
3000	24,019	4,280	28,299
4000	24,000	4,158	28,158
5000	24,250	4,636	28,886

Tabela 3. 2 – Valores das perdas de massa da amostra A2-(1) para as diferentes dose de radiação g.

Dose (Gy)	Perda de massa (%)		
	<i>30 – 200°C</i>	<i>200 – 800°C</i>	<i>30 – 800°C</i>
0	30,577	5,304	35,881
100	30,423	4,922	35,345
500	28,985	4,400	33,385
1000	28,614	4,745	33,368
2000	27,801	4,516	32,317
3000	28,580	4,653	33,233
4000	27,970	4,815	32,785
5000	28,237	4,866	33,103

Tabela 3. 3 – Valores das perdas de massa da amostra B1-(1) para as diferentes dose de radiação g.

Dose (Gy)	Perda de massa (%)		
	<i>30 – 200°C</i>	<i>200 – 800°C</i>	<i>30 – 800°C</i>
0	47,079	2,405	49,484
100	43,731	2,704	46,435
500	40,704	2,717	43,421
1000	41,061	2,910	43,971
2000	40,526	2,989	43,515
3000	38,598	3,100	41,698
4000	39,829	3,094	42,923

Tabela 3. 4 – Valores das perdas de massa da amostra B2-(1) para as diferentes dose de radiação g.

Dose (Gy)	Perda de massa (%)		
	<i>30 – 200°C</i>	<i>200 – 800°C</i>	<i>30 – 800°C</i>
0	42,605	3,107	45,712
100	42,142	3,235	45,377
500	41,679	3,401	45,080
1000	41,314	3,399	44,713
2000	41,038	3,232	44,270
3000	40,459	3,326	43,785
4000	40,640	3,347	43,987

Como podemos ver através das tabelas, o valor da perda de massa relacionada com a saída de água e etanol, para as amostras A1-(1) e A2-(1) não irradiadas foi 24,208 % e 30,577 %, respectivamente, enquanto que, para as amostras B1-(1) e B2-(1) não irradiadas este foi 47,079 % e 42,602 %, respectivamente. Através destes resultados podemos observar duas características nestes géis, a primeira é que, as amostras que foram preparadas utilizando a matriz B (razão TEOS : H₂O = 1 : 16) apresentaram a perda de massa bem maior do que as amostras preparadas com a matriz A (razão TEOS : H₂O = 1 : 4), assim, podemos dizer que as amostras obtidas com a matriz B, que parte de uma quantidade maior de água em relação a matriz A, após a secagem a temperatura ambiente apresentam uma quantidade de água maior do que as amostras obtidas com a matriz A. Isto nos leva a concluir que se todos os outros parâmetros são iguais e alterarmos apenas a quantidade de água na preparação dos géis de sílica, as amostras preparadas com uma matriz que parte de uma quantidade de água maior em relação a uma outra matriz, apresentará, após o gel seco, uma quantidade de água também maior. A segunda característica é que, até para as amostras preparadas com o mesmo tipo de matriz observa-se uma diferença na perda de massa destas. Com isto, podemos dizer que amostras preparadas com os mesmos parâmetros, não implicarão, que estas após a secagem apresentem a mesma quantidade de água ou etanol adsorvidos.

O valor da perda de massa relacionada com a combustão de resíduos orgânicos e remoção de água resultante de reações de policondensação para as amostras A1-(1), A2-(1), B1-(1) e B2-(1), como poder ser vistos através das tabelas, foi 5,086 %, 5,304 %, 2,405 % e 3,107 %, respectivamente. Mais uma vez, é possível observar que existe uma diferença nas perdas de massas das amostras preparadas com a matriz A, destas preparadas com a matriz B. As amostras preparadas com a matriz A apresentam a perda de massa maior do que as preparadas com a matriz B. Esta diferença deve estar relacionada com a quantidade de resíduos orgânicos presentes nos géis. Estes resíduos orgânicos são basicamente devido a grupos alcóxicos (neste caso a grupos etóxicos) que não reagiram e continuam presentes nos géis. No entanto, a quantidade de grupos alcóxidos presentes nos géis que não reagiram está relacionada com o grau de hidrólise destes géis [21], uma vez que, quanto maior o grau de hidrólise menor a quantidade grupos alcóxidos nos géis. Como já mencionamos anteriormente, a reação hidrolise é favorecida pelo excesso de água, assim quanto maior a quantidade de água, maior será o grau de hidrólise. Com isto, podemos dizer que as amostras preparadas a partir da

matriz B, que tem excesso de água em relação às amostras preparadas com a matriz A, apresentam um grau de hidrólise maior e conseqüentemente uma menor quantidade de grupos alcóxidos em relação às amostras do tipo A. Isto nos leva a concluir que as amostras do tipo B apresentaram a perda de massa, na faixa de temperatura relacionada com a remoção de resíduos orgânicos, menor do que as amostras do tipo A, devido ao fato destas apresentarem uma quantidade de grupos alcóxidos também menor do que as amostra do tipo A.

As curvas de TGA para as amostras irradiadas, como podem ser vistas, apresentaram um perfil bastante semelhante, aos das curvas das amostras não irradiadas. Nestas podemos também observar uma acentuada perda de massa na faixa de temperatura de 30°C a 200°C, relacionada à saída de água e etanol adsorvidos, e uma outra perda de massa bem menor que inicia a uma temperatura em torno de 200°C, e se estende até o final da curva, relacionada a combustão de resíduos orgânicos e remoção de água resultante de reações de policondensação. Como podemos ver os tipos de perdas de massa que ocorrem nas amostras irradiadas e não irradiadas são praticamente os mesmos, no entanto, nosso interesse é verificar se ocorre variação nos valores das perdas massa das amostras quando estas são submetidas à radiação γ , uma vez que, pelos resultados de espectroscopia no IV nós consideramos que a radiação pode promover a eliminação de moléculas água adsorvida aos géis.

Como podemos ver através das tabelas, a variação nos valores das perdas de massa relacionadas com a saída de água e etanol (coluna correspondente à faixa de temperatura de 30 – 200°C) para as diferentes dose de radiação não ocorre de forma uniforme para todas as amostras. Para a amostra A1-(1) praticamente não existiu variação no valor da perda de massa para as várias doses de radiação, o que indica que as doses de radiação γ aplicadas à amostra não promoveu nenhuma alteração na quantidade de água adsorvida nesta amostra. Isto não está de acordo com os resultados de IV, através do qual observou-se que ocorreu a eliminação de moléculas de água por meio da radiação γ nesta amostra.

Para a amostra A2-(1), observa-se uma diminuição mais significativa no valor da perda de massa para a dose de 500 Gy, no entanto a partir desta dose até a dose máxima, a diminuição no valor da perda de massa foi pequena. A amostra B2-(1) apresentou uma diminuição no valor da perda de massa bem próximo ao da amostra A2-(1), ou melhor,

para estas duas amostras a perda de massa devido à radiação foi em torno de 2 %. No entanto, esta diminuição para a amostra B2-(1) aconteceu de forma mais gradativa com a dose de radiação, até a dose de 3000 Gy, onde a partir daí não houve mudança significativa no valor da perda de massa. A amostra B1-(1) foi a que apresentou a maior diminuição no valor da perda de massa devido à radiação, que foi em torno de 7 %, esta diminuição ocorreu até 3000 Gy, e a partir daí não houve mais diminuição. Esta maior diminuição no valor da perda de massa das amostras B1-(1) em relação às outras amostras indica que a amostra B1-(1) perdeu uma quantidade maior de água através da radiação γ do que as outras amostras.

Nestes resultados não encontramos nenhuma relação entre a diminuição no valor da perda de massa devido à radiação com o tipo de matriz usada para preparar as amostras. Apenas foi possível observar, que a amostra que apresentou uma maior quantidade de água adsorvida nos poros após a secagem a temperatura ambiente, que neste caso foi a amostra B1-(1), foi também a que apresentou a maior perda de água por meio da radiação, enquanto que, a amostra que apresentou uma quantidade menor de água adsorvida nos poros após a secagem, que foi a amostra A1-(1), não apresentou perda de água por meio da radiação. Os resultados das amostras A2-(1), B1-(1) e B2-(1) que apresentaram diminuição no valor da perda de massa relacionadas com a saída de água e etanol, vem confirmar que a radiação γ pode promover a eliminação de moléculas de água adsorvida aos géis, por meio de reações de radiólise. No entanto, parece que a partir de uma certa dose, a radiação não é mais capaz de eliminar a água adsorvida na amostra, assim podemos dizer que pelo menos para estas doses de radiação γ , as quais as amostras foram submetidas não é possível eliminar toda a água adsorvida aos géis de sílica.

Para os valores de perdas de massa relacionadas com a combustão de resíduos orgânicos e remoção de água resultante de reações de policondensação (coluna correspondente à faixa de temperatura de 200 – 800°C), a variação com relação às várias doses de radiação é mínima para todas as amostras, o que indica que estas doses de radiação γ praticamente não alteram a quantidade de resíduos orgânicos presentes nos géis.

3.3 – Espectroscopia Eletrônica de Emissão

A espectroscopia eletrônica de emissão de íons lantanídeos, e especialmente do íon Eu^{3+} , como já mencionamos, tem sido usada na literatura para observar as mudanças químicas e estruturais que ocorrem nos géis de sílica em função dos vários parâmetros do processo, como também em função do tratamento térmico [4, 5, 28]. Neste trabalho, além de utilizar o espectro de emissão dos géis de sílica dopados com Eu^{3+} para caracterizar estes géis, e também para observar as mudanças estruturais que resultam do tratamento térmico, utilizou-se o espectro de emissão principalmente para verificar se ocorre algum tipo de alteração na estrutura destes géis que possa modificar as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} , quando estes géis são submetidos à radiação γ .

A análise de espectroscopia de emissão foi realizada com os géis dopados com Eu^{3+} não irradiados, e com estes irradiados com diferentes doses de radiação γ . Os espectros de emissão foram obtidos através da excitação das amostras em 396 nm, sendo a escolha deste comprimento de onda de excitação realizada de modo a obter-se a máxima intensidade de emissão. Os espectros de emissão para as amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) (ver tabela 2.1. O número entre parênteses indica a numeração da amostra) não irradiadas são apresentados na figura 3.12. E os espectros de emissão para as amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) irradiadas com diferentes doses de radiação γ encontram-se, respectivamente, nas figuras 3.13, 3.14, 3.15, 3.16.

Os espectros de emissão das amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) não irradiadas, como podemos ver, são bastante semelhantes. Todos apresentam uma ampla banda na faixa de 450 a 575 nm, que é característica da matriz de sílica, como pode ser visto através do espectro de emissão da matriz de sílica (gel de sílica sem nenhuma dopagem) que se encontra em vermelho na figura 3.12. Como o espectro de emissão da matriz de sílica só apresenta esta banda ampla, isto indica que os demais picos presentes nos espectros das amostras são característicos do íon Eu^{3+} . Estes picos encontram-se nos espectros de todas as amostras em 592, 615 e 698 nm, e correspondem, respectivamente, as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} .

Os espectros de emissão das amostras são bastante semelhantes aos espectros encontrados na literatura [5, 48, 49] para géis de sílica dopados com Eu^{3+} , preparados por meio de catalise ácida. Como já foi mencionado anteriormente, a razão de

intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tem sido usada como uma indicação do grau de simetria do sítio do íon Eu^{3+} , e quanto menor for esta razão mais simétrico é o ambiente em torno deste íon. Os espectros das amostras apresentam a razão das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ menor do que um, o que indica que o íon Eu^{3+} encontra-se num sítio cuja simetria é relativamente alta. Os espectros de emissão destes géis de sílica dopados com Eu^{3+} são muito similar ao espectro do Eu^{3+} em solução aquosa [49], onde as intensidades das transições são fracas [50] e razão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é menor do que um, o que indica que o íon Eu^{3+} nos géis de sílica encontra-se numa esfera de solvatação simétrica [2, 49]. Isto parece ser bastante razoável, uma vez que, como vimos através dos resultados de DTA e TGA, estes géis ainda contêm uma considerável quantidade de água e solvente orgânico (neste caso de etanol) adsorvidos a eles. O fato dos espectros de emissão do íon Eu^{3+} nos géis de sílica e em solução aquosa serem bastante semelhantes, sugere que embora estes géis sejam macroscopicamente rígidos, o íon Eu^{3+} encontra-se num ambiente tal qual o de um líquido [2], o que nos leva a concluir que o íon Eu^{3+} parece não entrar na rede de sílica destes géis, e sim, que este permanece coordenado a moléculas de água, solvente, ou ainda a grupos terminais O – H e O – R das unidades de sílica [28].

Como foi possível observar, praticamente não há alteração nos espectros de emissão das amostras preparadas com a matriz A (razão TEOS : H_2O = 1 : 4), destas preparadas com a matriz B (razão TEOS : H_2O = 1 : 16), indicando assim que o ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} nestes géis de sílica não foi muito afetado pela variação na razão TEOS : H_2O . Entretanto, existe uma pequena diferença entre os espectros das amostras preparadas com 1% de Eu^{3+} (A1-(2) e B1-(2)), destes das amostras preparadas com 1,8 % de Eu^{3+} (A2-(2) e B2-(2)). Pois como podemos ver, os espectros das amostras com 1,8 % de Eu^{3+} apresentam as intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} em relação à banda característica da matriz de sílica maior do que as intensidades nos espectros das amostras com 1% de Eu^{3+} , e esta diferença é devido apenas a maior concentração de Eu^{3+} nestas amostras.

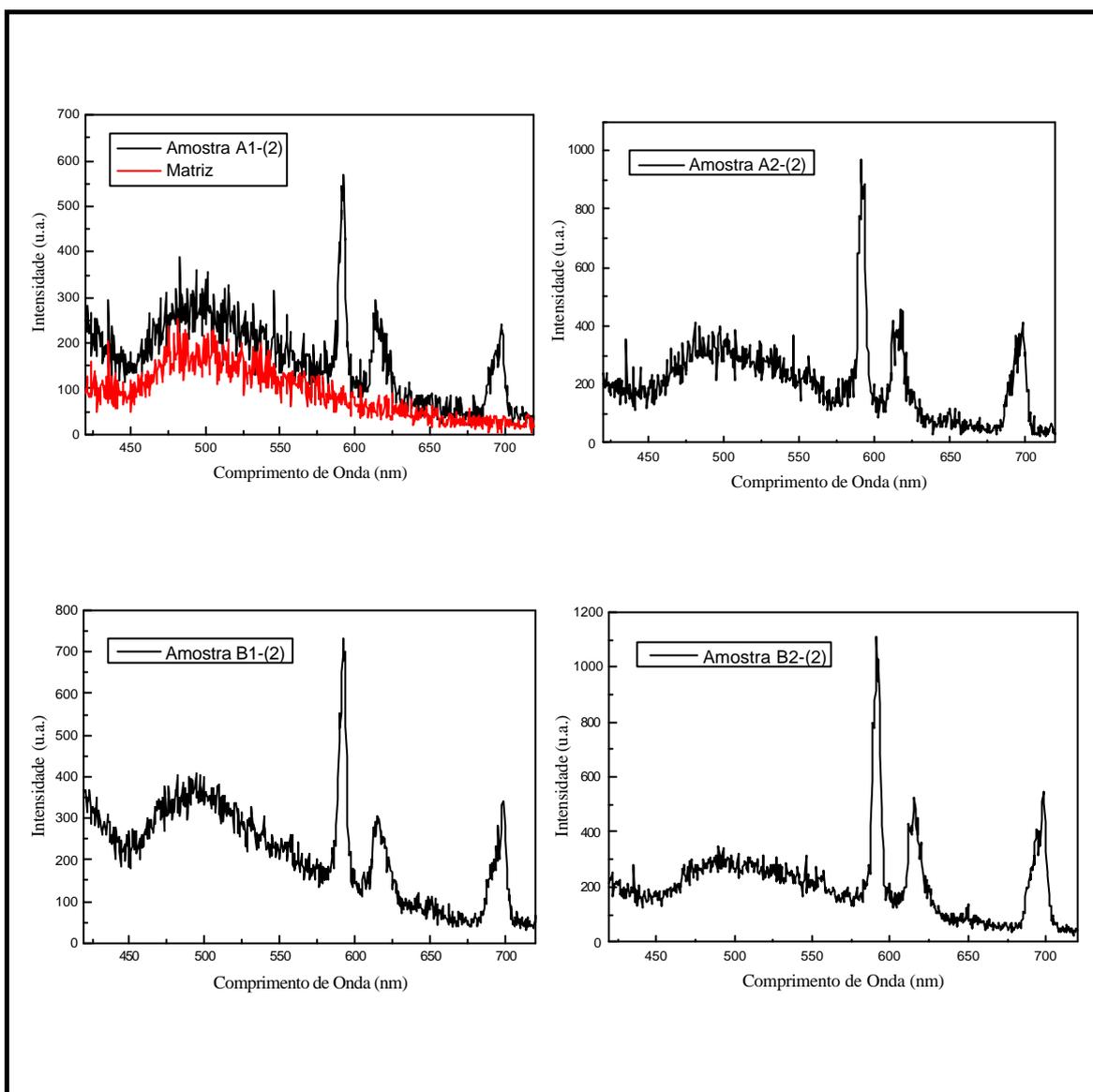


Figura 3. 12 – Espectros de emissão dos géis de sílica dopados com Eu^{3+} .

Os espectros de emissão das amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) irradiadas foram obtidos para estas quando submetidas à doses de 50, 100, 200, 300, 400, 500, 1000 até 5000 Gy de radiação γ . No entanto, como os espectros das amostras irradiadas com doses menores de radiação γ foram bastante similares aos espectros das amostras irradiadas com doses maiores, iremos apresentar aqui, apenas os resultados dos espectros de emissão para estas amostras quando irradiadas com doses que variaram de 500 a 5000 Gy.

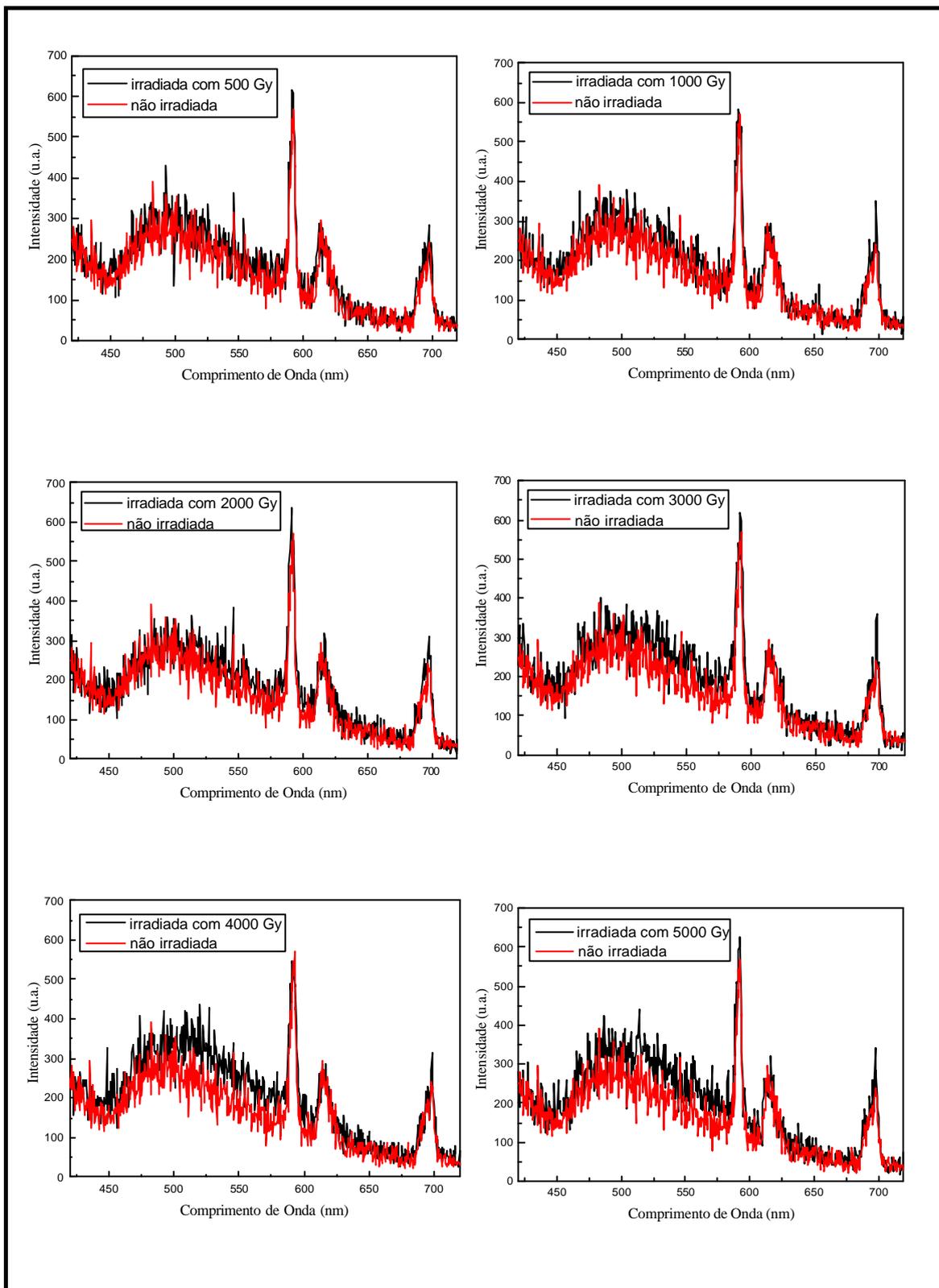


Figura 3. 13 – Espectros de emissão da amostra A1-(2) submetida a diferentes doses de radiação g.

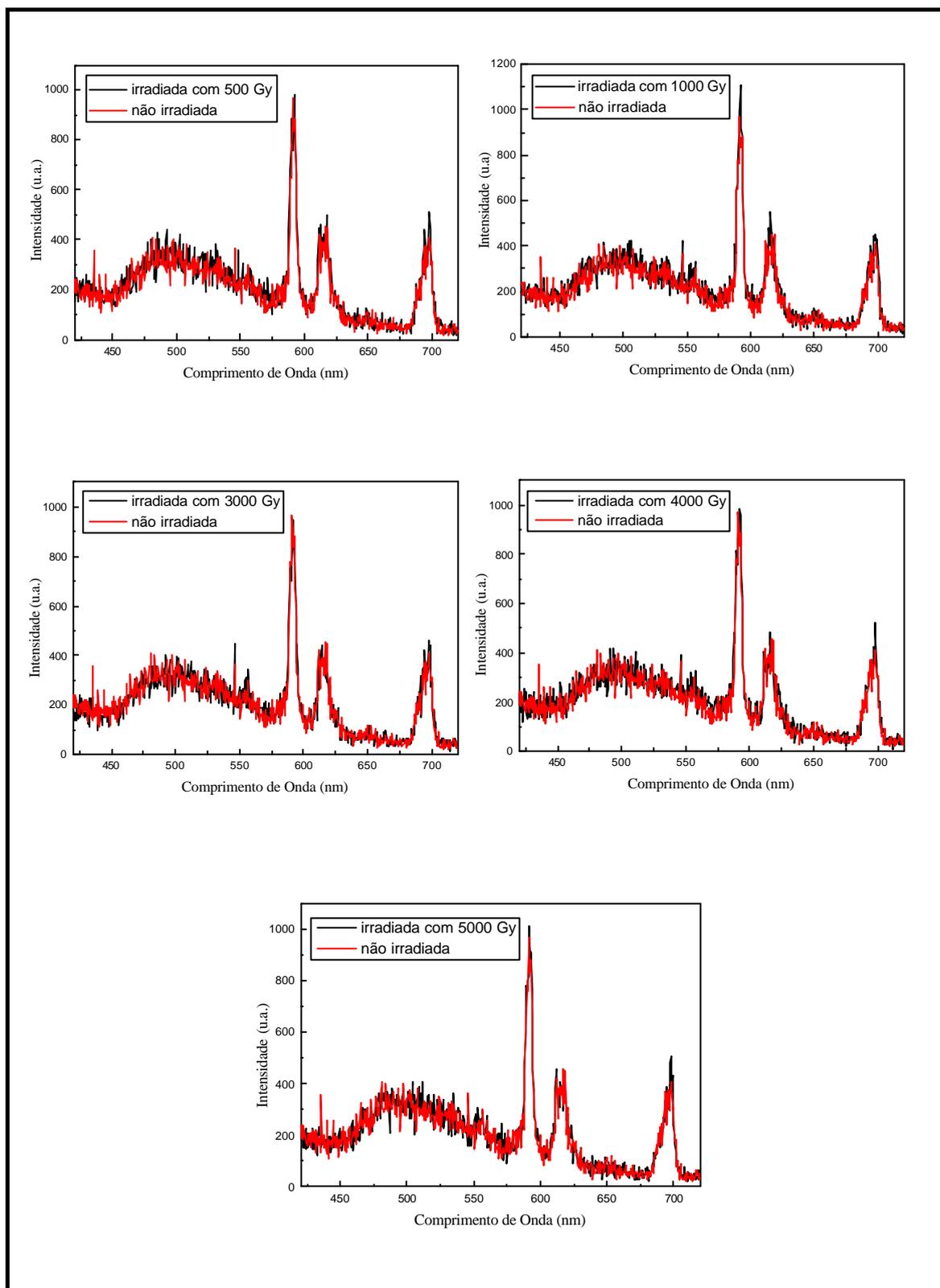


Figura 3. 14 – Espectros de emissão da amostra A2-(2) submetida a diferentes doses de radiação g.

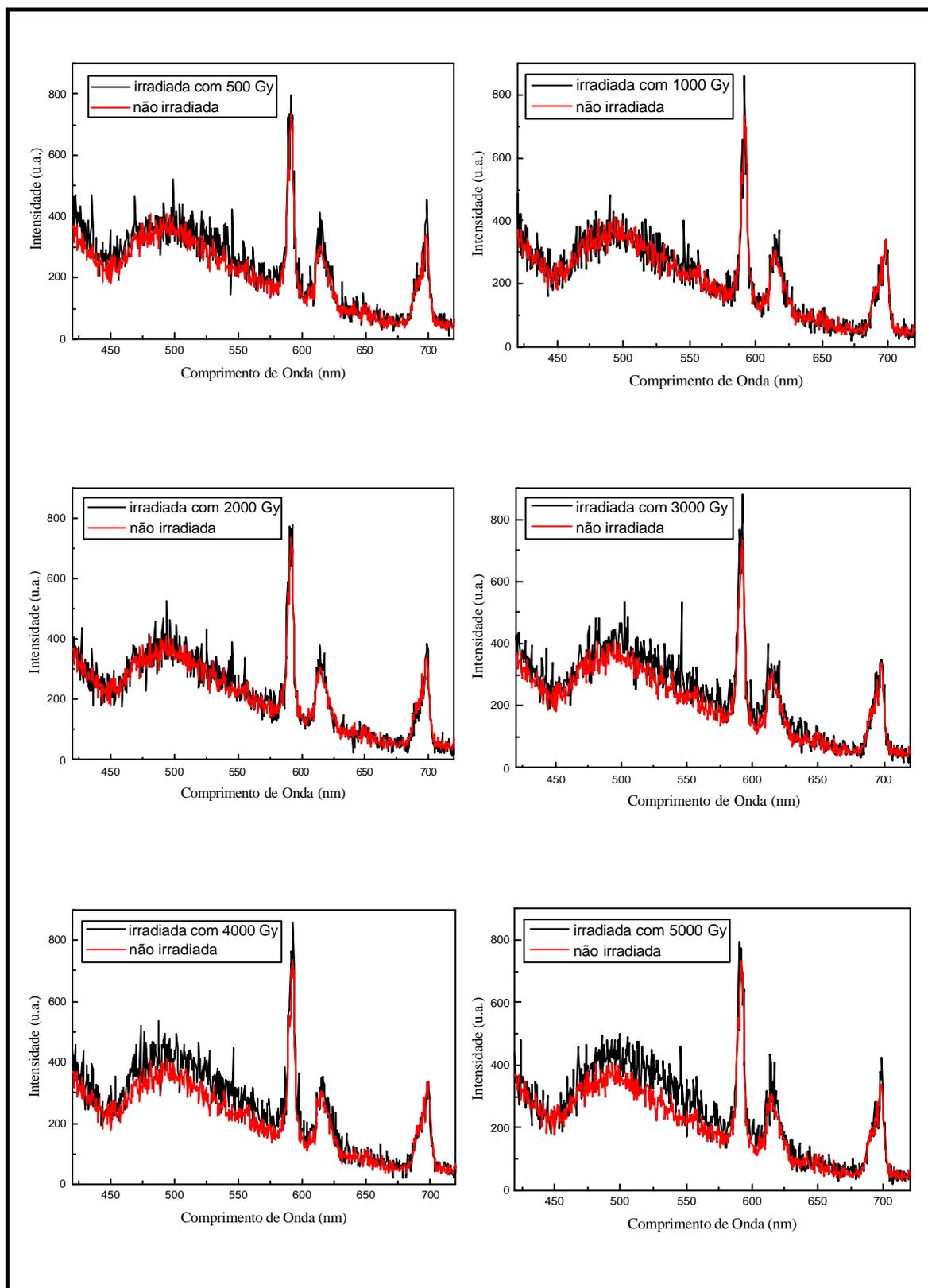


Figura 3. 15 – Espectros de emissão da amostra B1-(2) submetida a diferentes doses de radiação g.

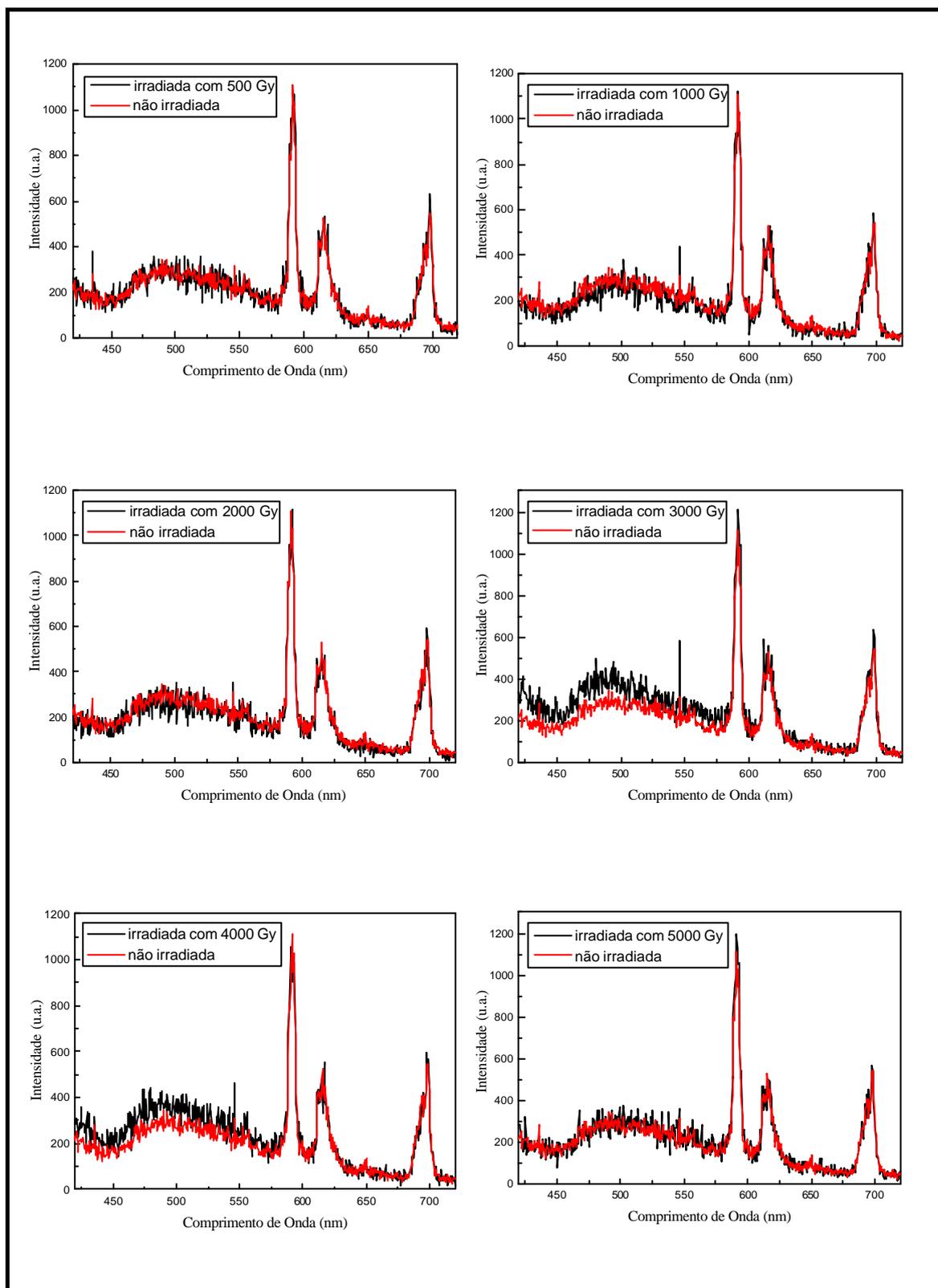


Figura 3. 16 – Espectros de emissão da amostra B2-(2) submetida a diferentes doses de radiação g.

Como podemos ver, os espectros de emissão das amostras irradiadas com doses de radiação γ que variaram de 500 até 5000 Gy, são bastante semelhantes aos espectros destas amostras não irradiadas. Estes espectros apresentam as mesmas bandas praticamente com as mesmas intensidades, e as mesmas razões das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, dos espectros das amostras não irradiadas, o que indica que o ambiente próximo ao íon Eu^{3+} nos géis de sílica não sofre nenhuma alteração devido o efeito da radiação γ , ou seja, que o íon Eu^{3+} nos géis de sílica irradiados permanece numa esfera de solvatação simétrica, e provavelmente ainda coordenado a moléculas de água, solvente, ou grupos terminais O – H e O – R das unidades de sílica. Isto nos leva a concluir, que apesar dos resultados de TGA e da espectroscopia de infravermelho nos mostrar que a radiação pode promover a eliminação de moléculas de água nos géis de sílica, parecer que quantidade de água que é eliminada destes géis não é suficiente para promover alterações no sítio do íon Eu^{3+} . De fato, como podemos ver pelos resultados de TGA, a quantidade de água que provavelmente é eliminada por meio da radiação é muito pequena em relação à quantidade de água que ainda permanece nestes géis.

Além da eliminação da água promovida por reações de radiólise, como já foi mencionado no capítulo 1, a radiação também pode produzir centros de defeitos nos géis de sílica, e como vimos, estes centros de defeitos dependem muito das condições em que os géis de sílica foram obtidos. Assim, se a radiação além de eliminar água, produziu centros de defeitos nestas amostras de géis de sílica dopado com Eu^{3+} , estes prováveis centros de defeitos não promovem nenhum tipo de mudança no ambiente químico do íon Eu^{3+} que possa alterar as propriedades ópticas deste íon. Como isto, podemos concluir que para estas amostras, géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} secos a temperatura ambiente, a radiação γ não afeta as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} .

No entanto, o fato da radiação γ não alterar as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nestes géis, não coincide com os resultados preliminares que nós obtivemos para géis de sílica dopados com Eu^{3+} e irradiados com radiação γ , nos quais os géis depois de irradiados com doses menores do que 1000 Gy apresentavam, em relação aos géis não irradiados, um aumento na intensidade das transições referentes ao íon Eu^{3+} no espectro de emissão. E foi devido a estes resultados preliminares que se iniciou este trabalho de estudar os efeitos da radiação γ em géis de sílica dopados com Eu^{3+} , a fim de verificar se era possível utilizar estes géis como dosímetro de radiação γ . Mas, os resultados

posteriores, que foram os apresentados aqui, não coincidiam com os preliminares, e não conseguíamos entender o porquê deste fato. Entretanto, após alguns estudos foi possível descobrir o que havia de diferente nos géis, para existir esta discordância entre os resultados preliminares e os apresentados aqui. E obtivemos um resultado, no qual as intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} aumentaram quando o gel foi exposto a radiação γ .

O resultado dos espectros de emissão, no qual foi possível observar um aumento nas intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} no gel de sílica irradiado em relação ao não irradiado encontra-se na figura 3.17. Este resultado foi obtido com a amostra B1(*) (este asterístico é para diferenciar esta amostra das demais amostras), e a diferença que existe entre esta amostra e as demais apresentadas aqui neste trabalho, é que a amostra B1(*) não estava completamente seca (o termo completamente seca, ou totalmente seca, será usado aqui para se referir a secagem completa que a amostra atinge a temperatura ambiente), como as demais amostras, quando foi exposta a radiação γ , ou seja, na amostra havia ainda uma certa quantidade de água que seria eliminada no decorrer da secagem a temperatura ambiente.

Como podemos ver, os espectros de emissão da amostra B1(*) irradiada com doses de radiação γ que variaram de 100 a 1000 Gy, doses menores do que as aplicadas às demais amostras, apresentaram um aumento nas intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} em função da dose de radiação. Mas as razões das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, permaneceram as mesmas das do espectro da amostra não irradiada, indicando que a simetria do sítio do íon Eu^{3+} neste gel de sílica não sofre alteração devido o efeito da radiação γ . No entanto, parece que o aumento nas intensidades só ocorreu até a dose de 500 Gy, pois não houve mais aumento nas intensidades das transições do espectro de emissão quando a amostra foi irradiada com 1000 Gy.

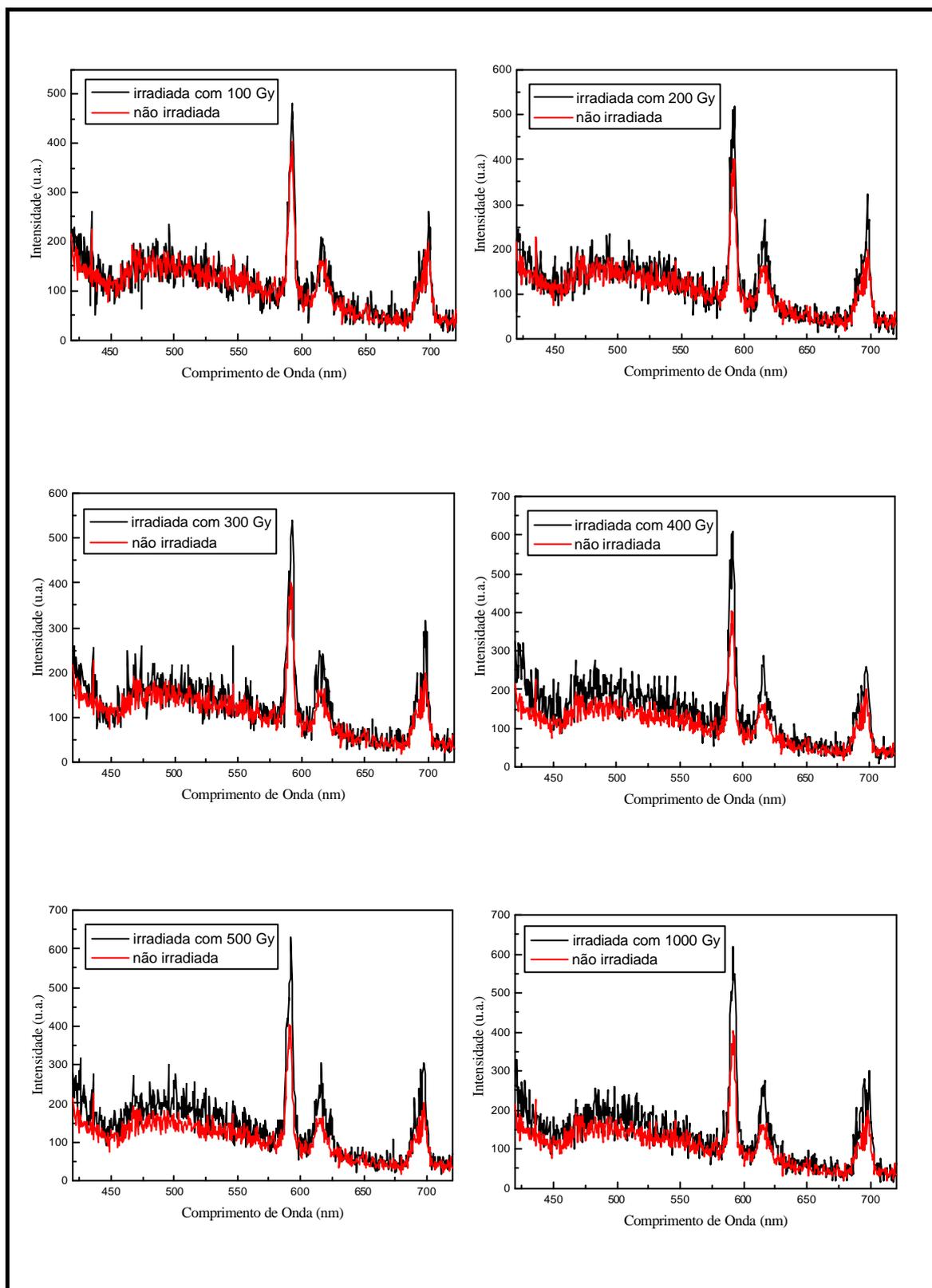


Figura 3. 17 – Espectros de emissão da amostra B1(*) submetida a diferentes doses de radiação g.

O resultado para a amostra B1(*) indica que, ao contrario do que aconteceu para as outras amostra, a radiação γ alterou as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} , no entanto, esta amostra difere das outras apenas pelo fato de não estar totalmente seca. Então podemos dizer, que a baixa intensidade das transições do íon Eu^{3+} no espectro de emissão da amostra não irradiada em relação aos espectros da amostra irradiada é devida à presença do excesso de água que estava na amostra, visto que esta não estava completamente seca. Pois como já mencionamos, moléculas de água ou íons hidroxilas suprimem a luminescência do Eu^{3+} , isto porque a espécie O-H favorece as transições não-radiativas. O que deve provavelmente acontecer, é que quando a amostra é irradiada a radiação promove, a secagem completa que a amostra atingiria a temperatura ambiente, através da eliminação de moléculas de água, visto que, a medida que a dose de radiação vai aumentando, também aumenta a intensidade das transições. No entanto, acima de 500 Gy não há mais alteração na intensidade, o que indica que para esta amostra a secagem completa que seria atingida a temperatura ambiente ocorre para uma dose de 500 Gy de radiação γ .

Estes resultados indicam que a radiação γ pode alterar as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nos géis de sílica, através do aumento nas intensidades de transições, apenas quando estes géis encontram-se no estágio do processo que não estão totalmente secos a temperatura ambiente. E este aumento deve resultar da diminuição das espécies O-H nas proximidades do íon Eu^{3+} , que é promovida pela eliminação das moléculas de água através da radiólise. Entretanto, quando os géis encontram-se totalmente secos a temperatura ambiente, como é o caso das demais amostras, não ocorre alteração nas intensidades das transições do íon Eu^{3+} devido o efeito da radiação. Uma explicação para este fato pode ser dada com base nos resultados de TGA, em que as amostras (A2-(1) e B1-(1)) que apresentaram uma quantidade de água maior, quando irradiadas também perderam uma quantidade maior de água, em relação às amostras (A1-(1) e B2-(1)) que apresentaram uma menor quantidade de água. Assim a amostra B1(*) que apresenta mais água, do que as demais amostras, provavelmente deve também ter perdido mais água por meio da radiação, do as outras amostras, a ponto de promover um aumento nas intensidades de transição do íon Eu^{3+} . Enquanto que, as outras amostras que estavam totalmente secas devem apresentar uma menor quantidade de água, e com isto devem perder uma quantidade muito pequena de água por meio da

radiação, de forma a não promover nenhuma alteração nos espectros de emissão para estas amostras.

Com isto, podemos concluir que não é possível utilizar estes géis de sílica dopados com Eu^{3+} , como dosímetro de radiação γ , nem quando estes são obtidos totalmente secos a temperatura ambiente, nem quando não estão completamente secos. Uma vez que, para os géis totalmente secos não há alteração nos espectros de emissão das amostras irradiadas. E para os géis que não estão totalmente secos não é possível controlar a quantidade de água que estaria inicialmente presente nas amostras para relacionar o aumento de intensidade das transições com a dose de radiação γ .

A análise de espectroscopia de emissão também foi realizada com os géis dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 200 e 800°C, a fim de verificar as mudanças que ocorrem no ambiente químico do íon Eu^{3+} , resultantes do tratamento térmico, e com isto, poder observar as diferenças que existe entre o efeito do tratamento térmico e da radiação γ nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nos géis de sílica. Os espectros de emissão para as amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) (ver tabela 2.1) tratadas termicamente encontram-se, respectivamente, nas figuras 3.18, 3.19, 3.20, 3.21.

Como podemos observar, os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 200 e 800°C são bem diferentes, e ambos também, diferem bastantes dos espectros das amostras sem tratamento. Isto indica que, ao contrário da radiação γ , o tratamento térmico produz, nos géis de sílica dopados com Eu^{3+} , mudanças significativas no ambiente químico do íon Eu^{3+} .

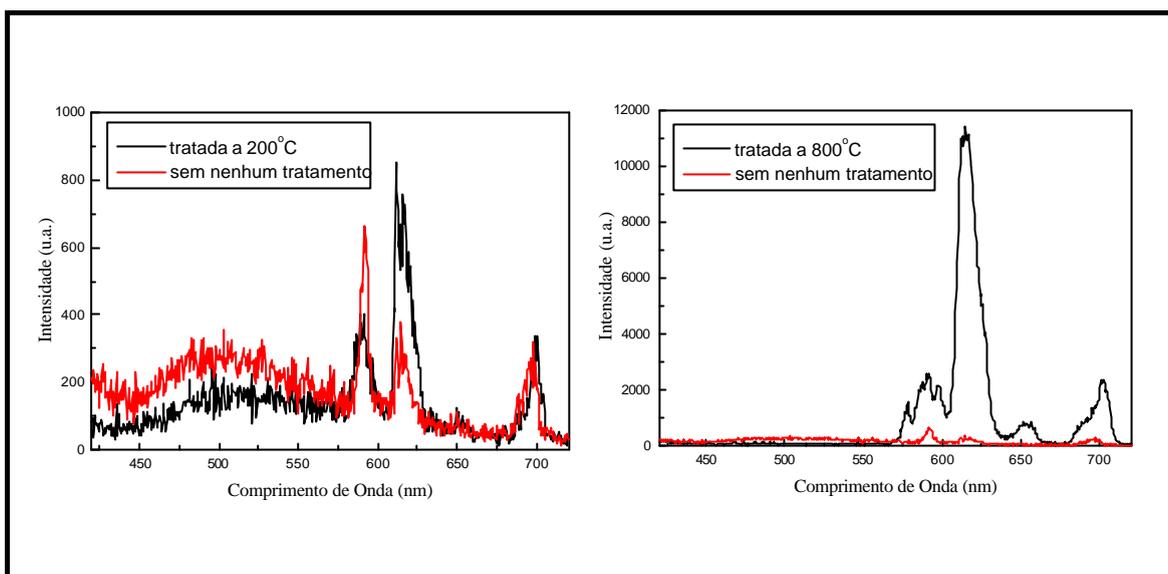


Figura 3. 18 – Espectros de emissão da amostra A1-(3) tratada termicamente.

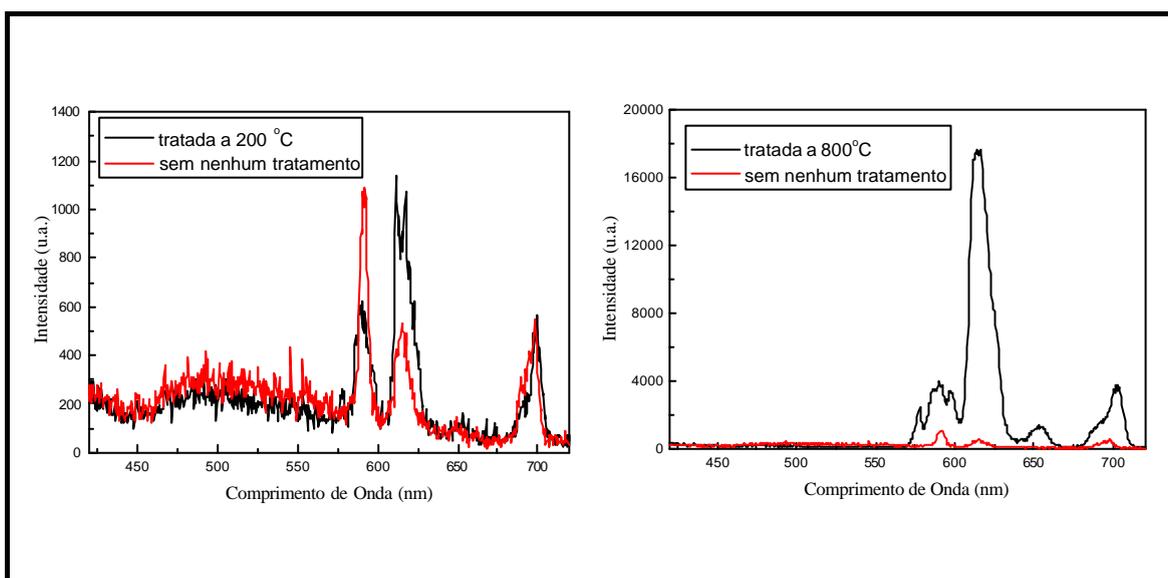


Figura 3. 19 – Espectros de emissão da amostra A2-(3) tratada termicamente.

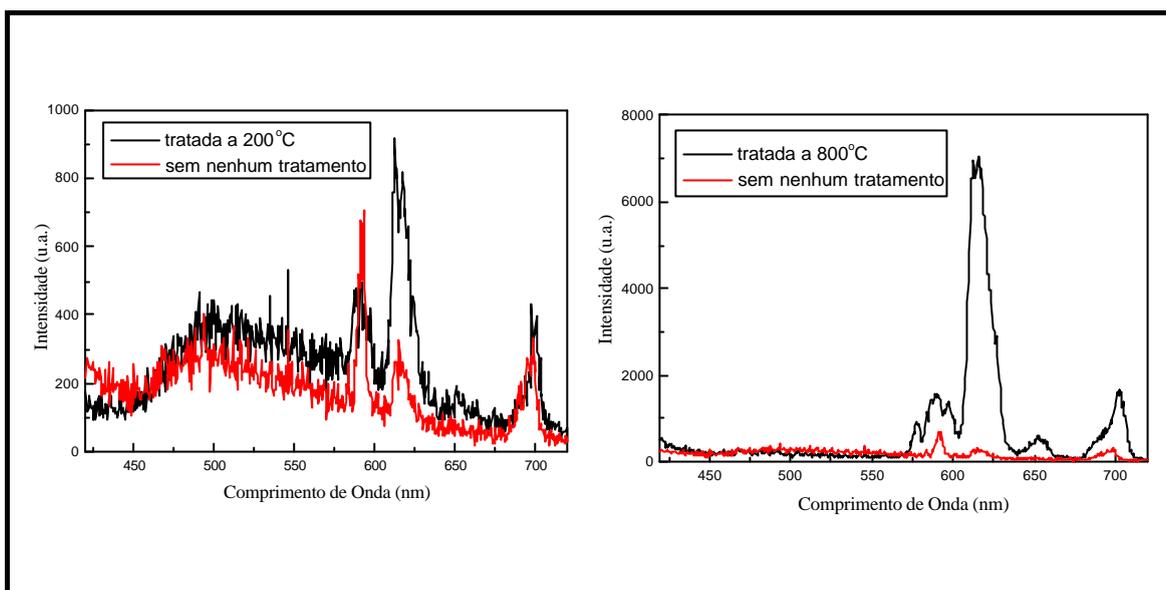


Figura 3. 20 – Espectros de emissão da amostra B1-(3) tratada termicamente.

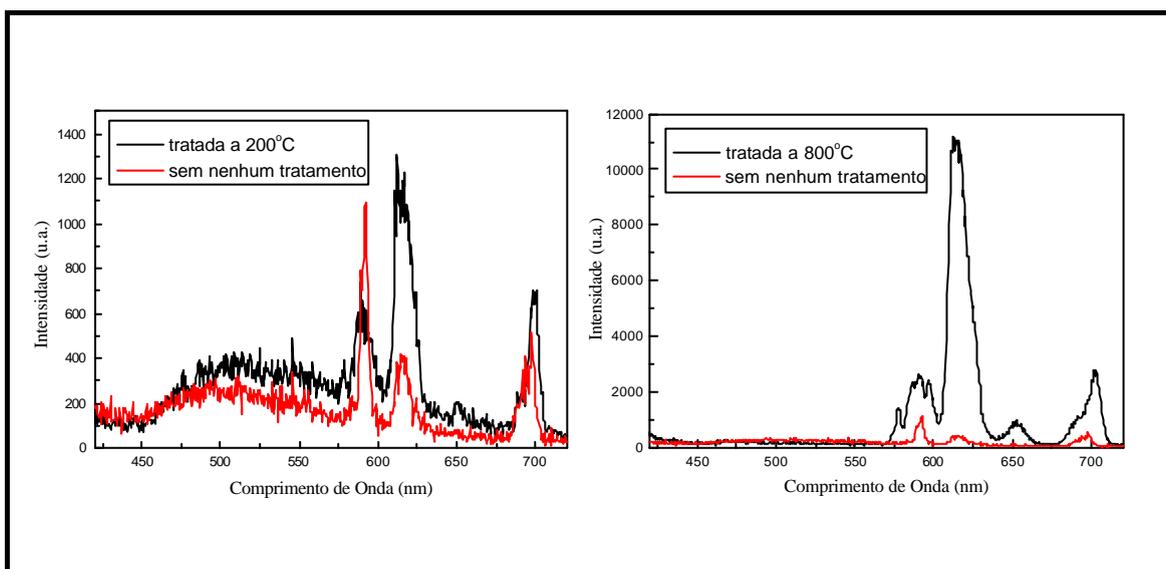


Figura 3. 21 – Espectros de emissão da amostra B2-(3) tratada termicamente.

Nos espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 200°C, a mudança mais perceptível em relação aos das amostras sem tratamento, está na inversão e aumento de intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm) em relação à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (592 nm). Isto resulta no aumento da razão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que neste caso é maior do que um, indicando assim, que o íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados a 200°C encontra-se num sitio cuja simetria é mais baixa comparada com a dos géis sem tratamento. Além da mudança que ocorre com estas duas transições, é possível também observar nos espectros das amostras tratadas a 200°C, o aparecimento de um pico em 578 nm com intensidade fraca que corresponde à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ do íon Eu^{3+} . O surgimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nos espectros das amostras tratadas a 200°C é um indicativo de que o íon Eu^{3+} encontra-se num sítio de baixa simetria, isto porque esta transição é proibida tanto pelo mecanismo dipolo elétrico quanto por dipolo magnético para o íon livre, e só ocorre quando o íon Eu^{3+} encontra-se num ambiente químico de simetria baixa.

O abaixamento na simetria do íon Eu^{3+} nos géis sílica tratados a 200°C em relação aos sem tratamento, deve ocorrer devido à eliminação de grande parte da água e solvente orgânico, como vimos através dos resultados de análise térmica, quando a amostra é tratada nesta temperatura. E a explicação para este fato pode se dada considerando que o íon Eu^{3+} nos géis sem tratamento térmico encontra-se numa esfera de solvatação simétrica coordenado principalmente a moléculas de água e solvente, mas durante o tratamento térmico a 200°C o íon progressivamente perde suas ligações de coordenação com a água e o solvente, e estas vão sendo parcialmente substituídas pelos grupos hidroxila e etoxila da cadeia de sílica [28]. Desta forma, o ambiente do íon Eu^{3+} deixa de ser tal qual o de um líquido, com simetria relativamente alta, e começa a se torna mais parecido com o de um ambiente vítreo, onde a simetria é baixa. No entanto, apesar do ambiente do íon Eu^{3+} tornar-se menos simétrico, a intensidade das transições ainda são fracas, o que indica que, mesmo com a eliminação de grande parte da água, o íon Eu^{3+} ainda encontra-se coordenado a espécies que favorecem as transições não radiativas, confirmando o fato de que, com o tratamento térmico a 200°C as moléculas de água ou solvente são substituída pelas hidroxilas dos grupos silanois. E como vimos através dos resultados de espectroscopia de infravermelho, a espécie silanol ainda está presente nos géis de sílica tratados a 200°C.

Os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 800°C apresentam diferenças significativas em relação aos das amostras tratadas a 200°C, indicando assim, uma mudança mais acentuada no ambiente químico do íon Eu^{3+} para estes géis. Nos espectros das amostras tratadas a 800°C é possível observar um aumento significativo na intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 nm) em relação à da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (592 nm). Este aumento torna o pico da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dominante no espectro, e também aumenta ainda mais o valor da razão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, em relação ao valor desta para as amostras tratadas a 200°C, indicando assim, que o íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados a 800°C encontra-se num sítio cuja simetria é ainda mais baixa comparada com a dos géis tratados a 200°C. Além deste aumento na intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, é possível observar o alargamento dos picos referentes às transições, e ainda, que o desdobramento dos J começa a torna-se aparente, como pode ser visto, para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ onde a degenerescência do J é completamente removida, desdobrando esta transição em três componentes. Estas duas características presentes nos espectros de emissão são mais um indicativo de que o íon Eu^{3+} encontra-se num sítio de simetria muito baixa.

O alargamento dos picos referente às transições reflete um ambiente característico de um material vítreo. Isto porque, o vidro é um sólido que apresenta uma ordem a curta distância sem ordem a longa distância. Assim, o ambiente a curta distância de cada íon Eu^{3+} é próximo ao ambiente de um cristal, mas o ambiente é diferente para os vários íons. Isto resulta numa ligeira mudança nos níveis de energia de íon para íon, o que também muda ligeiramente o comprimento de onda da transição de íon para íon, e este fato, é que provoca o alargamento dos picos referentes às transições [46]. Este alargamento faz com que as componentes resultantes dos desdobramentos dos J para as transições não sejam bem resolvidas, e por esta razão as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (615 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (652 nm) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (698 nm) não apresentaram estrutura interna. Todas as características presentes nos espectros de emissão das amostras tratadas a 800°C mostraram-se semelhantes às de um ambiente vítreo, de fato, estes espectros são bastante parecidos aos do íon Eu^{3+} em alguns vidros obtidos por fusão.

Por fim, podemos observar nestes espectros, um aumento nas intensidades de todas as transições, e que provavelmente deve ser causado pela diminuição na concentração do grupo hidroxila, quando os géis são tratados a 800°C. Visto que, o

tratamento térmico de géis de sílica a temperatura relativamente alta promove a eliminação de grupos OH e OR residuais através de reações de policondensação. Assim, este aumento na intensidade de emissão do íon Eu^{3+} sugere que com o tratamento térmico a 800°C , o íon Eu^{3+} que anteriormente, quando tratado a 200°C , estava coordenado a grupos hidroxila e etoxila da cadeia de sílica ou ainda a moléculas de água e solvente, passa a coordenar-se principalmente com os oxigênios da rede de sílica. Isto indica que, com o tratamento térmico a 800°C os íons Eu^{3+} estão cada vez mais envolvidos na rede da sílica. Com estes resultados, que mostra a eliminação de grande parte dos grupos hidroxilas e etoxila, e que os íons Eu^{3+} encontra-se coordenado principalmente com os oxigênios da sílica, podemos concluir que a estrutura dos géis de sílica tratados termicamente a 800°C , é próxima a de um vidro de sílica obtido através de fusão.

Como foi possível observar, praticamente não existe alteração entre os espectros das amostras preparadas com a matriz A (razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) tratadas termicamente, e os espectros destas preparadas com a matriz B (razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 16$). Isto indica, que o ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} nestes géis de sílica tratados a 200 e a 800°C , não foi muito afetado pela variação na razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O}$.

Como os resultados da análise de espectroscopia de emissão, para os géis de sílica dopados com Eu^{3+} irradiados sem nenhum tratamento térmico, não foram satisfatórios, para que estes pudessem ter uma possível utilização com dosímetro de radiação γ . Surgiu então a idéia de submeter à radiação γ os géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 200 e a 800°C , a fim de verifica se a radiação promove alguma alteração nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nestes géis. Os resultados dos espectros de emissão para as amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4), B2-(4) (ver tabela 2.1) tratadas termicamente a 200°C e irradiadas com uma dose de 1000 Gy de radiação γ são apresentados na figura 3.22. E os resultados dos espectros de emissão para as amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente a 800°C e irradiadas com uma dose de 1000 Gy de radiação γ encontram-se na figura 3.23.

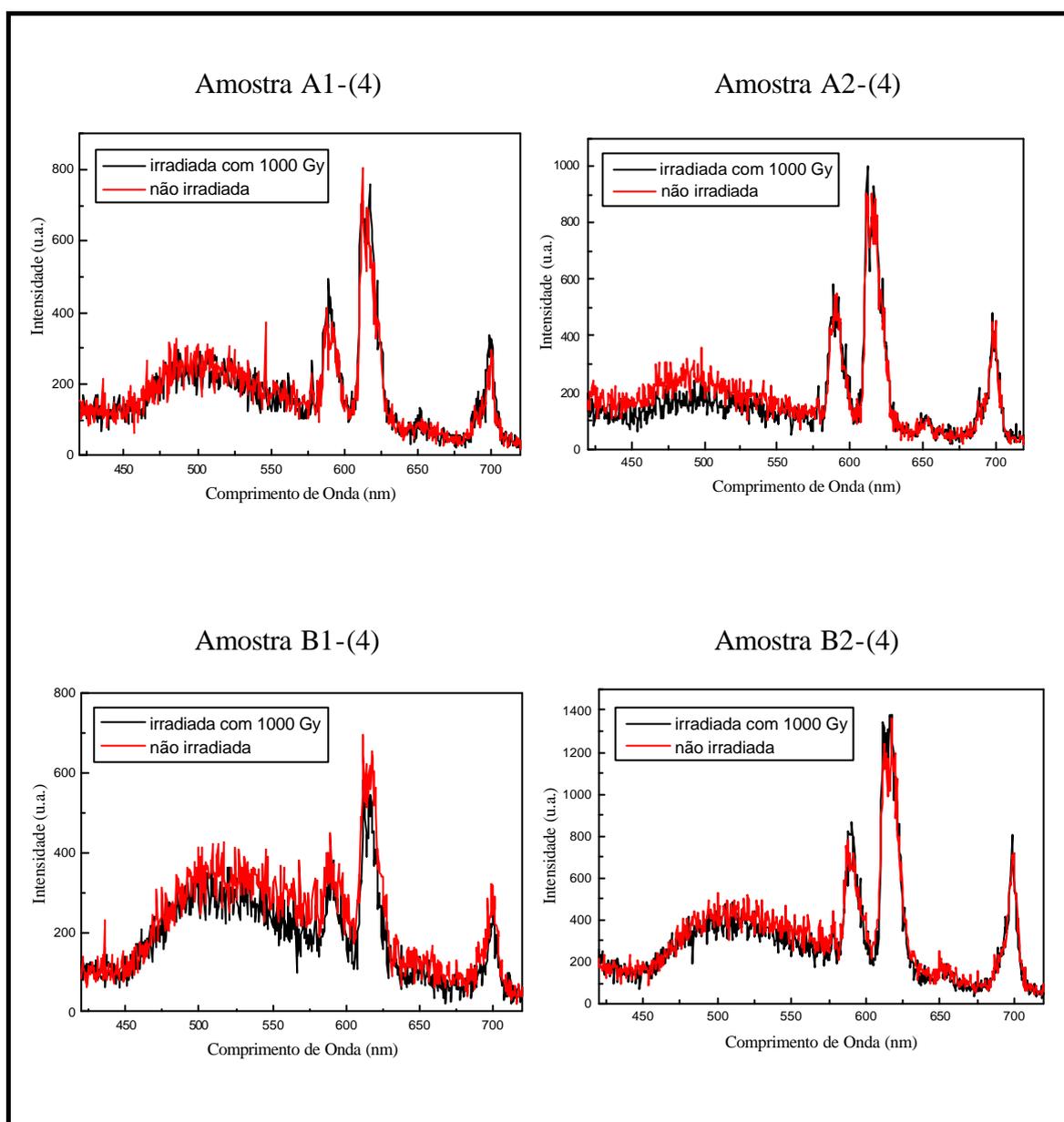


Figura 3. 22 – Espectros de emissão das amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4) e B2-(4) tratadas termicamente a 200°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação g.

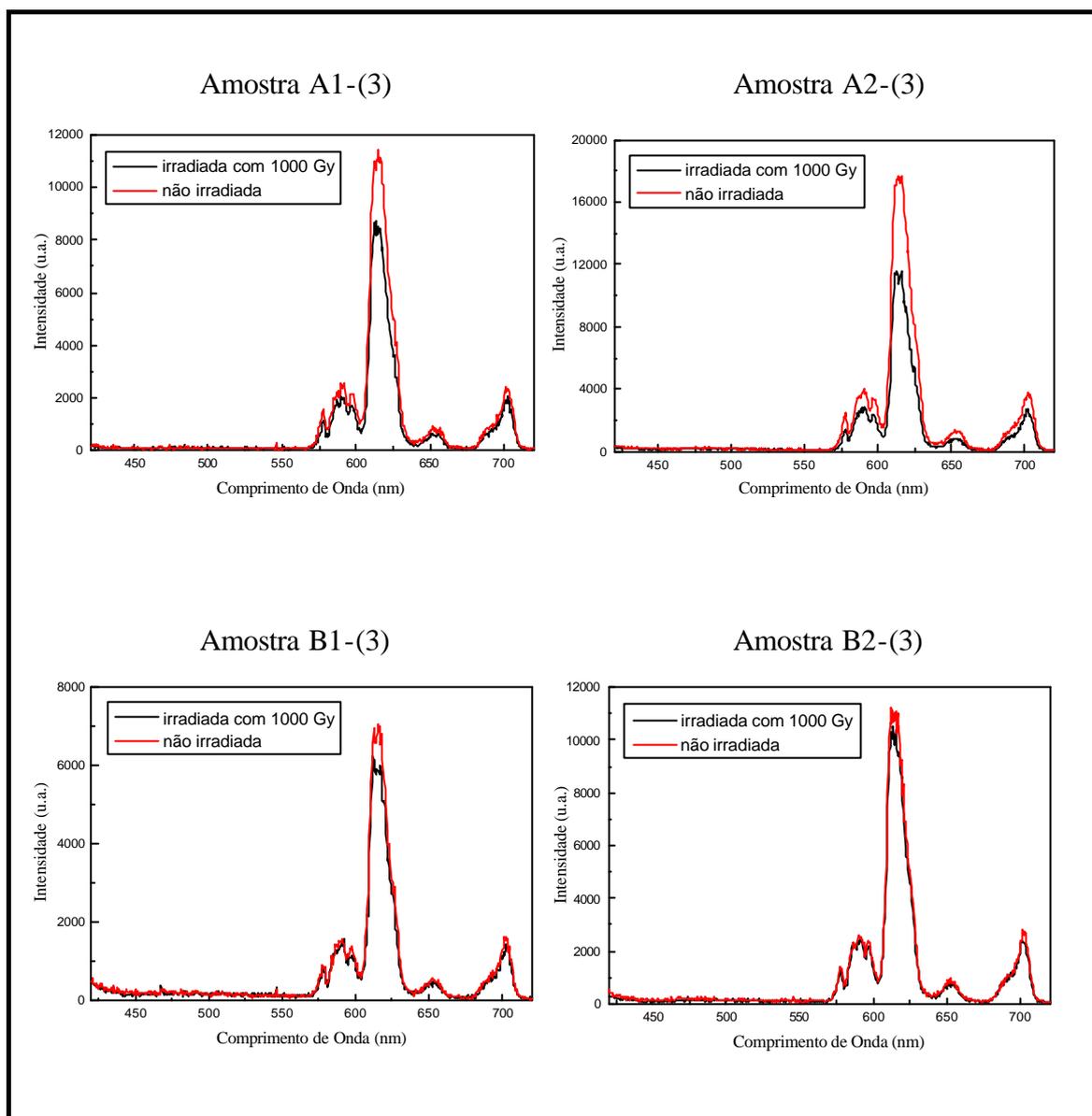


Figura 3. 23 – Espectros de emissão das amostras A1 -(3), A2-(3), B1-(3) e B2-(3) tratadas termicamente a 800°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação g.

Como podemos ver, os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 200°C e irradiadas com uma dose de 1000 Gy de radiação γ , são bastante semelhantes aos espectros destas amostras não irradiadas. Estes espectros apresentaram praticamente as mesmas intensidades para as transições referentes ao íon Eu^{3+} , e as mesmas razões das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, dos espectros das amostras tratadas 200°C não irradiadas, o que indica, que o ambiente próximo ao íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados 200°C não sofre alteração devida o efeito da radiação γ . Mas como sabemos, a radiação γ pode produzir centros de defeitos nos géis de sílica, no entanto, através destes resultados, pode-se dizer que se a radiação produziu centros de defeitos nestas amostras tratadas a 200°C, estes prováveis centros de defeitos não promovem nenhuma mudança no ambiente químico do íon Eu^{3+} que possa alterar as propriedades de emissão deste íon. Este resultado é comparável ao resultado obtido para os géis secos a temperatura ambiente.

Já os espectros de emissão das amostras tratadas termicamente a 800°C e irradiadas com uma dose de 1000 Gy de radiação γ , apresentam mudanças em relação aos espectros destas amostras não irradiadas. E esta mudança, como é possível observar, está na diminuição das intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} nos espectros das amostras irradiadas com 1000 Gy, em relação aos das amostras não irradiadas. E a diminuição nas intensidades é mais acentuada nas amostras preparadas com a matriz A (razão TEOS : H_2O = 1 : 4). Apesar da diminuição na intensidade das transições para as amostras irradiadas, a razão das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ permanecem praticamente as mesmas, das do espectro da amostra não irradiada, indicando que a simetria do sítio do íon Eu^{3+} nestes géis tratados a 800°C não deve ser muito alterada devida o efeito da radiação γ .

A diminuição das intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} nos espectros das amostras tratadas termicamente a 800°C e irradiadas com 1000 Gy, indica que, ao contrário do que aconteceu para as amostras sem nenhum tratamento e tratadas a 200°C, a radiação γ alterou as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} . Desta forma, nós sugerimos que os centros de defeitos que provavelmente são produzidos, através da radiação, nos géis de sílica tratados a 800°C, de alguma forma suprimem a luminescência do íon Eu^{3+} , resultando assim na diminuição das intensidades das transições. No entanto, não sabemos qual, ou quais centros de defeitos causa esta

supressão, mas de acordo com os resultados obtidos aqui, podemos chegar a duas conclusões a respeito destes centros de defeitos. A primeira, é que estes centros de defeitos são formados apenas nos géis tratados a 800°C, onde a estrutura da rede de sílica esta próxima da um vidro convencional, uma vez que, o efeito de supressão da luminescência não ocorreu nos géis sem tratamento e tratado a 200°C. E a segunda, é que se estes centros de defeitos forem formados em todos os géis independentes destes serem tratados termicamente, pode ser que estes centros não estejam próximos ao sítio do íon Eu^{3+} nos géis sem tratamento ou tratados a 200°C, a ponto de interagir com os níveis de energia deste íon e promover uma supressão em sua luminescência. O que nos leva a sugerir que, como nos géis sem tratamento ou tratados a 200°C o íon Eu^{3+} ainda não se encontra coordenado diretamente à cadeia de sílica, como ocorre nos géis tratado a 800°C, se os centros de defeitos responsáveis pela supressão na luminescência forem realmente formados nos géis independentes de tratamento térmico, então tais centros ocorrem apenas na cadeia de sílica.

Como vimos, a diminuição nas intensidades é mais acentuada nas amostras preparadas com a matriz A (razão TEOS : H_2O = 1 : 4) do que, nas amostras preparadas com a matriz B (razão TEOS : H_2O = 1 : 16), isto indica que os centros de defeitos, produzidos pela radiação γ , responsáveis pela supressão da luminescência íon Eu^{3+} nos géis tratados a 800°C, dependem da razão TEOS : H_2O utilizada na preparação da amostra.

Os resultados da análise de espectroscopia de emissão para os géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 800°C e irradiados foram mais satisfatórios do que os obtidos para os géis sem tratamento e tratados a 200°C, uma vez que estes apresentaram alteração nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} . Este resultado foi o passo inicial sobre o efeito da radiação γ nos géis de sílica tratados termicamente a 800°C. No entanto, são necessários mais estudos com estes géis, como, por exemplo, observar se há variação nas intensidades das transições em função da dose de radiação, entre outros, para que se possa verificar se é possível utilizá-los como dosímetro de radiação γ .

3.4 – Determinação dos Tempos de Vida

O tempo de vida do estado excitado dos íons lantanídeos tem uma forte dependência com o ambiente químico no qual estes se encontram. E este tempo de vida é especialmente sensível a espécies que favorecem a transições não-radiativas do estado excitado para o estado fundamental, com é o caso dos grupos O–H e C–H. A determinação dos tempos de vida do estado excitado dos íons lantanídeos, e particularmente do íon Eu^{3+} , tem sido usado na literatura juntamente com a espectroscopia eletrônica de emissão para observar as mudanças química e estrutural que ocorrem nos géis de sílica em função do tratamento térmico [4, 5, 48]. Neste trabalho, a determinação dos tempos de vida dos géis de sílica dopados com Eu^{3+} foi usada com uma técnica complementar à espectroscopia eletrônica de emissão a fim de verificar se ocorre alguma alteração na estrutura destes géis que possa modificar o ambiente químico do íon Eu^{3+} , quando estes géis são submetidos à radiação γ , e também observar as mudanças estruturais que ocorrem nestes géis dopados com Eu^{3+} resultantes do tratamento térmico.

As medidas dos tempos de vida do estado excitado foram realizadas com todas as amostras utilizadas na análise de espectroscopia de emissão, ou seja, com os géis de sílica dopados com Eu^{3+} não irradiados, irradiados com diferentes doses de radiação γ , tratados termicamente a 200 e a 800°C, e irradiados com uma dose de 1000 Gy após o tratamento térmico a 200 e a 800°C. O tempo de vida determinado, em todas as amostras, foi o do nível $^5\text{D}_0$ do íon Eu^{3+} , e as medidas foram feitas monitorando-se a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

Inicialmente iremos apresentar os resultados das medidas dos tempos de vida que foram realizadas com os géis dopados com Eu^{3+} não irradiados, e com estes irradiados com diferentes doses de radiação γ . No entanto, não iremos mostrar aqui as curvas de decaimento dos níveis $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} de todas as medidas, mas apenas as curvas das amostras não irradiadas, e destas quando irradiadas com a dose máxima de radiação γ . As curvas de decaimento dos níveis $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} para as amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) encontram-se, respectivamente, nas figuras 3.24, 3.25, 3.26, 3.27.

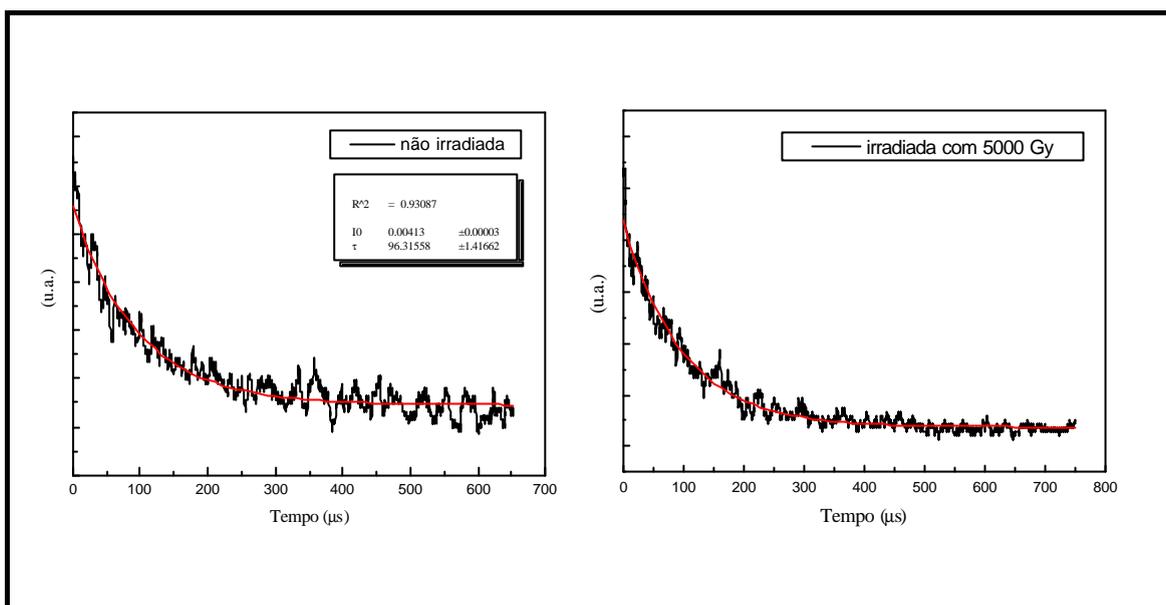


Figura 3. 24 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A1-(2).

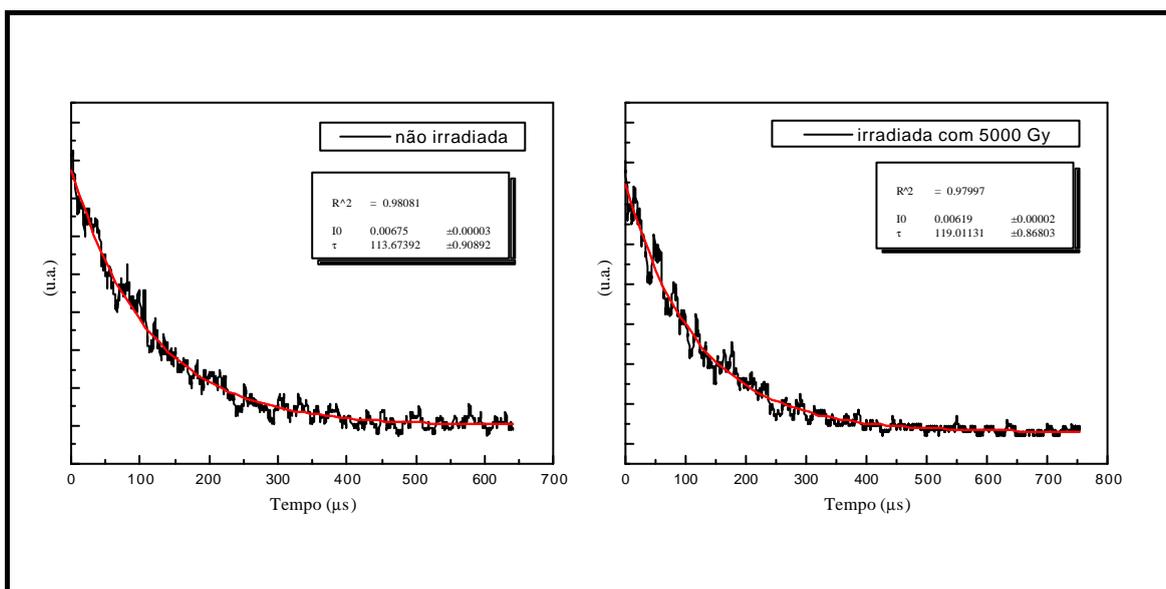


Figura 3. 25 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A2-(2).

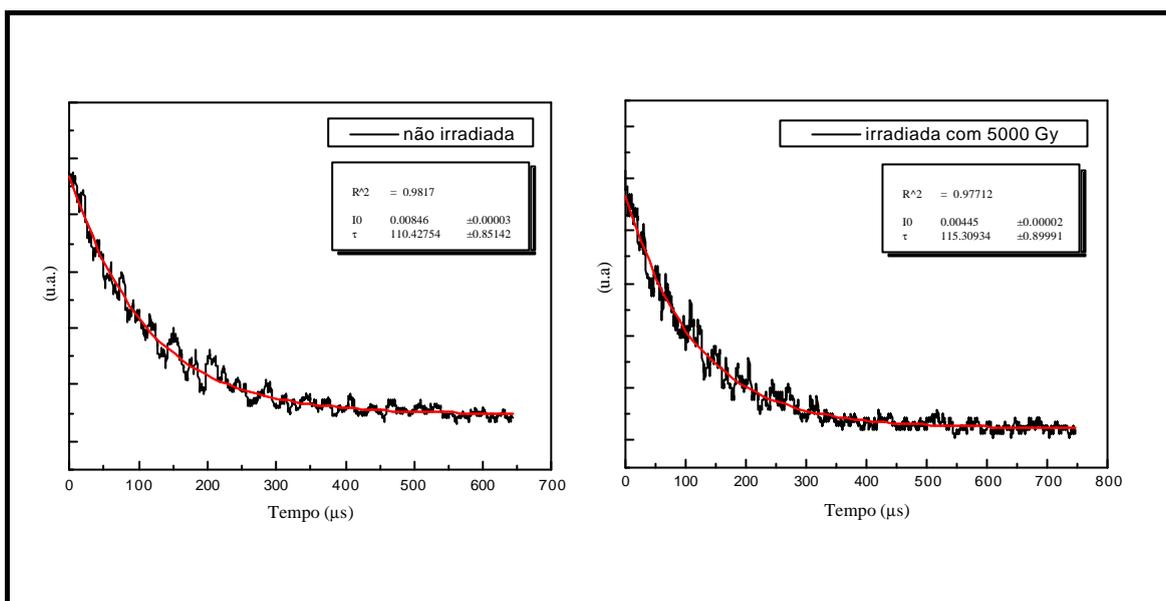


Figura 3. 26 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1-(2).

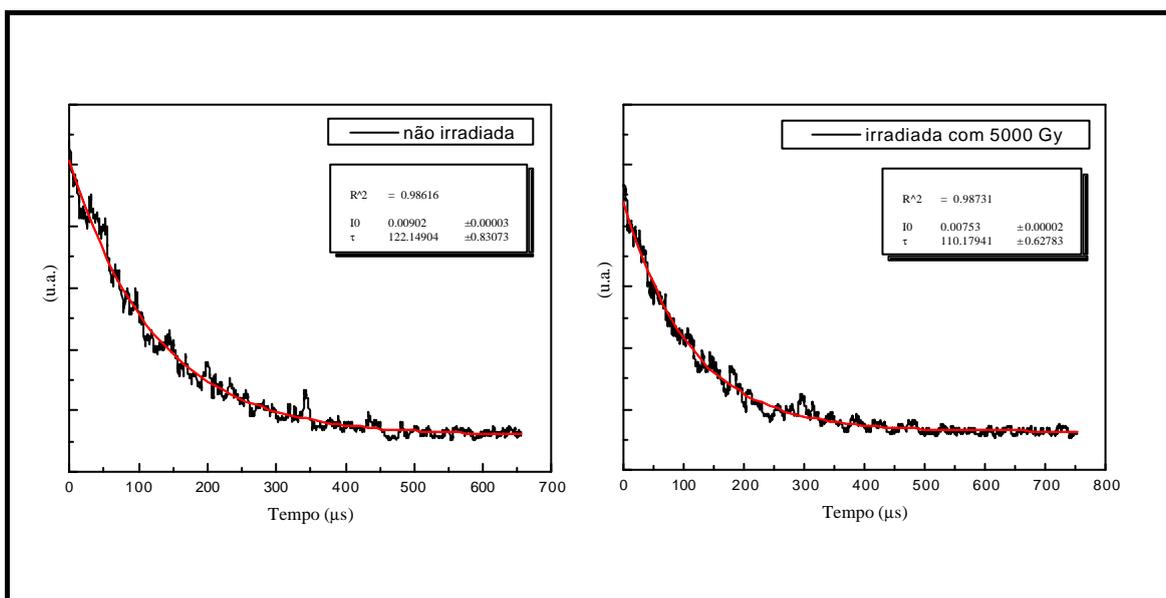


Figura 3. 27 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B2-(2).

Os tempos de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras foram determinados a partir do ajuste exponencial ($I = I_0 \exp(-t/\tau)$) das curvas de decaimento obtidas para as mesmas. Estes ajustes exponenciais são mostrados nas figuras 3.24, 3.25, 3.26, 3.27 na forma de uma linha vermelha, juntamente com as respectivas curvas de decaimento, que aparecem em preto. Apresentamos apenas as curvas de decaimento de algumas das medidas, no entanto, todos os valores dos tempos de vida obtidos para as amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) não irradiadas, e irradiadas com as diferentes doses de radiação γ , encontram-se na tabela 3.5.

Tabela 3. 5 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostra A1-(2) A2-(2), B1-(2), B2-(2).

Dose (Gy)	Amostras			
	A1-(2) t (ms)	A2-(2) t (ms)	B1-(2) t (ms)	B2-(2) t (ms)
0	96,32	113,67	110,43	122,15
100	106,46	115,01	118,55	113,75
1000	107,80	112,01	114,83	121,40
2000	122,20	118,58	129,92	132,00
3000	108,49	121,50	123,88	123,44
4000	107,28	124,94	118,82	133,42
5000	97,36	119,01	115,31	110,18

Os valores dos tempos de vida das amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) não irradiadas, são comparáveis ao valor do tempo de vida do íon Eu^{3+} em solução aquosa que é da ordem de 0,1 ms (ou 100 μs) [4]. Isto indica que o íon Eu^{3+} nestes géis de sílica encontra-se no ambiente bem próximo ao deste íon em solução aquosa, ou seja, que Eu^{3+} nestes géis encontra-se coordenado a moléculas de água ou solvente. Este resultado é consistente com o resultado da espectroscopia de emissão para estas amostras.

Os valores dos tempos de vida das amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) irradiadas, como pode ser visto, não apresentam variações muito significativas em

relação aos valores das amostras não irradiadas, e também não apresentam um aumento gradativo do seu valor em função da dose de radiação, o que a princípio era esperado. Porque, como vimos pelos resultados de TGA e da espectroscopia de infravermelho, a radiação promove a eliminação de moléculas de água e conseqüentemente a redução das espécies O–H, o que resultaria num aumento dos valores do tempo de vida em função da dose de radiação isto, no entanto, não é observado. A partir dos valores dos tempos de vida para as amostras irradiadas, podemos concluir que, apesar dos resultados de TGA e da espectroscopia de infravermelho nos mostrarem que a radiação pode promover a eliminação de moléculas de água, parece que a quantidade de água que é eliminada destes géis pela radiação não é suficiente para promover alterações significativas no ambiente químico do íon Eu^{3+} , o que indica que o íon Eu^{3+} nos géis de sílica irradiados ainda permanece coordenado a moléculas de água e solvente.

Como já mencionamos, a radiação γ pode produzir centros de defeitos nos géis de sílica. No entanto, através dos resultados de tempo de vida, pode-se dizer que se a radiação produziu centros de defeitos nestas amostras, estes prováveis centros de defeitos não promovem alterações significativas nos tempos de vida do íon Eu^{3+} . Desta forma, podemos concluir que para estas amostras, géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} secos a temperatura ambiente, a radiação γ não altera as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} , o que está de acordo com os resultados da espectroscopia de emissão.

A medida do tempo de vida também foi realizada para a amostra B1(*) não irradiada, e irradiada. Esta amostra foi a que apresentou o aumento nas intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} nos espectros de emissão da amostra irradiada em relação ao da amostra não irradiada. E como já explicamos, a diferença que existe entre esta amostra e as demais apresentadas aqui neste trabalho, é que a amostra B1(*) não estava completamente seca quando foi exposta a radiação γ . As curvas de decaimento dos níveis $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} para a amostra B1(*) são apresentadas na figura 3.28. Os tempos de vida do nível $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} nesta amostra também foram determinados a partir do ajuste exponencial das curvas de decaimento. E todos os valores dos tempos de vida obtidos para a amostra B1(*) não irradiada, e irradiada encontram-se na tabela 3.6.

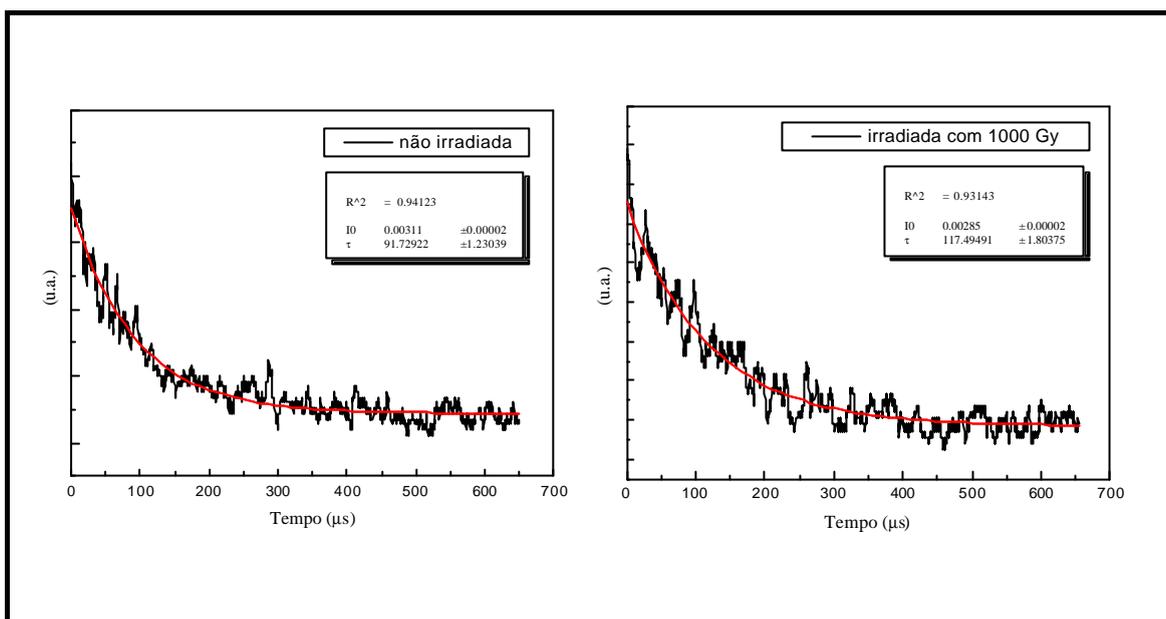


Figura 3. 28 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1(*).

Tabela 3. 6 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1(*).

Dose (Gy)	t (ms)
0	91,73
100	115,83
1000	117,49

O valor do tempo de vida da amostra B1(*) não irradiada, como podemos ver, é um pouco menor do que os valores obtidos para as amostras A1-(2), A2-(2), B1-(2), B2-(2) não irradiadas, e este resultado é razoável, visto que amostra B1(*) não estava completamente seca, a quantidade de água presente nela deve ser maior do que as outras amostras, resultando conseqüentemente numa maior quantidade de grupos O–H. E como sabemos este grupo favorece as transições não radiativas do estado emissor, o que resulta em tempos de vida curtos. O tempo de vida do íon Eu^{3+} é bastante sensível a concentração de grupos O–H, pois quanto maior a quantidade de grupos O–H nas proximidades deste íon menor será o valor do tempo de vida. Assim o fato da amostra

B1(*) apresentar uma quantidade maior de grupos O–H explica porque o tempo de vida desta amostra não irradiada foi menor do que o das outras amostras.

Os valores do tempo de vida da amostra B1(*) irradiada, como pode ser visto, apresentaram um pequeno aumento em relação ao valor desta amostra não irradiada. Este aumento deve resultar da diminuição de grupos O–H nas proximidades do íon Eu^{3+} , que é promovida pela eliminação de moléculas de água por meio da radiólise. No caso da amostra B1(*) o efeito da eliminação da água pela radiação γ é mais pronunciado do que nas outras amostras, provavelmente porque esta amostra não estava completamente seca quando foi submetida à radiação. E neste caso a radiação deve ter promovido a eliminação deste excesso de água fazendo com que a amostra chegasse à secagem completa que esta atingiria a temperatura ambiente, resultando assim neste aumento no valor do tempo de vida. Este resultado é consistente com o resultado da espectroscopia de emissão desta amostra.

As medidas dos tempos de vida também foram realizadas com os géis dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 200 e a 800°C. As curvas de decaimento dos níveis $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} para as amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente encontram-se, respectivamente, nas figuras 3.29, 3.30, 3.31, 3.32. Os tempos de vida do nível $^5\text{D}_0$ dos íons Eu^{3+} nas amostras foram determinados a partir do ajuste exponencial das curvas de decaimento. Os valores dos tempos de vida obtidos para as amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) sem tratamento térmico, e tratadas termicamente a 200 e a 800°C encontram-se na tabela 3.7.

Como podemos observar, ao contrário do acontece com as amostras irradiadas, os tempos de vida das amostras tratadas termicamente apresentam um aumento significativo em função da temperatura de tratamento térmico.

Os tempos de vidas das amostras tratadas termicamente a 200°C apresentam um aumento em relação às amostras sem tratamento, mas os valores destes ainda são relativamente baixos. Estes resultados vêm confirmar o fato de que mesmo com o tratamento a 200°C, onde grande parte da água e solvente presentes nestas amostras já foram eliminados, o íon Eu^{3+} ainda encontra-se coordenado com grupos que favorecem decaimentos não radiativos, e estes grupos são provavelmente as hidroxilas e etoxilas da cadeia de sílica.

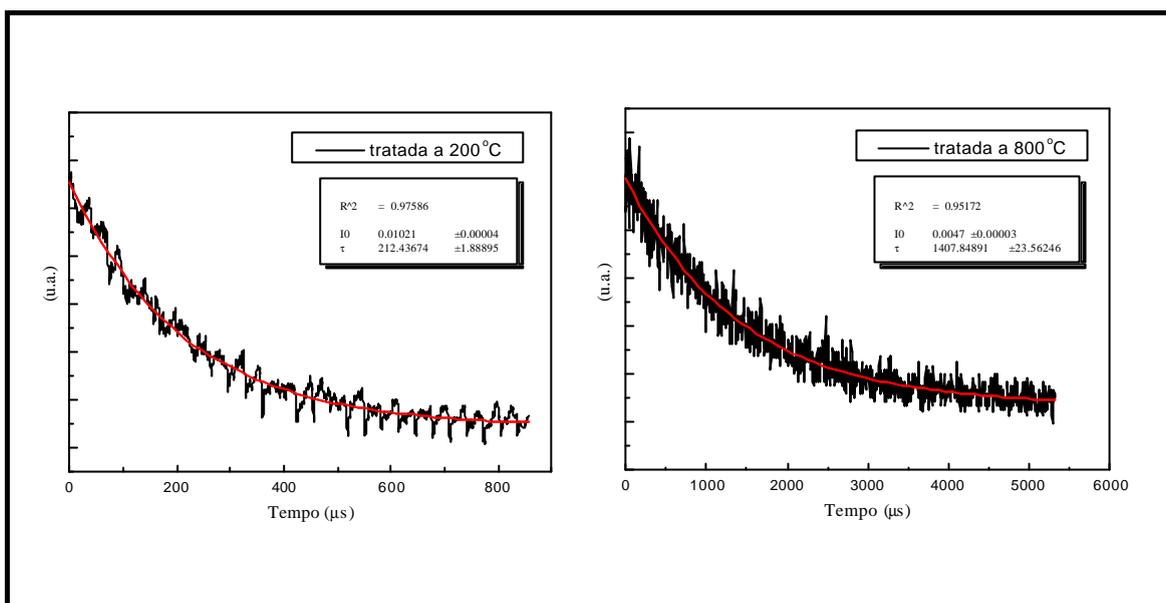


Figura 3. 29 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A1-(3) tratada termicamente.

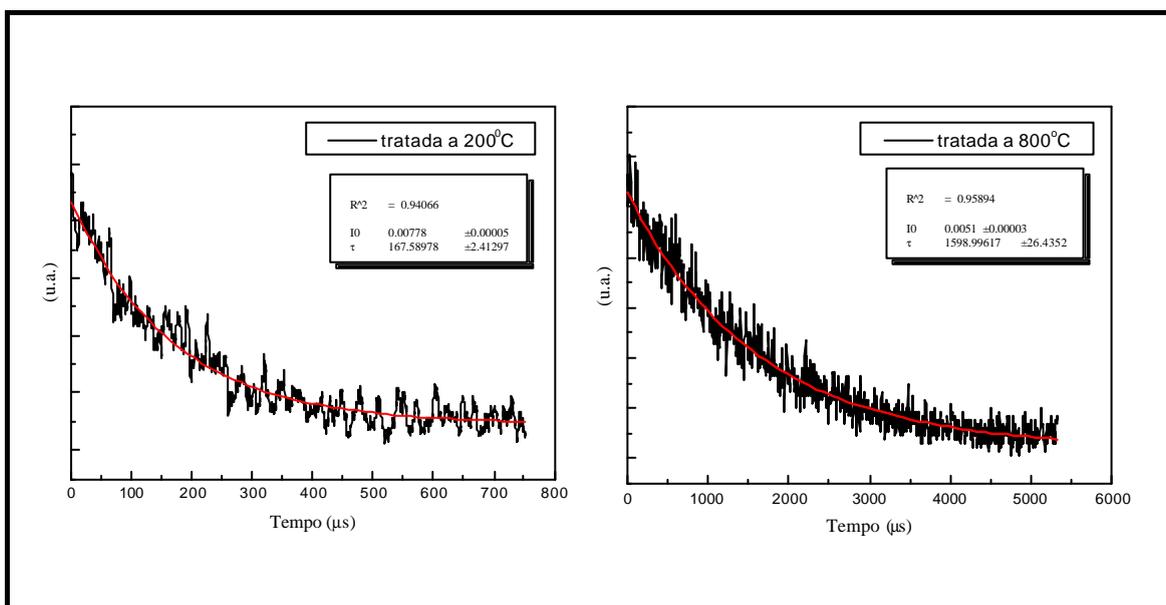


Figura 3. 30 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra A2-(3) tratada termicamente.

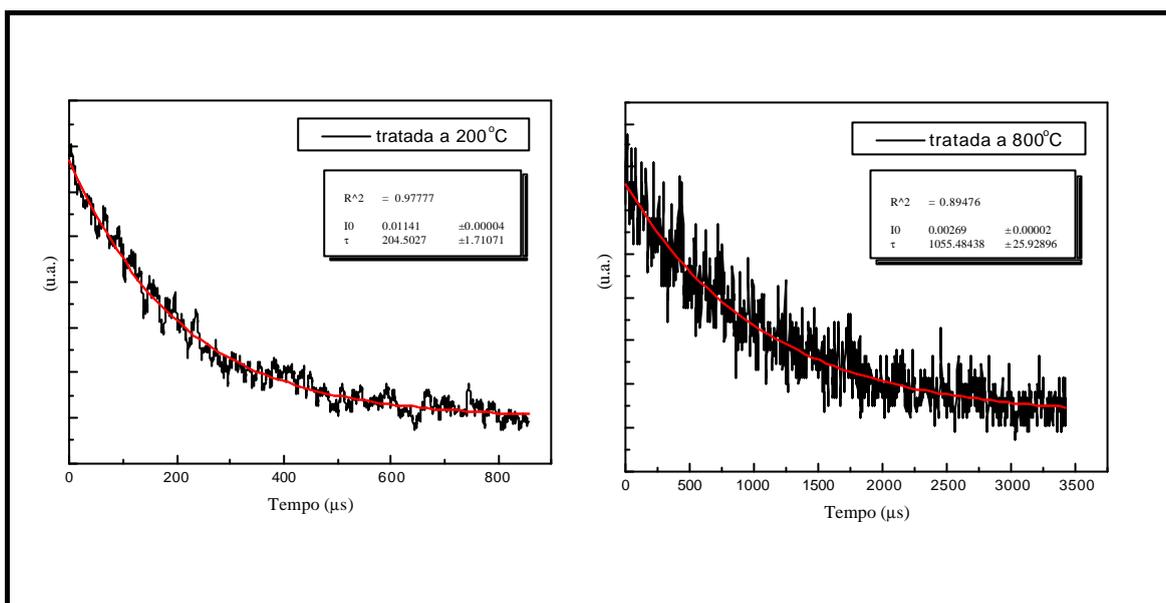


Figura 3. 31 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B1-(3) tratada termicamente.

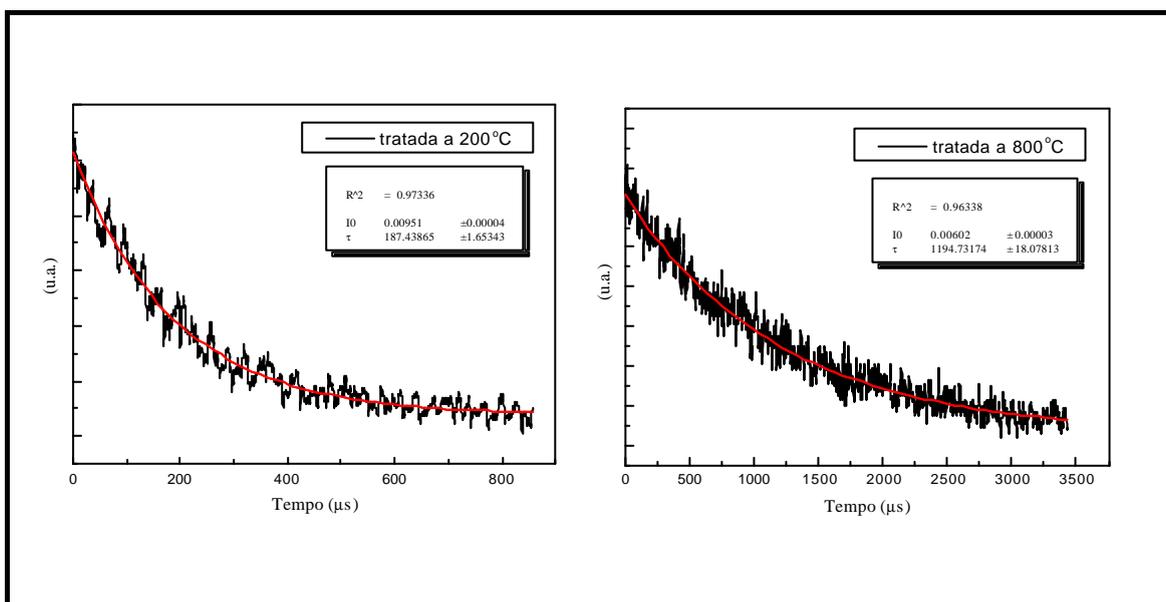


Figura 3. 32 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} na amostra B2-(3) tratada termicamente.

Tabela 3. 7 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostra A1-(3) A2-(3), B1-(3), B2-(3).

Temperatura do Tratamento Térmico (°C)	Amostras			
	A1-(3) t (ms)	A2-(3) t (ms)	B1-(3) t (ms)	B2-(3) t (ms)
sem tratamento	117,07	121,96	119,67	117,26
200	212,44	167,59	204,50	187,44
800	1407,85	1598,99	1055,48	1194,73

Os tempos de vidas das amostras tratadas termicamente a 800°C apresentam um grande aumento em relação às amostras sem tratamento, e as tratadas a 200°C. Estes resultados confirmam o fato de que com o tratamento a 800°C, grande parte dos grupos hidroxilas e etoxila, que estava presentes nestas amostras quando tratadas até 200°C, são eliminados por meio de reações de policondensação, e que o íon Eu^{3+} encontra-se coordenado principalmente com os oxigênios da sílica. No entanto, apesar dos espectros de emissão das amostras tratadas a 800°C serem bastante semelhantes aos espectros de vidros convencionais dopados com Eu^{3+} , os valores dos tempos de vida obtidos para as amostras tratadas a 800°C são menores do que os obtidos para o íon Eu^{3+} em vidro de sílica convencional, que é ordem de 2 ms [4]. Isto indica que o ambiente do íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados a 800°C ainda difere deste em um vidro convencional. Este tempo de vida mais curto em relação ao de um vidro convencional, é atribuído existência de decaimentos não radiativos devido à presença de grupos hidroxilas residuais nas proximidades do íon Eu^{3+} [4].

Nos resultados dos tempos de vidas para estas amostras sem nenhum tratamento, e tratada a 200°C, não encontramos nenhuma relação entre o valor do tempo de vida e o tipo de matriz usada para preparar as amostras. No entanto, nos valores dos tempos de vida para estas amostras tratadas a 800°C observa-se uma certa relação com o tipo de matriz usada na preparação da amostra. As amostras preparadas com a matriz A (razão TEOS : H_2O = 1 : 4) apresentaram tempos de vida maiores do que as amostras preparadas com a matriz B (razão TEOS : H_2O = 1 : 16), o que nos sugere, que as amostras preparadas com a matriz A, após o tratamento térmico a 800°C, apresentam uma menor quantidade de grupos hidroxilas residuais nas proximidades do íon Eu^{3+} do

as amostras preparadas com a matriz B. Desta forma, podemos dizer que a quantidade de grupos hidroxilas residuais presentes na amostra após o tratamento térmico a 800°C depende da razão TEOS : H₂O utilizada na preparação da amostra, e que quanto maior a quantidade de água usada para preparar a amostra, maior será a quantidade de grupos hidroxilas residuais presentes nesta após o tratamento a 800°C.

As medidas dos tempos de vida também foram realizadas com os géis dopados com Eu³⁺ tratados termicamente a 200 e a 800°C e irradiados com uma dose de 1000 Gy. As curvas de decaimento dos níveis ⁵D₀ dos íons Eu³⁺ para as amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4), B2-(4) tratadas termicamente a 200°C, e irradiadas com uma dose de 1000 Gy após este tratamento térmico encontram-se na figura 3.33. Enquanto que, as curvas de decaimento para as amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente a 800°C, e irradiadas com uma dose de 1000 Gy após este tratamento térmico são apresentadas na figura 3.34. Os tempos de vida do nível ⁵D₀ dos íons Eu³⁺ nas amostras foram determinados a partir do ajuste exponencial das curvas de decaimento. Os valores dos tempos de vida obtidos para as amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4), B2-(4) tratadas termicamente a 200°C, e irradiadas com uma dose de 1000 Gy após este tratamento térmico encontram-se na tabela 3.8. E os valores dos tempos de vida obtidos para as amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente a 800°C, e irradiadas com uma dose de 1000 Gy após este tratamento térmico encontram-se na tabela 3.9.

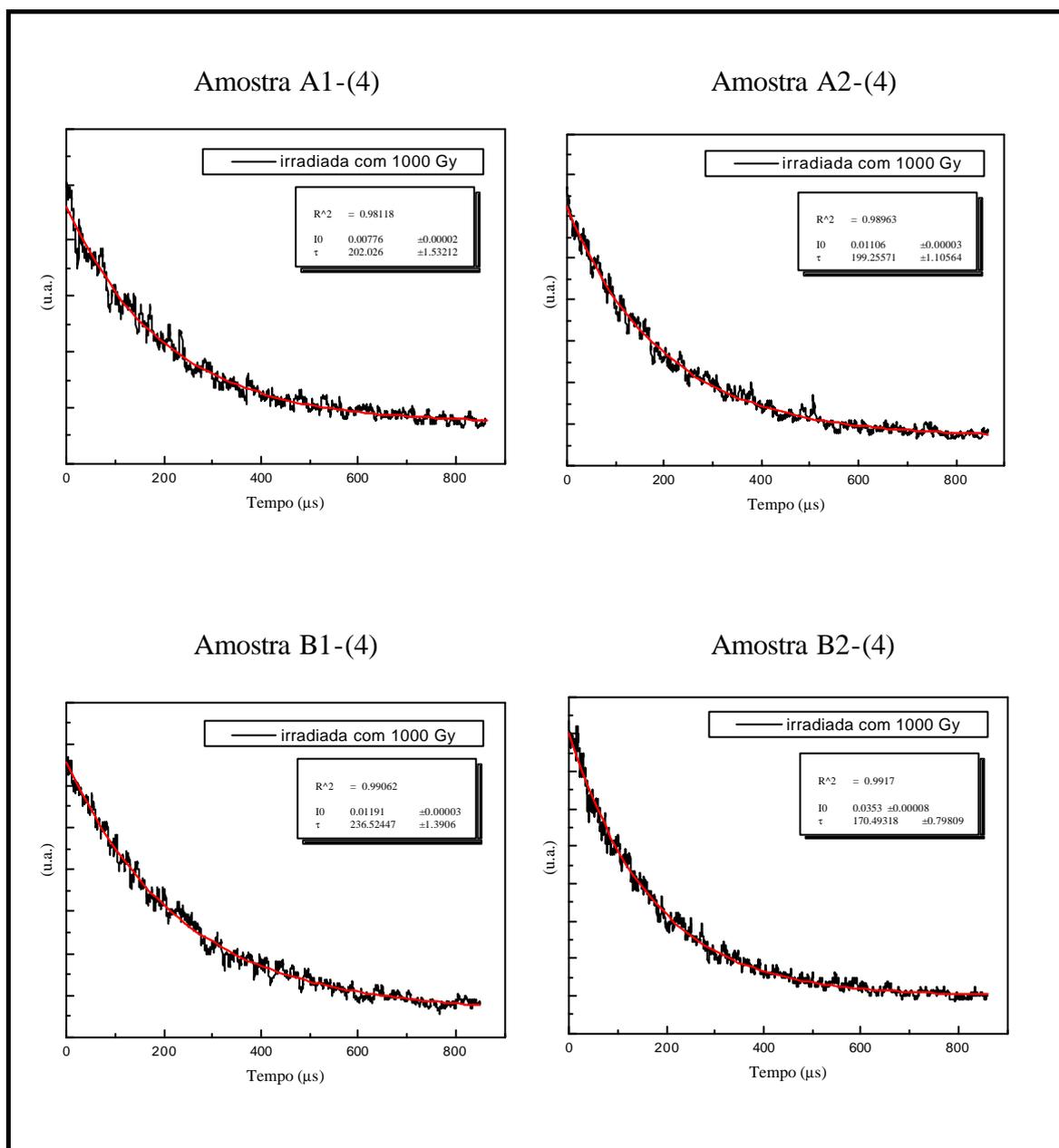


Figura 3.33 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4) e B2-(4) tratadas termicamente a 200°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação g.

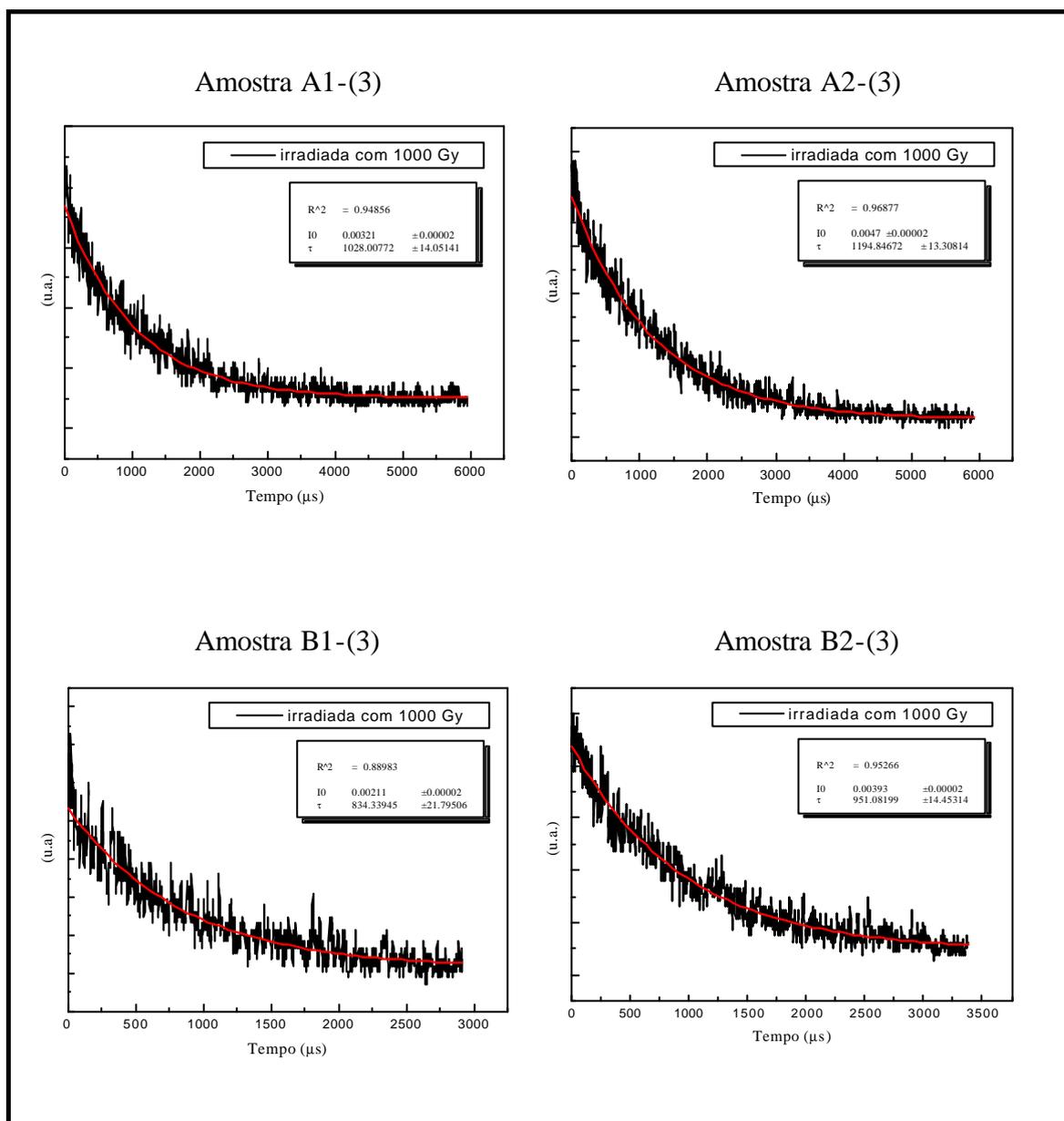


Figura 3. 34 – Curvas de decaimento do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3) e B2-(3) tratadas termicamente a 800°C e submetidas a uma dose de 1000 Gy de radiação g.

Tabela 3. 8 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostra A1-(4) A2-(4), B1-(4), B2-(4) tratadas termicamente a 200°C.

Dose (Gy)	Amostras			
	A1-(4) t (ms)	A2-(4) t (ms)	B1-(4) t (ms)	B2-(4) t (ms)
0	195,93	182,30	182,12	202,74
1000	202,03	199,26	236,52	170,49

Tabela 3. 9 – Tempo de vida do nível 5D_0 dos íons Eu^{3+} nas amostra A1-(3) A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente a 800°C.

Dose (Gy)	Amostras			
	A1-(3) t (ms)	A2-(3) t (ms)	B1-(3) t (ms)	B2-(3) t (ms)
0	1407,85	1598,99	1055,48	1194,73
1000	1028,01	1194,85	834,34	951,08

Os valores dos tempos de vida das amostras A1-(4), A2-(4), B1-(4), B2-(4) tratadas termicamente a 200°C e irradiadas com 1000 Gy, como pode ser visto, apresentam um pequeno aumento, com exceção da amostra B2-(4), em relação aos valores dos tempos de vida destas não irradiadas. No entanto, os espectros de emissão destas amostras praticamente não apresentaram alterações entre as amostras irradiadas e não irradiadas. Podemos sugerir que este pequeno aumento nos tempos de vida das amostras irradiadas pode ser devido à diminuição, promovida pela radiação, de grupos que favoreçam decaimentos não radiativos, como os grupos O–H e C–H, nas proximidades do íon Eu^{3+} .

Os valores dos tempos de vida das amostras A1-(3), A2-(3), B1-(3), B2-(3) tratadas termicamente a 800°C e irradiadas com 1000 Gy, apresentam uma diminuição, em relação aos valores dos tempos de vida destas não irradiadas. Este resultado é consistente com os resultados de espectroscopia de emissão onde se observou uma diminuição na intensidade das transições referentes ao íon Eu^{3+} nas amostras irradiadas em relação às não irradiadas. Esta diminuição dos tempos de vida das amostras

irradiadas vem confirmar a nossa sugestão de que os centros de defeitos, que provavelmente são produzidos nos géis de sílica tratados a 800°C, por meio da radiação γ , de alguma forma cria caminhos de decaimentos não radiativos, que suprimem a luminescência do íon Eu^{3+} .

Podemos ainda observar que a diminuição nos valores dos tempos de vida para as amostras irradiadas é maior nas amostras preparadas com a matriz A (razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 4$) do que nas preparadas com a matriz B (razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 16$), o que também está de acordo com os resultados de espectroscopia de emissão onde as amostras preparadas com a matriz A apresentaram uma diminuição mais acentuada das intensidades do que as preparadas com a matriz B. Estes resultados para os tempos de vida vêm confirmar o fato de que os centros de defeitos, produzidos pela radiação γ , e responsáveis pela supressão da luminescência do íon Eu^{3+} nos géis tratados a 800°C, dependem da razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O}$ utilizada na preparação da amostra. E ainda nos leva a concluir que a quantidade destes centros de defeitos é maior nas amostras preparadas com a matriz A do que nas amostras preparadas com a matriz B.

CAPÍTULO 4

4 – Conclusões e Perspectivas

4.1 – Conclusões

Neste trabalho estudamos o efeito da radiação γ em géis de sílica dopados com o íon Eu^{3+} preparados a partir do processo sol-gel. Mas, particularmente o nosso interesse foi direcionado ao estudo dos efeitos de radiação γ nas propriedades de emissão do íon Eu^{3+} presente nestes géis de sílica.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho para as amostras irradiadas indicaram que a radiação γ pode promover a eliminação de moléculas de água adsorvidas aos géis secos à temperatura ambiente. Esta mesma conclusão pode ser alcançada a partir dos resultados de TGA, onde se verificou uma pequena perda de massa devido à radiação γ , na faixa de temperatura relacionada à saída de água e etanol. No entanto, os resultados de TGA mostraram que a quantidade de água que provavelmente é eliminada por meio da radiação é muito pequena em relação à quantidade de água que ainda permanece nestes géis. A eliminação de moléculas de águas nestas amostras por meio da radiação provavelmente deve ser promovida por reações de radiólise.

A análise de espectroscopia de emissão dos géis de sílica dopados com Eu^{3+} mostrou que a radiação γ não promove nenhum tipo de mudança no ambiente químico do íon Eu^{3+} nos géis de sílica secos a temperatura ambiente que possa alterar as propriedades de emissão deste íon. No entanto, o resultado desta análise também mostrou que para uma amostra de gel de sílica dopado com Eu^{3+} que não estava completamente seca, a radiação γ gerou um aumento nas intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} em função da dose de radiação, mas a simetria do sítio do íon Eu^{3+} não sofreu alteração devido o efeito da radiação γ . O fato da radiação γ ter provocado aumento nas intensidades de emissão do íon Eu^{3+} deve estar relacionado ao excesso de água que estava presente na amostra, visto que esta não estava completamente seca. E assim, o que deve provavelmente acontecer, é que quando a amostra é irradiada a radiação promove a secagem completa que a amostra atingiria a temperatura ambiente, através da eliminação das moléculas de água em excesso, provocando com isto o aumento nas intensidades de emissão do Eu^{3+} .

Estes resultados da análise de espectroscopia de emissão nos levam a concluir que não é possível utilizar estes géis de sílica dopados com Eu^{3+} como dosímetro de radiação γ , nem quando estes são obtidos totalmente secos a temperatura ambiente, nem quando não estão completamente secos. Uma vez que, para os géis totalmente secos não há alteração nos espectros de emissão das amostras irradiadas. E para os géis que não estão totalmente secos não é possível controlar a quantidade de água que estaria inicialmente presente nas amostras para relacionar o aumento de intensidade das transições com a dose de radiação γ .

A análise de espectroscopia de emissão dos géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 200 e 800°C, mostrou que ao contrário da radiação γ , o tratamento térmico produz mudanças significativas no ambiente químico do íon Eu^{3+} nestes géis de sílica. Estas mudanças no ambiente químico do íon Eu^{3+} refletem a evolução estrutural sofrida pelos géis de sílica resultante do tratamento térmico, onde íon Eu^{3+} nos géis secos a temperatura ambiente sem nenhum tratamento térmico encontra-se num ambiente tal qual o de um líquido, enquanto que o íon Eu^{3+} nos géis tratados termicamente a 800°C encontra-se num ambiente semelhante ao um ambiente vítreo.

Os resultados da análise de espectroscopia de emissão dos géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 200 e 800°C e irradiados mostram que a radiação γ não promove nenhum tipo de mudança no ambiente químico do íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados termicamente a 200°C que possa alterar as propriedades de emissão deste íon, mas para os géis de sílica tratados termicamente a 800°C a radiação γ provocou uma diminuição nas intensidades de emissão do íon Eu^{3+} . Esta diminuição nas intensidades das transições referentes ao íon Eu^{3+} nas amostras tratadas termicamente a 800°C e irradiadas, indica que a radiação γ alterou as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} . Desta forma, nós sugerimos que os centros de defeitos que provavelmente são produzidos, através da radiação, nos géis de sílica tratados a 800°C, de alguma forma suprimem a luminescência do íon Eu^{3+} , resultando assim na diminuição das intensidades das transições. No entanto, não sabemos qual, ou quais centros de defeitos causam esta supressão, mas apenas que a quantidade destes centros de defeitos dependem da razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O}$ utilizada na preparação da amostra.

Os resultados das medidas de tempo de vida foram bastante consistentes com os resultados de espectroscopia de emissão. No entanto, o resultado mais satisfatório foi dos tempos de vidas das amostras tratadas termicamente a 800°C e irradiadas, pois estas apresentaram uma diminuição nos valores dos tempos de vida, em relação aos valores dos tempos de vida destas não irradiadas. Esta diminuição dos tempos de vida das amostras irradiadas vem confirmar a nossa sugestão de que os centros de defeitos, que provavelmente são produzidos nos géis de sílica tratados a 800°C, por meio da radiação γ , de alguma forma criam caminhos de decaimentos não radiativos, que suprime a luminescência do íon Eu^{3+} .

Para finalizar, podemos dizer que a constatação do fato de que a radiação γ alterou as propriedades de emissão do íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados termicamente a 800°C, foi o passo inicial do estudo sobre o efeito da radiação γ nos géis de sílica tratados termicamente a 800°C. No entanto, são necessários mais estudos com estes géis para que se possa verificar se é possível utilizá-los como dosímetro de radiação γ .

4.2 – Perspectivas

Visando a continuidade deste trabalho, no sentido de obter um melhor conhecimento sobre o efeito da radiação γ nos géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 800°C , e ainda verificar se é possível utilizar estes géis como dosímetro de radiação γ , sugerimos algumas propostas:

- Realizar o tratamento térmico das amostras com controle da taxa de aquecimento, de forma que o aquecimento da amostra ocorra bem lentamente a fim de evitar rachaduras durante o tratamento térmico.
- Verificar se existe variação nas intensidades de emissão ou nos tempos de vida do íon Eu^{3+} nos géis de sílica tratados termicamente a 800°C em função da dose de radiação γ .
- Verificar que tipo de relação existe entre os centros de defeitos produzidos pela radiação γ , nos géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 800°C , e a razão $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O}$ utilizada na preparação da amostra.
- Realizar análises que possam testar a estabilidade dos centros de defeitos nos géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 800°C .
- Realizar análise de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) nos géis de sílica dopados com Eu^{3+} tratados termicamente a 800°C , a fim de determinar que centros de defeitos são gerados por meio da radiação γ .

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

Referências:

- [1] John D. Mackenzie, *J. Non – Cryst. Solids*, **1988**, 100, 162.
- [2] V. C. Costa, W. L. Vasconcelos, K. L. Bray, *Química Nova*, **1998**, 21, 374.
- [3] M. A. Zaitoun and C. T. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 1857.
- [4] K. Devlin, B. O’Kelly, Z. R. Tang, C. McDonagh and J. F. McGilp, *J. Non – Cryst. Solids*, **1991**, 135, 8.
- [5] C. McDonagh, G. Ennis, P. Marron, B. O’Kelly, Z. R. Tang and J. F. McGilp, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 97.
- [6] G. Kordas, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 106.
- [7] A. A. Wolf, E. J. Friebele and D. C. Tran, *J. Non – Cryst. Solids*, **1985**, 71, 345.
- [8] Y. Zhu, Y. Qian, H. Huang, M. Zhang, S. Liu, *Mater. Lett.*, **1996**, 28, 259.
- [9] M. P. Ferreira, W. L. Vasconcelos, *J. Non – Cryst. Solids*, **2000**, 273, 175.
- [10] H. Schmidt, *J. Non – Cryst. Solids*, **1988**, 100, 51.
- [11] Larry L. Hench and Jon K. West, *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
- [12] R. S. Hiratsuka, C. V. Santilli e S. H. Pulcinelli, *Química Nova*, **1995**, 18, 171.
- [13] C. J. Brinker, *J. Non – Cryst. Solids*, **1988**, 100, 31.
- [14] M. Guglielmi and G. Carturan, *J. Non – Cryst. Solids*, **1988**, 100, 16.
- [15] John D. Mackenzie, *J. Non – Cryst. Solids*, **1982**, 42, 1.
- [16] J. Livage and C. Sanchez, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 145, 11.
- [17] Y. Sugahara, S. Sato, K. Kuroda and C. Kato, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 24.
- [18] S. Y. Chang and T. A. Ring, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 56.
- [19] A. M. Buckley and M. Greenblatt, *J. Chemical Education*, **1994**, 71, 599.
- [20] G. W. Scherer, *J. Non – Cryst. Solids*, **1988**, 100, 77.
- [21] P. F. James, *J. Non – Cryst. Solids*, **1988**, 100, 93.

- [22] Nikolas Kaltsoyannis and Peter Scott, *The f elements*, Oxford University Press, **1999**.
- [23] José Expedito Cavalcante da Silva, *Geração e Controle das Cores-Luz Primárias em Materiais Vítreatos Dopado com Tríades de Lantanídeos*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, **1997**.
- [24] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, **1994**.
- [25] N.Sabbatini, M. Guardigli, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, 123, 201.
- [26] Paulo Neilson Marques dos Anjos, *Luminescência dos Íons Trivalentes de Európio e Térbio em Polietilenoftalato Modificado com Ácidos Aza-aromáticos*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, **1998**.
- [27] E. W. J. L. Oomen and A. M. A. Dongen, *J. Non – Cryst. Solids*, **1989**, 111, 205.
- [28] R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna, O. Pilla, *J. Mater. Res.*, **1992**, 7, 745.
- [29] Severino Alves Júnior, *Estudo Espectroscópicos de Complexos Mistos de b - Dicetonas com Íons Lantanídeos (III)*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, **1998**.
- [30] Notas de Aulas do Professor Oscar Malta da Disciplina Espectroscopia de Íons Lantanídeos
- [31] X. Fan, M. Wang, G. Xiong, *Materials Letters*, **1996**, 27, 177.
- [32] S. J. L. Ribeiro, R. S. Hiratsuka, A. M. G. Massabni, M. R. Davolos, C. V. Santilli and S. H. Pulcinelli, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 162.
- [33] J. Sabol, P. S. Weng, *Introduction to Radiation Protection Dosimetry*, World Scientific, **1995**.
- [34] Glenn F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*, Second Edition, John Wiley & Sons, **1989**.
- [35] Luiz Tauhata, Elizabeth S. de Almeida. *Energia Nuclear e suas Aplicações; Radiações Nucleares: usos e cuidados*. 2ª edição, Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), **1984**.
- [36] Frank H. Attix, William C. Roesch, Eugene Tochilin. *Radiation Dosimetry: Vol. 2 Instrumentation*. Second Edition, New York: Academic Press, **1968**.
- [37] A. V. Dmitryuk, S. E. Paramzina, A. S. Perminov, N. D. Solv'eva, N. T. Timofeev, *J. Non – Cryst. Solids*, **1996**, 202, 173.
- [38] G. Kordas, B. Camara and H. J. Oel, *J. Non – Cryst. Solids*, **1982**, 50, 79.

-
- [39] E. J. Friebele, D. L. Griscom, M. Stapelbroek and R. A. Weeks, *Phys. Rev. Letters*, **1979**, 42, 1346.
- [40] D. L. Griscom, *J. Non – Cryst. Solids*, **1980**, 40, 211.
- [41] W. L. Werren, P. M. Lenahan, C. J. Brinker, *J. Non – Cryst. Solids*, **1991**, 136, 151.
- [42] E. J. Friebele, D. L. Griscom and K. Rau, *J. Non – Cryst. Solids*, **1983**, 57, 167.
- [43] D. L. Griscom, *J. Non – Cryst. Solids*, **1978**, 31, 241.
- [44] S. S. Shinde, B. C. Bhatt, J. K. Srivastava and S. S. Sanaye, *Radiation Protection Dosimetry*, **1996**, 65, 305.
- [45] P. D. Townsend and D. R. White, *Radiation Protection Dosimetry*, **1996**, 65, 83.
- [46] Q. Guodong, W. Minquan, W. Mang, F. Xianping, H. Zhanglian, *J Luminescence*, **1997**, 75, 63.
- [47] J. Y. Ying and J. B. Benziger, *J. Non – Cryst. Solids*, **1992**, 147 & 148, 222.
- [48] W. Jia, H. Liu, S. P. Felofilov, R. Meltzer, J. Jiao, *J. Alloys and Compounds*, **2000**, 311, 11.
- [49] D. Levy, R. Reisfeld and D. Avnir, *Chem. Phys. Letters*, **1984**, 109, 593.
- [50] M. Nogami, Y. Abe, *J. Non – Cryst. Solids*, **1996**, 197, 73.

ANEXO



Gamma ray detection using sol–gel Glass doped with lanthanide ions

G. Pedroza^a, W.M. de Azevedo^{a,*}, H.J. Khoury^b, E.F. da Silva Jr.^c

^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^bDepartamento de Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^cDepartamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Cidade Universitária, 50670-901 Recife-PE, Brazil

Abstract

In this work we discuss the synthesis, characterization and the use of rare earth doped silica glass prepared by the sol–gel technique as a γ radiation detector. We obtain a glass material doped with rare earth ions in a high local symmetry, in contrast to the low symmetry found in glasses produced by conventional melting methods and technologies. The behavior of the luminescence spectra of the excited states of rare earth indicates a strong dependence with gamma radiation doses, where the magnetic dipole transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ of the Eu^{3+} ions presents an huge enhancement of 900% for irradiation doses up to 400 Gy. © 2002 Published by Elsevier Science Ltd.

Keywords: Glass dosimeters; Sol–gel glass; Eu^{3+} fluorescence enhancement

1. Introduction

The alkoxide sol–gel process is an efficient method to prepare silicate matrix by the hydrolysis of alkoxide precursors followed by condensation, to yield a polymeric oxo-bridged SiO_2 network (Brinker and Scherer, 1990). The advantages of this technique are the homogeneity and the purity of the gels associated to a relatively low sintering temperature. Such advantages are important to prepare monolithic products, thin films and optical fibers (Mackenzie, 1984; Klein, 1988). Understanding the chemical reactions in the various steps in the sol–gel process leads to a better control of the process and therefore to an improvement of reproducibility of the final product (Schmidt, 1988; Boonstra and Bernardes, 1988; Boonstra and Baken, 1989). The sol–gel technique also is an excellent method to prepare hybrid material, and the low temperature synthesis enables organic or inorganic species to be incorporated into rigid silicon oxide matrices without degradation. The resulting composite combines the chemical and the physical properties of the guest with

excellent optical, thermal, and chemical stability of the host silicon oxide matrices.

Sol–gel glasses doped with rare earth ions are an important kind of materials which may lead to applications involving solid state lasers, fiber amplifiers, and optical waveguides. Optical spectroscopy of rare earth ions is an excellent indicator of site symmetry and chemical bonding in glasses (Reisfeld, 1975; Durville et al., 1983) and biological molecules (Reisfeld et al., 1976), for that reason Eu^{3+} has been often used as an optical probe because of its particularly informative luminescence spectrum (Levy et al., 1984). The hypersensitive transitions such as ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and ${}^5F_0 \rightarrow {}^5D_2$ are especially sensitive to the chemical bonding formed between Eu^{3+} and the surrounding ligands (Jorgensen and Reisfeld, 1983). However, the luminescence efficiency of rare earth in sol–gel host materials is compromised due to the tendency of rare earth ions to form clusters and by the presence of hydroxyl ions and remnant organic solvent (Thomas et al., 1992; Fujiyama et al., 1991). Clustering, results in concentration quenching due to non-radiative energy transfer between the rare earth ions within the clusters, while hydroxyl quenching, on the other hand, is caused by residual water, solvent, and silanol groups present in the sol–gel

*Corresponding author.

glasses and leads to an enhancement of non-radiative decay pathway of rare earth ions.

Glass dosimetry has been used for more than three decades, it is still an attractive compared with other dosimetric technique. In recent years, considerable progress has been achieved in the field with the radiophotoluminescence measurements in silver activated metaphosphate glass (Lommler et al., 1996). At the same time, thermoluminescence (TL) measurements in rare earth oxide doped phosphors have been performed, and most of the fluorescent materials have shown a good response to irradiation. In all cases, the dosimeter is based on the TL glow peak induced by the temperature (Bulur et al., 1996; Fukuda et al., 1996; Ching-Shen Su and Shyi-Ming Yeh, 1996).

In this work we describe the synthesis of a rare earth doped silica glass using the sol-gel technique, and present preliminarily results of γ radiation detection using the fluorescence enhancements of the rare earth excited states.

2. Materials and methods

Monolithic silica glasses were prepared by acid catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetraethyl orthosilicate (98% TEOS, Aldrich) with deionized water. Ethanol (spectroscopic grade, Aldrich) was added to produce a homogeneous solution. The molar ratio of TEOS:water:ethanol was 1:4:4, and a small amount (about 2 drops) of 0.04 M HCl was added as a catalyst. Eu^{3+} 1×10^{-3} M was introduced during the initial mixing stage by dissolving europium chloride (99.9%, Aldrich) in the sol prepared above. The resulting solution mixture were sonicated and then transferred to Teflon moulds and covered with parafilm. Gelation occurred in 24 h, and the gels were allowed to develop and dry at room temperature until stabilization of the weight had been completed.

The UV-VIS measurements were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 6 UV/VIS Spectrometer, while the fluorescence spectra were measured using a Jobin Yvon monochromator model U-1000, with the signal detected by a water cooled photomultiplier RCA C31034-02 and processed by the Jobin Yvon spectralink data acquisition system. Differential scanning calorimeter (DSC) measurements were obtained with a Du Pont Instrument, model DSC 2010 in the temperature range from 30°C to 600°C with a heating rate of 10°C/min. The samples were irradiated with doses of gamma radiation from ^{60}Co γ -ray source with a dose rate 0.27 Gy/min in the dose range from 0 to 400 Gy.

3. Results and discussion

Fig. 1(A) displays the room temperature luminescence of Eu^{3+} doped silica xerogel before irradiation with γ -rays. The spectrum gives two intense broad band at 4100 and 5000 Å, that may be assigned to the emission of Eu^{2+} ion and emission of entrapped electron-hole ($e-h^+$) carriers, respectively (Zaitoun et al., 1998), and two weak peaks at 5900 and 6120 Å which correspond to $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ emission bands of Eu^{3+} ion where $j=1,2$, respectively (Fujiyama et al., 1991). The spectra shows a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2 / ^7\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ peaks height ratio less than one, supporting arguments of high symmetry of the first coordination sphere. This result is similar to the emission of rare earth ion in aqueous solution and seems to be coherent since at that stage, in the sol-gel glass there is a quite reasonable amount of residual water and solvent.

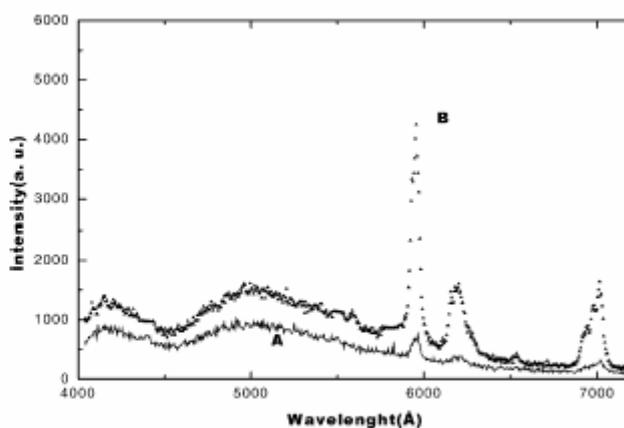


Fig. 1. Room temperature luminescence spectra of Eu^{3+} doped silica xerogel (A) before and (B) after irradiation with γ -rays.

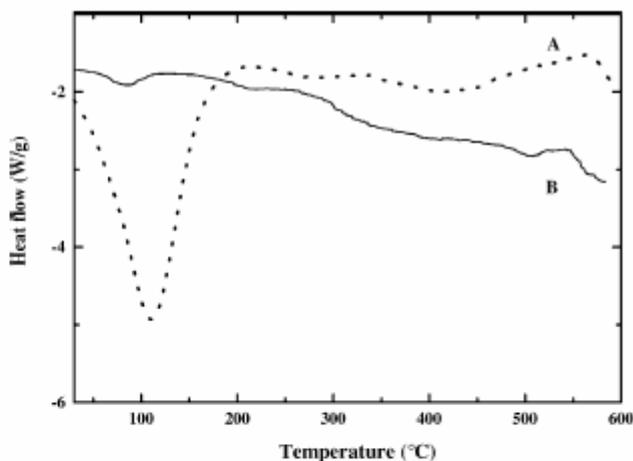


Fig. 2. DSC curves for of Eu^{3+} doped silica glass sample. (A) first heating run, and (B) second heating run. Heating rate is 10°C/min.

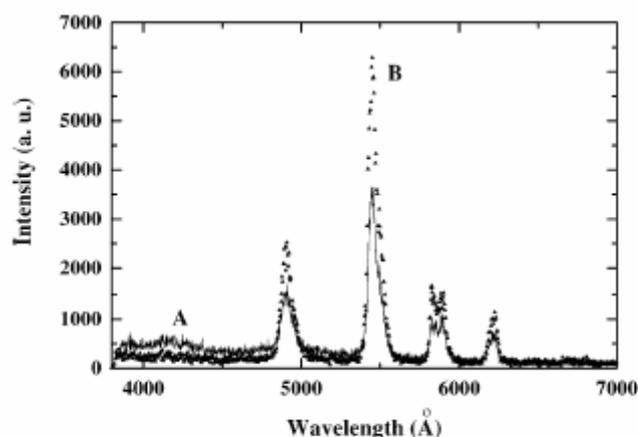


Fig. 3. Room temperature luminescence spectra of Tb^{3+} doped silica xerogel (A) before and (B) after irradiation with γ -rays.

In order to prove these arguments, Fig. 2 presents the DSC measurements for this sample, where we can observe that around $100^\circ C$ there is an intense endothermic peak which can be attributed to residual water or solvent which disappear when the sample is annealed at that temperature, this may be clearly observed in the second run in Fig. 2(B). Fig. 1(B) shows the luminescent behavior of the sample after exposure to gamma rays. We clearly observe that the intensity of the two bands at 4100 and 5000 Å decreases, whereas the Eu^{3+} emission bands increase considerably, almost 900% for a dose of 400 Gy. We also observe that despite the considerable fluorescence enhancement, the ${}^5D_0 \rightarrow {}^5F_2 / {}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ peaks height ratio remains less than one, meaning that the symmetry around the Eu^{3+} ion remains the same.

Fig. 3 shows the room temperature luminescence emission for Tb^{3+} doped silica gel before and after irradiation with γ -rays. From these results we observed that a similar behavior is also found for Tb^{3+} ions. The fluorescence enhancement behavior of the rare earth ions can be seen more clearly in Fig. 4, where the fluorescence intensity of the transition ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ of the Eu^{3+} as a function of γ radiation are plotted. The relation of the fluorescence intensity with the radiation dose strongly suggests the use of this material as a radiation γ detector. Different from the thermo-luminescence emission results presented by conventional glass and rare earth doped phosphors, in this work we show that the fluorescence emission of rare earth doped sol-gel glass excited by an UV source can be used as a gamma radiation detector, where instead of recombination defect induced by the temperature producing light, we have a enhancement of the fluorescence of the ions due to the decrease of non-radiative decay pathway. The model we propose to explain these results is based upon the fact that the rare earth ion incorporated in dried gel resembles the fluorescence as in water. This is indicative of two characteristics of the gel cage at this stage. First,

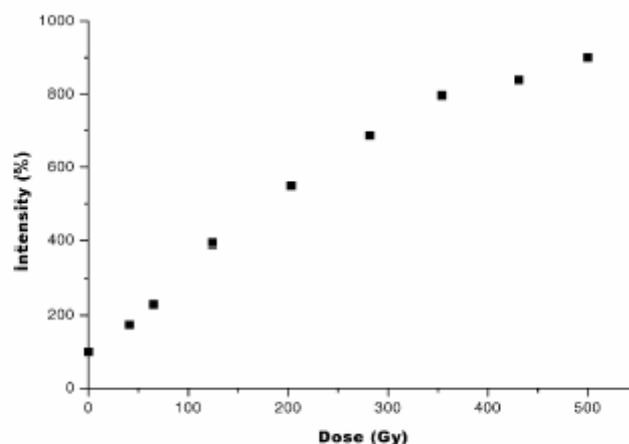


Fig. 4. Fluorescence intensity behavior of the transition ${}^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$ of the Eu^{3+} as a function of γ radiation.

it still contains trapped water and solvent; once at room temperature drying removes only the solvent molecule which are physisorbed on the wall of the open pores. Second, the solvent molecule trapped within the glass cage are generally disordered as in the bulk, and do not show the special feature of ordered water in membranes. Thus, there are sufficient solvent molecule to form a symmetric solvation shell. Therefore, the picture at this stage is that of relatively large glass cages, which contains trapped solvent and have a variety of Si-OH and Si-OC₂H₅ groups still attached to the wall. The low fluorescence intensity is due to electron-phonon coupling with C-H and O-H groups. Upon irradiation, the water molecule or the O-H chemical bonding is broken, forming radicals and leaving the rare earth ion first coordination sphere free of quencher modes.

4. Conclusions

In this work, we have successfully synthesized rare earth doped glass materials using the sol-gel technique, where the rare earth ions are located in a high local symmetry center. The large fluorescence enhancement presented by these ions, when exposed to γ radiation (almost 900%), strongly suggests that these materials are of great potential for use as radiation detectors. The enhancement presented by the ions can be explained as a decrease of non-radiative decay pathway, where these pathways, mainly water molecule or O-H chemical bonds, are eliminated by the radiation.

Acknowledgements

We would like to acknowledge the financial support received during the development of this work from the Science Funding Agency of the state of Pernambuco in

Brazil (FACEPE), the Brazilian National Research Council (CNPq), and the Ministry of Planning (FINEP) under contract PADCT/SDRI # 77.97.1120.00 3235/97.

References

- Boonstra, A.H., Baken, J.M.E., 1989. *J. Non-Cryst. Solids* 109, 1.
- Boonstra, A.H., Bernardes, J.N.M., 1988. *J. Non-Cryst. Solids* 105, 207.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol Gel Processing*. Academic Press, San Diego, CA.
- Bulur, E., Goksu, H.Y., Wieser, A., Figel, M., Ozer, A.M., 1996. *Radiat. Prot. Dosim.* 65, 373.
- Ching-Shen Su., Shyi-Ming Yeh., 1996. *Radiat. Prot. Dosim.* 65, 89.
- Durville, F., Boulon, G., Reisfeld, R., Mack, H., Jorgensen, C.K., 1983. *Chem. Phys. Lett.* 102, 393.
- Fukuda, Y., Ohtaki, H., Tomita, A., Owaki, S., 1996. *Radiat. Prot. Dosim.* 65, 325.
- Fujiyama, T., Yokoyama, T., Hori, M., Sasaki, M., 1991. *J. Non-Cryst. Solids* 135, 198.
- Jorgensen, C.K., Reisfeld, R., 1983. *J. Less Common Met.* 93, 107.
- Klein, L.C., 1988. *Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Speciality Shapes*. Noyes, New Jersey.
- Levy, D., Mack, H., Reisfeld, R., Avnir, D., 1984. *Chem. Phys. Lett.* 109, 593.
- Lommler, B., Pitt, E., Scharmann, A., 1996. *Radiat. Prot. Dosim.* 65, 101.
- Mackenzie, J.D., 1984. In: Hench, L.L., Ulrich D.R., *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composite*, Wiley, New York (chapter 3).
- Reisfeld, R., 1975. *Structure Bonding* 22, 123.
- Reisfeld, R., Nathason, S., Greenberg, E., 1976. *J. Phys. Chem.* 80, 2538.
- Schmidt, H., 1988. *J. Non-Cryst. Solids* 100, 51.
- Thomas, I.M., Payne, S.A., Wilke, G.D., 1992. *J. Non-Cryst. Solids* 151, 183.
- Zaitoun, M.A., Kim, T., Lin, C.T., 1998. *J. Phys. Chem. B* 102, 1122.