

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Josué da Silva Buriti

**DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS VÍTREOS SILICOALUMINOSOS
DOPADOS COM LANTANÍDEOS PELO PROCESSO SOL-GEL COM
PERSPECTIVAS DE USO EM LASERS**

Campina Grande – PB
2016

Josué da Silva Buriti

**DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS VÍTREOS SILICOALUMINOSOS
DOPADOS COM LANTANÍDEOS PELO PROCESSO SOL-GEL COM
PERSPECTIVAS DE USO EM LASERS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito para obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Morais

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Campina Grande – PB
2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B958d Buriti, Josué da Silva.
Desenvolvimento de monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com lantanídeos pelo processo sol-gel com perspectivas de uso em lasers / Josué da Silva Buriti. – Campina Grande, 2016.
153 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
"Orientação: Profa. Dra. Crislene Rodrigues da Silva Morais".
Referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Monólitos Vítreos. 3. Espectroscopia. 4. Sol-Gel – Métodos de Síntese. I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande (PB). III. Título.

CDU 620.1(043)

CURRÍCULO VITAE DO ALUNO

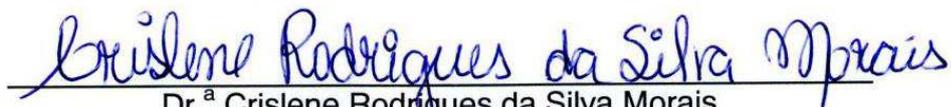
- Químico Industrial pela Universidade Estadual da Paraíba (2010);
- Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental pela Universidade Estadual da Paraíba (2012).

JOSUÉ DA SILVA BURITI

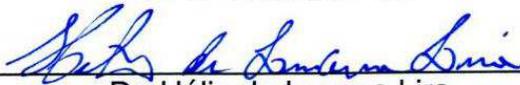
**DESENVOLVIMENTO DE MONÓLITOS VÍTREOS SILICOALUMINOSOS
DOPADOS COM LATANÍDEOS PELO PROCESSO SOL-GEL COM
PERSPECTIVAS DE USO EM LASERS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 31/08/2016



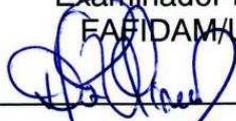
Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Moraes
Orientadora
PPG-CEMat/UFCG



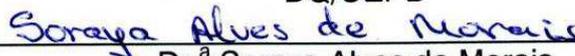
Dr. Hélio de Lucena Lira
Examinador Interno
PPG-CEMat/UFCG



Dr. Francisco Carlos de Oliveira
Examinador Externo
EAFIDAM/UECE



Dr.^a Djane de Fátima Oliveira
Examinadora Externa
DQ/UEPB



Dr.^a Soraya Alves de Moraes
Examinadora Externa
DQ/UEPB

Dedico este trabalho aos meus pais, José Buriti Neto e Geralda da Silva Buriti, pelo apoio, incentivo e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser a minha fortaleza e me amparar nos momentos difíceis, por me dá forças para superar as dificuldades, mostrar o caminho certo nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

Aos meus pais, José Buriti Neto e Geralda da Silva Buriti, fonte de amor, força e coragem, por depositar toda confiança, acreditando em meus sonhos e objetivos.

A professora Crislene Rodrigues da Silva Moraes, pela orientação, apoio, incentivo e os valiosos conhecimentos transmitidos ao longo dos quatro anos de orientação.

A minha noiva Bruna Michele Arruda de Brito, pela ajuda, compreensão e amor, durante os últimos anos.

Aos meus avós, Cícero Eufrásio, Josefa Eufrásio, Bartolomeu Buriti (in memorian) e Antonia Buriti (in memorian), minha segunda mãe, te amo eternamente.

Aos meus irmãos, Jocélio Buriti e Jayra Eliza Buriti. Aos meus sobrinhos, Maria Eduarda, André Luís e Ana Alyce. Obrigado por tudo, amo muito vocês.

A todos os familiares, aos quais deposito todo amor e carinho. Obrigado pelos conselhos e palavras de incentivo.

A Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade de obter o título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

A todos os amigos, em especial Francisco Pinto Filho, Abílio Queiroz e Fernando Roberto. Agradeço pela disponibilidade em sempre ajudar e por sempre torcer para que tudo desse certo. “Há amigos mais chegados que irmãos.” (Provérbios 18.24b).

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, em especial os coordenadores Gelmires de Araujo Neves e Romualdo Rodrigues Menezes, e aos secretários Márcia Quirino e André, por sempre se dispor a ajudar.

A banca examinadora deste trabalho, em especial o professor Francisco Carlos de Oliveira, pela disponibilidade de esclarecer as dúvidas que surgiram durante o trabalho. Muito obrigado.

Aos amigos e funcionários do LASMAV, do Laboratório de Termoanálises e do Laboratório de Caracterização de Materiais da UFCG. Obrigado a todos.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

RESUMO

O processo sol-gel é um dos métodos de síntese para obtenção de materiais a baixas temperaturas, com propriedades específicas e alta pureza. Especificamente, é baseado em reações de polimerização e uso de precursores alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. O método pode ser usado para obtenção de sistemas com grande potencial em aplicações fotônicas. Entre os principais ativadores lasers, destacam-se os íons lantanídeos, os quais podem ser usados como dopantes em materiais vítreos. Desta forma, este trabalho teve como objetivo, desenvolver monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio pelo processo sol-gel, via catálise ácida. As proporções molares do tetraetilortosilicato (TEOS) : etanol absoluto : água deionizada : acetato de alumínio : ácido nítrico foram 1 : 2 : 2 : 0,03 : 0,05 mol, respectivamente. Para todos os monólitos foram utilizadas as mesmas proporções, diferenciando apenas os percentuais dos íons lantanídeos (0,5%; 1%; 2%; 4%; 5% e 10%) e o tipo da solução (A ou B). A solução A foi obtida dissolvendo o óxido do lantanídeo em ácido clorídrico (HCl), a qual foi realizada retrolavagem com água deionizada e etanol, já para a solução B não foi aplicado o processo de retrolavagem, apenas dissolveu-se os óxidos em ácido clorídrico e etanol. Para a obtenção dos monólitos, foram adicionados as soluções precursoras em um Erlenmeyer e o sistema foi mantido a 60°C sob agitação por 2 horas. Para o controle do tempo de secagem, os recipientes (moldes + mistura) foram pesados e monitorados durante 50 dias. Após o tempo de secagem, os monólitos foram submetidos a tratamento térmico a 250°C por uma hora. Os monólitos foram caracterizados por Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microdureza Vickers (HV), Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-VIS) e Espectroscopia de Luminescência (EL). O processo sol-gel demonstrou ser eficaz na obtenção dos monólitos puro e dopados com neodímio, érbio e hólmio em diferentes percentuais. O tempo mínimo e máximo de secagem foram 17 e 25 dias, respectivamente. Pelas curvas TG/DTG, verificou-se que a estabilidade térmica dos monólitos diminuiu com o aumento do percentual do íon lantanídeo, verificado pela elevação da perda de massa total, atribuído a maior desordem no sistema. Pela técnica de DRX, foram observadas bandas com intensidade máxima próximas a 23°(2 θ), características de materiais amorfos. Pelo FTIR, observou-se um deslocamento de banda em aproximadamente 950 cm⁻¹, atribuído à dopagem do íon lantanídeo. Verificou-se pelos espectros UV-VIS picos máximos em torno de 574, 376 e 450 nm, correspondendo às transições dos íons de neodímio, érbio e hólmio, respectivamente. A partir da espectroscopia de luminescência dos monólitos vítreos dopados com neodímio, verificou-se emissões referentes às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, em 1060 e 1340 nm, respectivamente. Para os dopados com érbio, observou-se emissão referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em 1520 nm. As intensidades das emissões foram maiores para os monólitos dopados com íon de neodímio a partir da solução B do íon lantanídeo, com maior intensidade para o dopado com 2% (2%Nd³⁺[B]25). Assim, os monólitos vítreos dopados com íons lantanídeos possui grande potencial para aplicações em dispositivos fotônicos, como meio ativo para lasers de estado sólido.

Palavras-chave: Monólitos Vítreos. Sol-Gel. TEOS. Lantanídeos. Espectroscopia.

ABSTRACT

The sol-gel process is one of the synthetic methods for obtaining materials at low temperatures, with specific properties and high purity. Specifically, it is based on polymerization reactions, and use of alkoxide precursor dissolved in organic solvents. The method can be used to obtain systems with great potential for photonic applications. Among the major laser activators, there are the lanthanide ions, which can be used as dopants in glassy materials. Thus, this study aimed to develop pure vitreous silico-aluminous monoliths pure and doped with neodymium, erbium and holmium ions by the sol-gel process, via acid catalysis. The molar ratios of tetraethylorthosilicate (TEOS) : absolute ethanol : deionized water : aluminum acetate : nitric acid were 1 : 2 : 2 : 0.03 : 0.05 mol, respectively. For all the monoliths same proportions were used, differing only the percentage of lanthanide ions (0.5%, 1%, 2%, 4%, 5% and 10%) and the type of solution (A or B). Solution A was obtained by dissolving the lanthanide oxide in hydrochloric acid (HCl), which was performed backwashing with deionized water and ethanol, while for the solution B was not applied backwash process, only dissolved oxides in hydrochloric acid and ethanol. To obtain the monoliths were added precursor solutions in a flask, and the system was maintained at 60°C under stirring for 2h. To control the drying time, the containers (molds + mixture) were weighed and monitored for 50 days. After the drying time, the monoliths were subjected to heat treatment at 250°C for one hour. The monoliths were characterized by Thermogravimetry (TG), Differential Thermal Analysis (DTA), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Vickers Microhardness (VH), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Ultraviolet-visible Spectroscopy (UV-VIS) and Luminescence Spectroscopy (LS). The sol-gel process was effective in obtaining pure monoliths and doped with neodymium, erbium and holmium in different percentages. The minimum and maximum drying time there were 17 and 25 days, respectively. From TG/DTG curves, it has been found that the thermal stability of the monolith decreases with increasing percentage of the lanthanide ion, verified by the increase on the weight loss, attributed to a greater disorder of the system. From XRD, bands were observed with a maximum intensity at 23°(2 θ), which characterizes amorphous materials. From FTIR, there was a band offset at approximately 950 cm⁻¹, attributed to the lanthanide ion. It also has been found UV spectrum maximum peaks around 574, 376 and 450 nm corresponding to transitions of the neodymium, erbium and holmium ions, respectively. From the luminescence spectroscopy of neodymium-doped vitreous monoliths, it has been found emissions related to transitions $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ and $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, 1060, and 1340 nm, respectively. For the ones doped with erbium, emission was observed regarding the transition $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ at 1520nm. The intensities of the emissions were higher for the monoliths doped with neodymium ions from the solution B of the lanthanide ion, with greater intensity for the one doped with 2% (2% Nd³⁺[B]25). Thus, the vitreous monoliths doped with lanthanide ions a has great potential for applications in photonic devices, as the active mean for solid-state lasers.

Keywords: Glassy Monoliths. Sol-Gel. TEOS. Lanthanides. Spectroscopy.

PUBLICAÇÕES

BURITI, J. S.; MORAIS, C. R. S. ; SANTOS, L. N. R. M.; PINTO FILHO, F.; BRITO. B. M. A. ; FALCAO, G. A. . Caracterização de monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com érbio via processo sol-gel. In: **59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2015, Barra dos Coqueiros-SE. Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

BURITI, J. S.; SANTOS, L. N. R. M.; MORAIS, C. R. S.; BRITO. B. M. A.; OLIVEIRA, F. C.; PINTO FILHO, F. Desenvolvimento de monólitos silicoaluminosos dopados com neodímio via processo sol-gel utilizando o tetrametilortossilicato (TMOS). In: **59º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2015, Barra dos Coqueiros-SE. Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015.

BURITI, J. S.; MORAIS, C. R. S.; SANTOS, L. N. R. M.; PINTO FILHO, F.; BRITO. B. M. A.; SALES, J. L.; QUEIROZ, A. J. P. Desenvolvimento de monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com neodímio via processo sol-gel por catálise ácida. In: **IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (IX CBRATEC)**, 2014, Serra Negra-SP. Livro - IX CBRATEC, 2014.

BURITI, J. S.; MORAIS, C. R. S.; FONSECA, F. R. A.; OLIVEIRA, F. C. Caracterização de matrizes silicoaluminosas dopadas com lantanídeo para uso em lasers. In: **21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2014, Cuiabá-MT. CBECiMat, 2014.

BURITI, J. S.; MORAIS, C. R. S.; FONSECA, F. R. A.; PINTO FILHO, F.; OLIVEIRA, F. C.; BRITO. B. M. A. Structural and morphological characterization of aluminous silicate glass matrix doped with neodymium prospects for use in laser. In: Impresso no Brasil; Printed in Brazil; Aptor Software; CeRTEV. (Org.). **X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials (X BraSGlass)**. 10ed. São Carlos-SP: Aptor Software, v. 01, p. 198-200, 2014.

BURITI, J. S.; PINTO FILHO, F.; MORAIS, C. R. S.; OLIVEIRA, F. C.; FONSECA, F. R. A. ; BRITO. B. M. A. Study of enthalpy and spectrophotometric behavior of aluminous silicate glass matrix doped with neodymium by sol-gel process. In: Impresso no Brasil; Printed in Brazil; Aptor Software; CeRTEV. (Org.). **X Brazilian Symposium on Glass and Related Materials (X BraSGlass)**. 10ed. São Carlos-SP: Aptor Software, v. 01, p. 201-203, 2014.

SANTOS, L. N. R. M. ; MORAIS, C. R. S. ; BURITI, J. S. Comportamento térmico e espectrométrico de monólitos silicoaluminosos dopados com lantanídeos obtidos pelo processo sol-gel. In: **X Congresso Brasileiro e IV Congresso Pan Americano de análise térmica e calorimetria**. São Paulo/SP. Anais do X Congresso Brasileiro e IV Congresso Pan Americano de análise térmica e calorimetria, 2016.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação bidimensional de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino (amorfo). As esferas pequenas representam átomos de silício.....	27
Figura 2 –	Representação de um material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases.....	29
Figura 3 –	Esquema da evolução da formação do gel com o aumento da fração de microgel.....	31
Figura 4 –	Esquema da obtenção de materiais obtidos pelo processo sol-gel..	36
Figura 5 –	Diagrama esquemático das reações que podem ocorrer nos primeiros passos da hidrólise, condensação e redistribuição.....	40
Figura 6 –	Esquema ilustrativo do processo sol-gel via catálise (a) ácida e (b) básica.....	41
Figura 7 –	Representação das etapas do processo sol-gel via catálise básica e ácida.....	42
Figura 8 –	Diagrama esquemático de partículas que apresentam diferentes tipos de porosidade: (a) porosidades internas e externas elevadas; (b) porosidade superficial normal; (c) baixa porosidade.....	42
Figura 9 –	Sequência das mudanças estruturais durante a gelificação, secagem e densificação de materiais vítreos derivados de gel.....	45
Figura 10 –	Faixa espectral e comprimentos de onda aproximados dos principais lasers de lantanídeos.....	52
Figura 11 –	Esquema geral de uma cavidade laser.....	56
Figura 12 –	Diagrama ilustrativo da energia absorvida por um material e a emissão na forma de luminescência com menor energia.....	59
Figura 13 –	Diagrama de coordenadas configuracionais de um luminóforo. Excitação do estado fundamental (A) para o estado excitado (B), relaxação para uma energia de estado de excitação menor (C) e retorno ao estado fundamental com emissão de luz.....	60
Figura 14 –	Representação esquemática dos níveis de energia de alguns íons lantanídeos.....	62
Figura 15 –	Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho.....	63
Figura 16 –	Sistema de agitação e aquecimento na preparação dos monólitos vítreos silicoaluminosos pelo processo sol-gel.....	67
Figura 17 –	Recipientes utilizados na obtenção dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com íons lantanídeos.....	68
Figura 18 –	Curva do Tratamento térmico aplicado nos monólitos vítreos.....	69
Figura 19 –	Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio.....	77
Figura 20 –	Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio.....	78
Figura 21 –	Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio.....	78

Figura 22 –	Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio.....	79
Figura 23 –	Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio.....	80
Figura 24 –	Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio.....	80
Figura 25 –	Monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.....	83
Figura 26 –	(a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução A e obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Nd ³⁺ [A]25.....	85
Figura 27 –	(a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução B e obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Er ³⁺ [B]25.....	85
Figura 28 –	(a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução A e tratadas termicamente a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Nd ³⁺ [A]250.....	86
Figura 29 –	(a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução B e tratadas termicamente a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Er ³⁺ [B]250.....	86
Figura 30 –	Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	91
Figura 31 –	Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	91
Figura 32 –	Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	92
Figura 33 –	Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após tratamento térmico a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	92

Figura 34 –	Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após tratamento térmico a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	93
Figura 35 –	Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após tratamento térmico a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	93
Figura 36 –	Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	97
Figura 37 –	Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio (tratados termicamente a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	98
Figura 38 –	Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	100
Figura 39 –	Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	101
Figura 40 –	Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min ⁻¹ , em atmosfera de nitrogênio.....	102
Figura 41 –	Difratogramas de raios-X dos monólitos vítreos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio. (a) monólitos dopados com solução A do íon lantanídeo; (b) monólitos dopados com solução B do íon lantanídeo.....	104
Figura 42 –	Difratogramas de raios-X dos monólitos vítreos puro e dopados com neodímio, érbio e hólmio. (a) monólitos dopados com 4% do íon lantanídeo; (b) monólitos dopados com 10% do íon lantanídeo.....	105
Figura 43 –	MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 1%Nd ³⁺ [A]25; (b) 1%Nd ³⁺ [A]250; (c) 1%Er ³⁺ [A]25; (d) 1%Er ³⁺ [A]250; (e) 1%Ho ³⁺ [A]25; (f) 1%Ho ³⁺ [A]250; (g) Puro25 e (h) Puro250.....	107
Figura 44 –	MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 1%Nd ³⁺ [B]25; (b) 1%Nd ³⁺ [B]250; (c) 1%Er ³⁺ [B]25; (d) 1%Er ³⁺ [B]250; (e) 1%Ho ³⁺ [B]25; (f) 1%Ho ³⁺ [B]250; (g) 1%Ho ³⁺ [B]25 (10kx); (h) 1%Ho ³⁺ [B]250 (10kx).....	108

Figura 45 –	MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 4%Nd ³⁺ [B]25; (b) 4%Nd ³⁺ [B]250; (c) 4%Er ³⁺ [B]25; (d) 4%Er ³⁺ [B]250; (e) 4%Ho ³⁺ [B]25; (f) 4%Ho ³⁺ [B]250; (g) 4%Ho ³⁺ [B]25 (10kx); (h) 4%Ho ³⁺ [B]250 (10kx).....	109
Figura 46 –	MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 10%Nd ³⁺ [B]25; (b) 10%Nd ³⁺ [B]250; (c) 10%Er ³⁺ [B]25; (d) 10%Er ³⁺ [B]250; (e) 10%Ho ³⁺ [B]25; (f) 10%Ho ³⁺ [B]250; (g) 10%Ho ³⁺ [B]25 (10kx); (h) 10%Ho ³⁺ [B]250 (10kx).....	110
Figura 47 –	Microdurezas Vickers dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.....	111
Figura 48 –	Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio (obtidos após secagem a 25°C) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	114
Figura 49 –	Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio (obtidos após secagem a 25°C) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	115
Figura 50 –	Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio (obtidos após secagem a 25°C) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	115
Figura 51 –	Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	118
Figura 52 –	Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	119
Figura 53 –	Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	119
Figura 54 –	Espectros de absorção UV-visível; (a) solução A de neodímio; (b) solução B de neodímio.....	122
Figura 55 –	Espectros de absorção UV-visível; (a) solução A de érbio; (b) solução B de érbio.....	122
Figura 56 –	Espectros de absorção UV-visível; (a) solução A de hólmio; (b) solução B de hólmio.....	123
Figura 57 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, utilizando solução A do íon lantanídeo.....	124
Figura 58 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, utilizando solução B do íon lantanídeo.....	125

Figura 59 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio, utilizando solução A do íon lantanídeo.....	125
Figura 60 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio, utilizando solução B do íon lantanídeo.....	126
Figura 61 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio, utilizando solução A do íon lantanídeo.....	126
Figura 62 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio, utilizando solução B do íon lantanídeo.....	127
Figura 63 –	Imagens dos monólitos vítreos puro e dopados com 2% do lantanídeo, sob radiação ultravioleta com lâmpada germicida UV com as respectivas cores complementares.....	129
Figura 64 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% do neodímio.....	131
Figura 65 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% do érbio.....	131
Figura 66 –	Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% do hólmio.....	132
Figura 67 –	Espectros de excitação na região do ultravioleta dos monólitos vítreos dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio.....	133
Figura 68 –	Espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio – solução A. Comprimento de excitação de 574 nm.....	134
Figura 69 –	Espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio – solução B. Comprimento de excitação de 574 nm.....	134
Figura 70 –	Diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} com transição correspondente a excitação em 574 nm e absorção de estado excitado a partir do nível $^4I_{9/2}$ (seta contínua) e emissões a partir do nível $^4F_{3/2}$ (setas tracejadas).....	136
Figura 71 –	Espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio. Comprimento de excitação de 376 nm.....	137
Figura 72 –	Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} com transição correspondente a excitação em 376 nm e absorção de estado excitado a partir do nível $^4I_{9/2}$ (seta contínua) e emissão a partir do nível $^4I_{13/2}$ (seta tracejada).....	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Estudos e aplicações envolvendo o processo sol-gel nos últimos anos.....	32
Tabela 2 –	Precusores utilizados nas sínteses pelo processo sol-gel.....	33
Tabela 3 –	Configuração eletrônica e raios iônicos da série do lantânio.....	54
Tabela 4 –	Características dos diversos tipos de lasers.....	57
Tabela 5 –	Reagentes, fórmulas moleculares e procedências dos solventes utilizados na pesquisa.....	64
Tabela 6 –	Nomenclatura dos monólitos vítreos puro e dopados com neodímio, érbio e hólmio.....	70
Tabela 7 –	Valores do tempo de secagem e percentuais de remoções de solventes dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.....	81
Tabela 8 –	Resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.....	87
Tabela 9 –	Resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após tratamento térmico a 250°C por uma hora.....	88
Tabela 10 –	Resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.....	94
Tabela 11 –	Dados das curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio.....	99
Tabela 12 –	Dados das curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.....	102
Tabela 13	Medidas, desvios padrão e médias das microdurezas Vickers dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.....	112
Tabela 14 –	Resultados referente as principais bandas observadas nos espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	116
Tabela 15 –	Resultados referente as principais bandas observadas nos espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).....	120

Tabela 16 –	Concentrações das soluções e comprimentos de onda máximo das principais bandas de absorção eletrônica das soluções dos íons lantanídeos.....	123
Tabela 17 –	Cores, cores complementares, comprimentos de onda e as frequências dos monólitos vítreos dopados com 2% do lantanídeo.....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

BSTR – Laboratório de Terras Raras

DCCA – Drying Control Chemical Additive

DQF – Departamento de Química Fundamental

DRX – Difração de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Devida

EDTA – Ácido etilenodiamino tetra-acético

EL – Espectroscopia de Luminescência

FTIR – Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HV – Microdureza Vickers

LACOM – Laboratório de Combustíveis e Materiais

Laser – Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

LASMAV – Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos

LED – Light Emitting Diode

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ND – Não detectado

PA – Pureza Analítica

pH – Potencial Hidrogeniônico

TEOS – Tetraetilortosilicato

TG – Termogravimetria

TMOS – Tetrametilortosilicato

TR – Terras Raras

UAEM – Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

UFPE – Universidade Federal de Pernambuco

UV – Ultravioleta

UV-VIS – Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível

YAG – Granada de ítrio e alumínio

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ – Probabilidade de significância

ν – frequência

δ – Vibração de flexão no plano

λ – Comprimentos de onda

$\lambda_{\text{máx}}$ – Comprimento de onda máximo

ν_{ass} – Estiramento assimétrico

ν_{s} – Estiramento simétrico

σ – Desvio padrão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1. OBJETIVOS.....	24
1.1.1 Objetivo Geral	24
1.1.2 Objetivos Específicos	24
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
2.1 MATERIAIS VÍTREOS.....	26
2.2 PROCESSO SOL-GEL.....	28
2.2.1 Precursores	33
2.2.2 Catalisadores	33
2.2.3 Solventes	34
2.2.4 Reações de hidrólise e condensação	35
2.2.4.1 Catálise ácida.....	37
2.2.4.2 Catálise básica.....	38
2.2.5 Gelificação	43
2.2.6 Envelhecimento	43
2.2.7 Secagem	44
2.2.8 Densificação	47
2.3 MATRIZ HOSPEDEIRA.....	48
2.4 LANTANÍDEOS.....	49
2.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	56
2.5.1 Lasers	56
2.5.2 Processo de Luminescência	59
2.5.3 Luminóforos de lantanídeos e suas propriedades espectroscópicas	60
3 MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1 REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES UTILIZADOS.....	64
3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	64
3.2.1 Preparação da solução de ácido clorídrico 0,7 mol.L⁻¹	65
3.2.2 Preparação da solução Tampão Buffer pH=6,0	65
3.2.3 Preparação da solução de alaranjado de xilenol 1,0%	65
3.2.4 Preparação da solução de EDTA 0,01 mol.L⁻¹	65

3.2.5 Preparação dos cloretos e dissolução dos óxidos de lantanídeos.....	65
3.3 SÍNTESE PELO PROCESSO SOL-GEL.....	66
3.3.1 Proporções dos reagentes e soluções.....	66
3.3.2 Obtenção dos monólitos vítreos silicoaluminosos.....	67
3.3.3 Tempo de secagem (envelhecimento) dos monólitos vítreos.....	68
3.3.4 Tratamento térmico (densificação).....	68
3.3.5 Nomenclatura dos monólitos vítreos.....	69
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	71
3.4.1 Caracterização térmica.....	71
3.4.1.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	71
3.4.2 Caracterização Estrutural.....	72
3.4.2.1 Difração de raios-X (DRX).....	72
3.4.3 Caracterização Morfológica.....	73
3.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	73
3.4.4 Caracterização Mecânica.....	73
3.4.4.1 Microdureza Vickers (HV).....	73
3.4.5 Caracterização Espectroscópica.....	74
3.4.5.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	74
3.4.5.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-VIS).....	75
3.4.5.3 Espectroscopia de Luminescência (EL).....	76
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.1 TEMPO DE SECAGEM DOS MONÓLITOS VÍTREOS.....	77
4.2 TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG).....	84
4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	97
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	103
4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	106
4.6 MICRODUREZA VICKERS (HV).....	111
4.7 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	114

4.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-VIS).....	121
4.9 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA (EL)).....	133
5 CONCLUSÃO	140
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	142
REFERÊNCIAS	143

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da ciência dos materiais propiciou importantes contribuições para o avanço tecnológico. A busca por novos sistemas com desempenho e propriedades otimizadas para aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento dos já existentes é um dos motivos da evolução tecnológica e científica atual.

Os sistemas fotônicos têm despertado crescente interesse em aplicações médicas, biológicas e tecnológicas, com o uso de lasers, sensores, guias de onda, fibras ópticas, diodos emissores de luz, entre outros (Kajihara, 2013; Bouras *et al.*, 2014; Lukowiak *et al.*, 2015; Rai e Fanai, 2016). A produção destes sistemas ópticos é influenciada pela eficiência de incorporação, distribuição das espécies emissoras, estabilidade frente à exposição a meios externos e pelo ambiente químico em que se inserem nas matrizes.

Nesta perspectiva, os lantanídeos se destacam por possuírem propriedades espectroscópicas e alta intensidade de luminescência. Na forma iônica exibem uma série de características fundamentais, com potenciais aplicações tecnológicas. Em função destas características, muitos têm sido os esforços no intuito de desenvolver dispositivos ópticos, através da incorporação desses íons em matrizes vítreas, por meio de vários processos de síntese.

Entre os principais ativadores lasers, destacam-se os íons de neodímio (Nd^{3+}), érbio (Er^{3+}) e hólmio (Ho^{3+}). Portanto, a compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons lantanídeo de um determinado sistema laser é de fundamental importância, uma vez que o conhecimento detalhado dos parâmetros relacionados com essas transferências, como percentual dos ativadores e a eficiência relativa de luminescência, poderão conduzir à lasers mais eficientes.

Um dos métodos de síntese para produzir materiais vítreos dopados com íons lantanídeos é o processo sol-gel, especificamente, baseado em reações de polimerização e uso de precursores alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos através de reações de hidrólise e policondensação (Brinker e Scherer, 1990; Manuel *et al.*, 2012; Oladeji *et al.*, 2013; Zadlo *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2016).

O processo sol-gel oferece uma rota química alternativa de síntese, com controle microestrutural, permitindo a preparação de materiais em condições mais brandas, a baixas temperaturas, propriedades específicas, alta pureza e

homogeneidade química, improváveis de serem controladas nos métodos convencionais a temperaturas elevadas.

Portanto, a dopagem de monólitos vítreos silicoaluminosos com íons lantanídeos pelo processo sol-gel é fortemente favorecida devido às propriedades da matriz amorfa relacionadas aos estados de defeitos, uma vez que possibilita a transferência de energia não-radiativa para o íon lantanídeo, os quais controlam as propriedades de aprisionamento e recombinação eletrônica. Isto tem um papel fundamental para tornar estes materiais aptos para emissão de luz com perspectivas de uso em lasers.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio pelo processo sol-gel, com perspectivas de uso em lasers.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Preparar monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio pelo processo sol-gel, com o uso de tetraetilortossilicato (TEOS), etanol absoluto, água deionizada, acetato de alumínio e soluções contendo o íon lantanídeo, via catálise ácida;
- ✓ Determinar o tempo de secagem e obter monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio nos diferentes percentuais a temperatura ambiente e após tratamento térmico;
- ✓ Caracterizar termicamente os monólitos vítreos puro e dopados, por meio das técnicas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), com a finalidade de avaliar o comportamento térmico;

- ✓ Avaliar a forma estrutural, morfológica e mecânica dos monólitos vítreos puro e dopados, com o uso das técnicas de Difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microdureza Vickers (HV), respectivamente;

- ✓ Caracterizar espectrometricamente os monólitos vítreos dopados, por meio das técnicas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-VIS) e Espectroscopia de Luminescência (EL).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MATERIAIS VÍTREOS

A prática de se trabalhar com vidro teve início na antiguidade, constituindo um fascinante grupo de materiais, tanto em relação aos aspectos fundamentais quanto as suas aplicações. O vidro é um dos materiais mais valiosos e versáteis da civilização, bem como um dos mais antigos – os objetos de vidro datam de 1000 a.C. O termo vidro normalmente designa um material opticamente transparente que resultou da fusão de um composto inorgânico e que resfriou até um estado rígido sem cristalizar (Chang e Goldsby, 2013).

Na história humana os vidros estão entre os materiais mais antigos já estudados. Evidências arqueológicas relatam que os vidros naturais foram formados quando alguns tipos de rochas eram fundidas em elevadas temperaturas e em seguida solidificadas rapidamente, permitindo aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e para sua defesa (Alves *et al.*, 2001).

De acordo com o contexto histórico, surgiram várias definições para o vidro. Essas definições foram atribuídas com relação a sua viscosidade, seu aspecto brilhante até estabelecerem explicações descritivas ao aspecto estrutural desse composto, no qual o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida e que apresentava ausência de simetria e periodicidade.

Visando explicar e entender a estrutura dos vidros, Zachariasen (1932), publicou o artigo “The Atomic Arrangement in Glass” (O Arranjo Atômico em Vidros), no qual propõe como base estrutural para a formação de vidros o processo de fusão-resfriamento. Zachariasen propôs que o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade. Conforme o pesquisador, o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro é a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional, respectivamente.

A Figura 1 apresenta uma estrutura bidimensional de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino (amorfo). As esferas pequenas representam átomos de silício. Na realidade, a estrutura do quartzo é tridimensional. Cada átomo de Si está ligado tetraedricamente a quatro átomos de O (Chang e Goldsby, 2013).

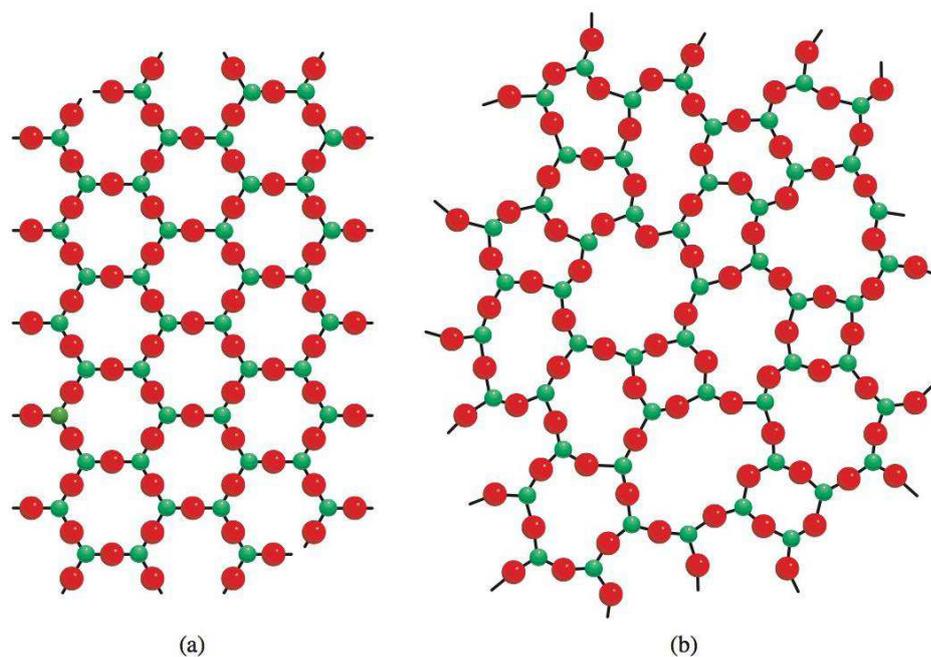


Figura 1 – Representação bidimensional de (a) quartzo cristalino e (b) vidro de quartzo não cristalino (amorfo). As esferas pequenas representam átomos de silício. **Fonte:** Chang e Goldsby (2013).

O produto de fusão designado por vidro é uma mistura de dióxido de silício (SiO_2), o principal componente, fundido com compostos como óxido de sódio (Na_2O), óxido de boro (B_2O_3) e ainda alguns óxidos dos metais de transição para conferir coloração e outras propriedades. Em alguns aspectos, o vidro comporta-se mais como um líquido do que como um sólido. Estudos de difração de raios X indicam que o vidro não tem ordem periódica de longo alcance (Chang e Goldsby, 2013).

Pelo conceito de vidro aceito na época da publicação de Zachariasen (1932) sobre a “hipótese da rede aleatória”, tem-se a seguinte definição: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual é resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional com ausência de simetria e periodicidade”.

A partir de então, buscaram-se uma definição rigorosa para os vidros. Muitos insistem no critério de que “o vidro é um produto inorgânico, proveniente de uma fusão, enrijecido por resfriamento, sem cristalização”. Alguns autores citam que há duas definições que resume e explica melhor o comportamento de um vidro, que é a “operacional” que define o vidro como um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido e a “estrutural”, caracterizado como um sólido não-cristalino (Zarzycki, 1991; Chang e Goldsby, 2013).

Essas definições são muito usadas, porém nenhuma delas é completamente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples, é de caráter geral. Embora o vidro seja verdadeiramente um sólido não-cristalino, nem todo sólido não-cristalino é necessariamente um vidro, como é o caso do gel, que às vezes pode ser levado à condição vítrea por um tratamento apropriado. Doremos (1973) afirma que os vidros tradicionais são formados por materiais inorgânicos (sílica, sódio, carbonato de cálcio, boratos e fosfatos) que atuam como óxidos metálicos como produto final.

Considerando o aspecto termodinâmico, um material sólido não cristalino seria um vidro quando este apresentasse o fenômeno de transição vítrea. Conseqüentemente, sólidos amorfos seriam sólidos não cristalinos que não exibissem a transição vítrea (Gupta, 1996; Alves *et al.*, 2001; Fokin *et al.*, 2006).

Importante ressaltar que, a incorporação de elementos metálicos à composição dos vidros ampliaram as aplicações devido às novas propriedades obtidas. Como consequência do desenvolvimento da tecnologia nas últimas décadas, as indústrias modernizaram o modo de produção proporcionando novas oportunidades para aplicação dos vidros, como na eletrônica que se tornou realidade com a invenção dos tubos de vidros a vácuo presentes nos monitores de computadores e televisores.

O avanço nas pesquisas em fibras ópticas revolucionou a indústria de telecomunicações, as quais substituíram os fios de cobre expandindo radicalmente a transmissão e fluxos de dados através do mundo. Outro exemplo importante é a tecnologia de dopagem de vidros com íons lantanídeos, visando aplicações fotônicas, como os fenômenos ópticos não lineares e os fenômenos de emissão estimulada (Shelby, 1997).

2.2 PROCESSO SOL-GEL

Sabe-se que coloide sol é um sistema aparentemente homogêneo, porém constituído por uma fase dispersa com partículas na ordem de 1 a 1000 nm dispersos homogeneamente numa fase dispersora. As interações que são predominantes vêm de forças como as de Van der Waals e das cargas superficiais. Define-se sol como uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um meio líquido (Brinker e Scherer, 1990).

O processo sol-gel consiste na preparação de um sol (partículas estáveis em um fluido) de precursores metálicos ou metalóides cercados de vários ligantes, que após reações de hidrólise e condensação formarão géis (sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais), que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (Kajihara, 2013).

Esses materiais que podem ser chamados de híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente, conforme esquematizado na Figura 2.

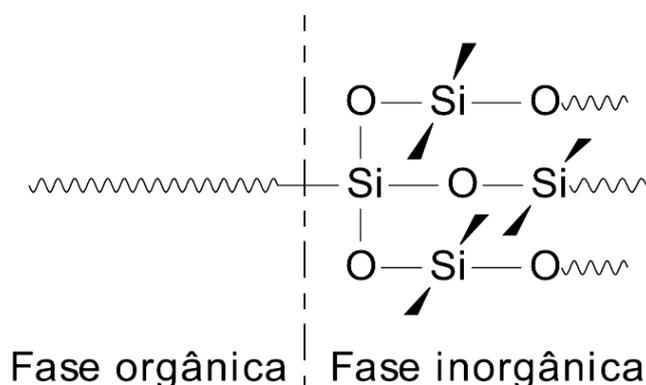


Figura 2 – Representação de um material híbrido orgânico-inorgânico com ligações covalentes entre as fases. **Fonte:** José e Prado (2005).

O processo sol-gel permite a preparação de materiais em várias formas como nanopós, pós, filmes finos, monólitos, entre outros; com propriedades desejáveis, como dureza, durabilidade química, resistência térmica e mecânica e com porosidades diferenciadas.

Historicamente o processo sol-gel é conhecido pelos químicos há mais de um século e é um processo conveniente e versátil para a preparação de materiais ópticos transparentes a baixas temperaturas. Durante o século XX, a técnica sol-gel foi alvo de bastante atenção de pesquisadores relacionados ao desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de síntese de materiais, principalmente cerâmicos, embora os primeiros estudos tenham sido publicados por Ebelmen (1846), quando após preparar o primeiro metal alcóxido de uma mistura de tetracloreto de silício (SiCl_4) e álcool, notou que este formava um gel quando exposto à atmosfera.

Contudo, apenas em 1939 foi empregado pela primeira vez em escala industrial em uma fábrica alemã por Shott Glass, para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros visando aplicações ópticas. A partir de então, a

técnica atraiu bastante interesse, principalmente devido ao fato de possibilitar a produção de materiais com elevado grau de pureza a temperaturas de processo relativamente baixas, como também, possibilitar a síntese de materiais com pequeno tamanho de partículas (Geffcken e Berger, 1939; José e Prado, 2005).

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização. Os precursores podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias lineares (Aegerter, 1989; Corriu e Anh, 2009).

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire caráter elástico. Após a transição a estrutura permanece extremamente aberta e permeada pela fase líquida.

A Figura 3 ilustra esquematicamente as modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel (Hiratsuka *et al.*, 1995). Inicialmente, o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Figura 3a), resultantes da polimerização. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo) estas partículas podem se ligar formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figura 3b, 3c), denominadas microgel.

Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Figura 3d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a se comportar como um sólido elástico. A partir do ponto de gel as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 3e), culminando na formação de uma rede contínua por todo sistema (Figura 3f).

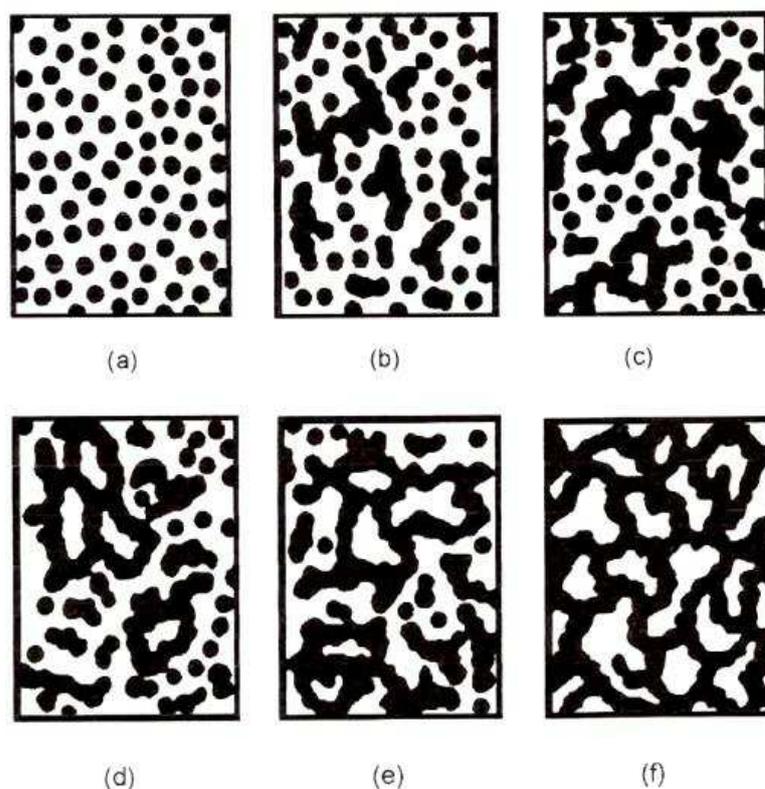


Figura 3 – Esquema da evolução da formação do gel com o aumento da fração de microgel.
Fonte: Hiratsuka *et al.* (1995).

Após a formação do gel, o processo passa por mais duas etapas. Uma é o envelhecimento, na qual o gel tem a estrutura e as propriedades alteradas. Durante essa etapa, o gel pode sofrer sinérese, ou seja, um encolhimento espontâneo devido à contração da rede e da expulsão do líquido pelos poros formados. A outra etapa é a secagem, que pode ser através da evaporação da fase líquida do gel sob condições normais controladas ou sob condições supercríticas ou hipercríticas. As secagens sob condições supercríticas ou hipercríticas originam os aerogéis e as secagens sob condições normais os xerogéis (Brinker e Scherer, 1990).

Nos últimos anos aumentaram os estudos e aplicações de materiais utilizando o processo sol-gel, principalmente visando aplicações ópticas. Alguns estudos e aplicações envolvendo o processo sol-gel são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Estudos e aplicações envolvendo o processo sol-gel nos últimos anos.

Material estudado	Autor
Vidros dopados com neodímio	Jiwei <i>et al.</i> , 2002
Nanopós dopados com neodímio	Yang <i>et al.</i> , 2004
Monólitos de titânio dopados com fósforo	Tang <i>et al.</i> , 2005
Monólitos vítreos bioativos	Oki <i>et al.</i> , 2006
Materiais vítreos dopados com térbio	Silversmith <i>et al.</i> , 2006
Materiais vitrocerâmicos dopados com európio e lantânio	Yanes et a., 2007
Monólitos de sílica dopados com polimetilmetacrilato	Sun <i>et al.</i> , 2007
Fenilsilicato dopado com európio	Nassar <i>et al.</i> , 2007
Óxidos de alumínio dopados com cromo	Fujita <i>et al.</i> , 2008
Óxidos de alumínio dopados com térbio	Silversmith <i>et al.</i> , 2008
Vitrocêramicas dopada com érbio e ítrio	Ranganathan e Klein, 2008
Vidros borossilicatos	Thomas <i>et al.</i> , 2009
Filmes e monólitos de alumina	Dressler <i>et al.</i> , 2010
Matrizes vítreas dopadas com neodímio	Fonseca <i>et al.</i> , 2010
Óxidos de ítrio co-dopados com hólmio e itérbio	Wei <i>et al.</i> , 2011
Monólitos de aluminatos dopadas com gadolínio	Matos <i>et al.</i> , 2011
Pós de silício-titânio dopados com érbio	Castañeda, 2011
Fibras de titânio dopados com érbio	Cacciotti <i>et al.</i> , 2011
Vidros dopados com neodímio	Chen <i>et al.</i> , 2011
Sílica-titânio dopado com érbio	Zhao <i>et al.</i> , 2011
Compósitos para aplicações odontológicas	Chatzistavrou <i>et al.</i> , 2012
Vidros de sílica dopados com neodímio	Manuel <i>et al.</i> , 2012
Vidros dopados com európio	Maury <i>et al.</i> , 2013
Materiais vítreos dopados com samário	Zaitoun <i>et al.</i> , 2013
Sistema sílica-calcio-magnésio dopado com neodímio	Eslami <i>et al.</i> , 2013
Óxidos de silício dopados com érbio	Oladeji <i>et al.</i> , 2013
Nanocompósitos a base de sílica dopados com zinco	Ghoul e Mir, 2014
Materiais vítreos oxifluoreto dopados com európio	Zadlo <i>et al.</i> , 2014
Dióxido de titânio dopado com íons lantanídeos	Reszczyńska <i>et al.</i> , 2014
Sistema sílica-titânio dopado com hólmio	Rai e Fanai, 2014
Sílica dopada com íons de érbio	Lukowiak <i>et al.</i> , 2015
Aluminato de magnésio dopado com neodímio e lantânio	Jana <i>et al.</i> , 2015
Vidros silicoaluminosos dopados com hólmio	Wang <i>et al.</i> , 2015
Filmes finos de óxido de zinco dopados com érbio	Vettumperumal <i>et al.</i> , 2015
Complexos contendo érbio	Fei <i>et al.</i> , 2016
Vidros silicoaluminosos dopados com neodímio	Rai e Fanai, 2016
Sistema vítreo dopado com érbio	Caixeta <i>et al.</i> , 2016
Materiais vítreos dopados com hólmio	Wang <i>et al.</i> , 2016

Fonte: Própria (2016).

2.2.1 Precursores

Na Tabela 2 são apresentados alguns precursores empregados no processo sol-gel com alcóxidos de silício. Podem-se destacar o TEOS (tetraetilortosilicato) e TMOS (tetrametilortosilicato) como os primeiros e os mais estudados. Comercialmente, podem-se encontrar precursores mais complexos.

Tabela 2 – Precursores utilizados nas sínteses pelo processo sol-gel.

Nome do composto	Fórmula molecular
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Tetrametilortosilicato (TMOS)	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
Tetra-n-propoxisilano	$\text{Si}(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$
Tetra-n-butoxisilano	$\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$
Tetrakis (2-metoxietóxi) silano	$(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$
Metiltriétoxisilano	$\text{MeSi}(\text{OEt})_3$
Metiltrimetoxisilano	$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$
Metil tri-n-propoxisilano	$\text{MeSi}(\text{n-OPr})_3$
Feniltriétoxisilano	$\text{PhSi}(\text{OEt})_3$
Viniltriétoxisilano	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH-Si}(\text{OEt})_3$

Fonte: Brinker e Scherer (1990).

A escolha de um alcóxido específico deve ser feita com base em sua solubilidade e estabilidade térmica de seus substituintes orgânicos. A seleção do precursor também é influenciada pela cinética das reações envolvidas e pela compatibilidade deste com os demais componentes do sol que irão compor a rede estrutural da matriz. Efeitos indutivos e estéricos dos precursores devem ser observados nas reações com os demais componentes do sol (Brinker e Scherer, 1990; Kajihara, 2013).

2.2.2 Catalisadores

A hidrólise e condensação são mais rápidas e completas quando são utilizados catalisadores que também são conhecidos como Drying Control Chemical Additive (DCCA). Entre os DCCA mais empregados estão: os ácidos minerais,

amônia, ácido acético, hidróxido de potássio, aminas, fluoreto de potássio, ácido fluorídrico, alcóxidos de titânio, alcóxidos e óxidos de vanádio. Os ácidos minerais são tidos como mais eficientes catalisadores que as bases de concentração equivalente.

As soluções catalisadas com ácidos fracos demoram mais tempo para atingirem o ponto de gel do que as com ácidos fortes. Os efeitos dos catalisadores são melhores observados na faixa de pH de 2 a 10. Fora dessa faixa, os catalisadores têm pouca influência nas reações de condensação. Observa-se que, para reações catalisadas por ácidos, o melhor pH é em torno de 4 e para catalisadores básicos, o pH deve ficar próximo a 8, otimizando a ação destes catalisadores (José e Prado, 2005).

2.2.3 Solventes

Os solventes vêm sendo empregados para auxiliar em uma secagem controlada e rápida na fabricação de materiais obtidos pelo processo sol-gel. São adicionados para evitar a separação inicial das fases durante o processo sol-gel e, ainda, para controlar a concentração da água e do silicato que influenciam a cinética da gelificação. Nesse sentido, a polaridade do solvente serve para solvatar as espécies do processo e assim, auxiliar na cinética das reações. (Corriu e Anh, 2009; Kajihara, 2013).

Já a possibilidade de haver prótons ionizáveis, através de ligações de hidrogênio, auxilia na liberação dos cátions ou ânions pelas espécies das reações. Além disso, a protonação dos solventes, ou a ausência desses pode interferir nas reações inversas, alterando as propriedades dos géis a serem obtidos. Os solventes mais utilizados no processo sol-gel são: água, etanol, metanol, 2-etóxi-etanol e formamida (Brinker e Scherer, 1990).

De modo geral, o aumento da razão molar $H_2O:Si$ eleva a velocidade da reação de hidrólise, enquanto aumentando-se essa razão e mantendo a relação Solvente:Si constante, a concentração de silicatos formados é reduzida. Essa redução diminui a taxa das reações de hidrólise e condensação, no qual o tempo de gelificação é mais elevado. Por sua vez, o aumento da razão $H_2O:Si$ causa uma elevação da velocidade da reação inversa, diminuindo a taxa de condensação aquosa pela alteração do equilíbrio da equação de reações condensação aquosa/hidrólise (Hench e West, 1990).

2.2.4 Reações de hidrólise e condensação

Diversos elementos químicos são utilizados no processo sol-gel, porém devido a diferenças de eletronegatividade e os diversos números de coordenação que podem ser assumidos quando esses elementos são expostos à água e outros reagentes nucleofílicos. No processo sol-gel, as reações de hidrólise e policondensação podem ser explicadas de acordo com o pH do meio, levando a mecanismos diferentes. Essa diferença entre os mecanismos é importante, pois influencia diretamente a morfologia do produto resultante (Corriu e Anh, 2009).

É importante ressaltar que a preparação de materiais monolíticos, utilizando o processo sol-gel, exige que as reações de hidrólise e condensação sejam completas e ocorram de forma controlada, portanto os parâmetros que determinam a evolução dessas reações devem ser rigidamente obedecidos. A forma do produto final depende de fatores que influenciaram a evolução das reações de hidrólise e condensação, podendo o produto final ser um filme fino, uma fibra, um pó fino monodisperso, um gel vítreo monolítico, uma cerâmica ou vitrocerâmica (Kajihara, 2013).

O produto final (Figura 4) dependerá acima de tudo do tratamento térmico final aplicado. Portanto, o controle desses parâmetros é de primordial importância para definir a estrutura e as propriedades do produto final. Como exemplo, a relação molar $H_2O:Si$, na reação de hidrólise varia na maioria das vezes entre 1 e 50, a qual depende do produto final desejado (Corriu e Anh, 2009; Rai e Fanai, 2014; Bouras *et al.*, 2014; Lukowiak *et al.*, 2015).

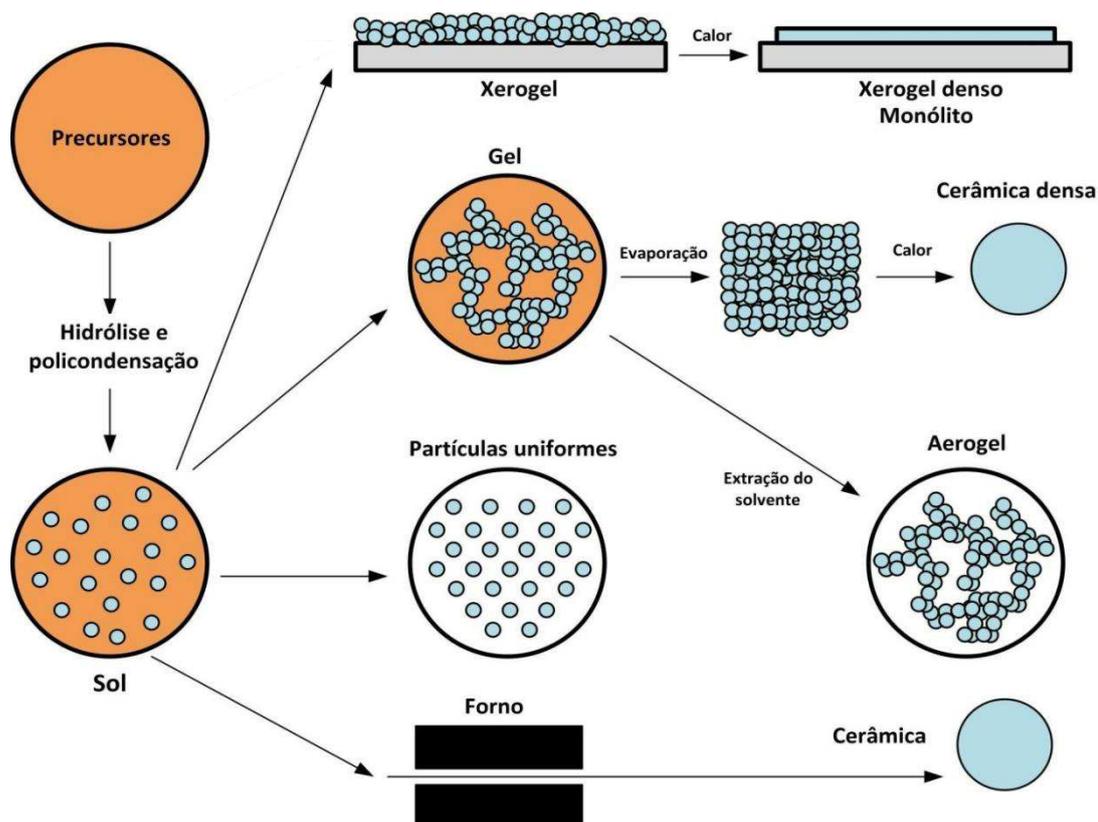
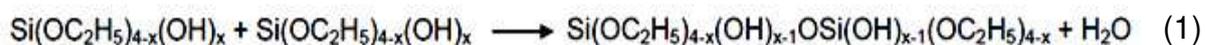


Figura 4 – Esquema de obtenção de materiais pelo processo sol-gel. **Fonte:** Adaptado de Samiey *et al.* (2014).

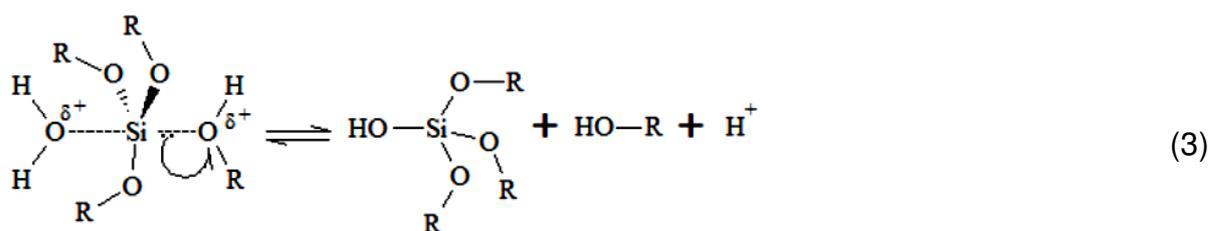
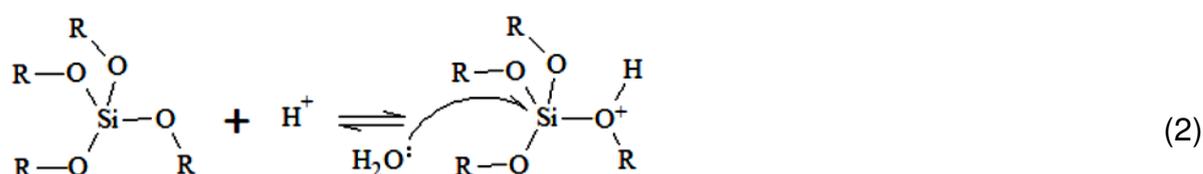
Corriu e Anh (2009) relatam que dentre os intermediários que resultam da hidrólise parcial estão os grupos Si-OH, chamados de silanóis. A hidrólise completa do $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ resultaria em $\text{Si}(\text{OH})_4$, porém isso não acontece. Ao invés, ocorre a condensação entre dois grupos silanol ou entre um silanol e um grupo etóxi formando um grupo siloxano Si-O-Si e as moléculas de água ou etanol são eliminadas no final dessa etapa. Observa-se na Equação 1 um exemplo de condensação com eliminação de água.



As reações de hidrólise e policondensação tem início em numerosos sítios na solução de TEOS e H_2O quando é feita a mistura e, embora ocorram simultaneamente, é possível favorecer uma em detrimento da outra selecionando condições de síntese como a razão água/alcóxido, diluição, temperatura e catalisadores apropriados. Ambas as reações podem acontecer por reações de substituição nucleofílica bimolecular catalisadas por ácido ou base (Corriu e Anh, 2009).

2.2.4.1 Catálise ácida

Em condições ácidas, a taxa de polimerização é proporcional à concentração de H^+ . Inicialmente, um grupo alcóxido é protonado em uma etapa rápida de primeira ordem, diminuindo então a densidade eletrônica do silício e deixando-o mais eletrofílico e susceptível a um ataque nucleofílico (Equações 2 e 3). O ataque é realizado pela água via mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2 -Si) tornando o álcool um bom grupo abandonador. O estado de transição termina pela substituição da hidroxila acompanhada pela inversão do silício tetraédrico. (Brinker e Scherer, 1990; Hench e West, 1990; Alfaya e Kubota, 2002; José e Prado, 2005).



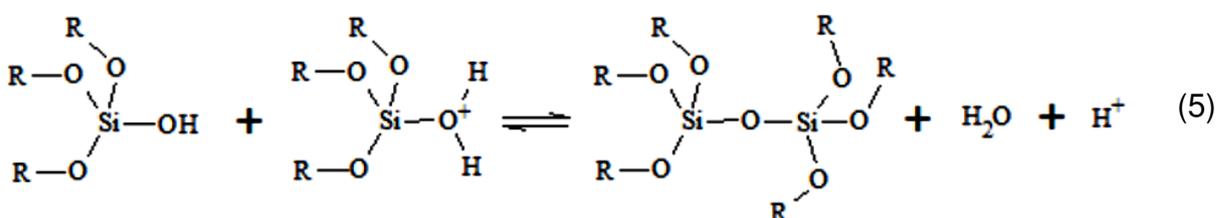
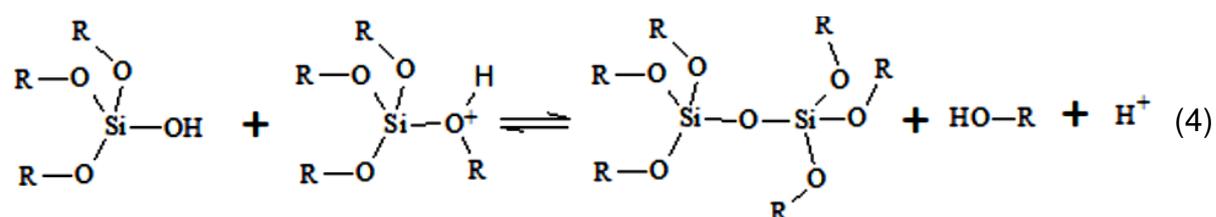
Admitindo o mecanismo de S_N2 -Si, o efeito indutivo e principalmente o impedimento estérico podem retardar a taxa da reação de hidrólise. Sob condições ácidas a taxa de hidrólise diminui de acordo com o progresso reacional (número de substituição de grupos $-OR$ por grupos $-OH$), onde o grupo $-R$ representa a cadeia carbônica na qual o grupo orgânico substituinte está inserido. Isto ocorre porque o substituinte $-OH$ pode fornecer elétrons (efeito indutivo contrário) desestabilizando o intermediário de reação formado, o qual possui carga parcial positiva (Hench e West, 1990).

Este fornecimento de elétrons ao intermediário de reação causa um decréscimo na taxa de hidrólise. Assim, em condições ácidas a velocidade de condensação é favorecida em relação à velocidade de hidrólise, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo (Corriu e Anh, 2009).

Fatores estéricos exercem grandes efeitos sobre a estabilidade das reações de substituição nucleofílica bimolecular, como é o caso da reação de hidrólise dos

alcoxissilanos, desta maneira, qualquer impedimento espacial como o aumento do grupo substituinte no ataque via S_N2 -Si, retardará a taxa de hidrólise do alcoxissilano. Seguindo este critério, o principal fator para diminuição da taxa de hidrólise é causado quando se tem ligantes alcóxidos substituídos (Aelion *et al.*, 1950; Hench e West, 1990; Alfaya e Kubota, 2002).

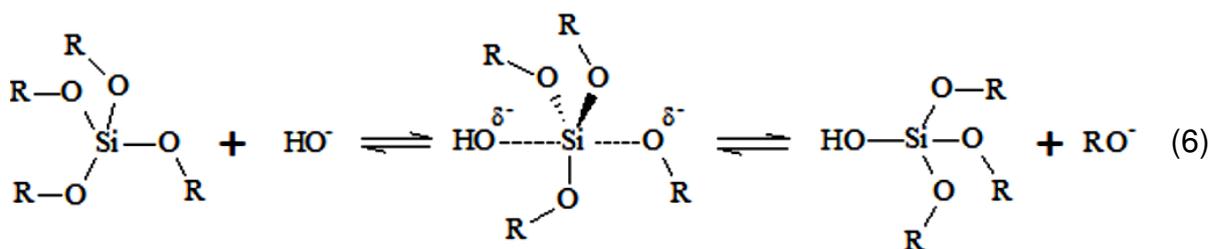
No mecanismo de reação do processo sol-gel, a primeira etapa (hidrólise) é amplamente compreendida, contudo, é possível fazer uma breve e simples sugestão sobre a segunda etapa (condensação), conforme apresentado nas Equações 4 e 5, em que o grupo silanol pode reagir com o alcoxissilano protonado (heterocondensação) ou então, reagir com outro grupo silanol, porém protonado (homocondensação). A protonação do silanol torna o silício mais eletrofílico e assim mais susceptível ao ataque nucleofílico (Corriu e Anh, 2009).



A partir deste ponto, pode-se dizer que o sistema torna-se rapidamente muito complexo, pois cada átomo de silício pode reagir simultaneamente nas outras três direções (no caso de um tri alcoxissilano) e também porque a reação de hidrólise compete com as reações de policondensação (Hench e West, 1990).

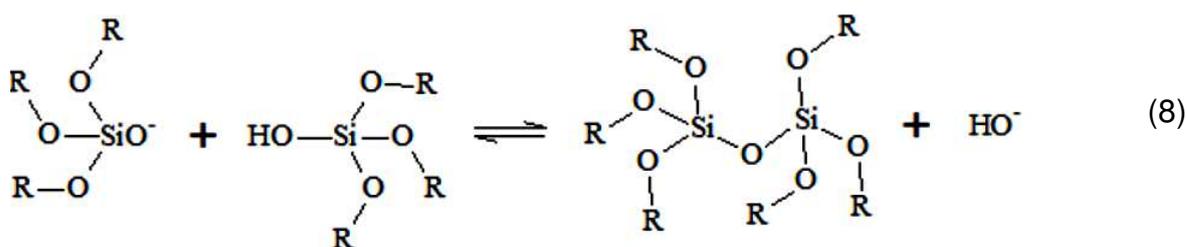
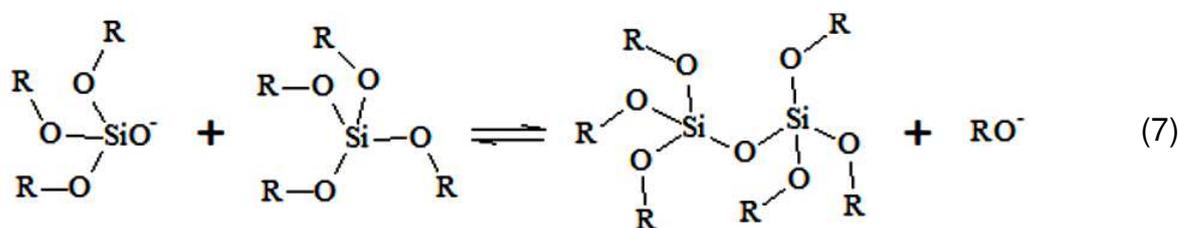
2.2.4.2 Catálise básica

Quando a catálise é básica, ânions hidroxila (OH^-) e silanolatos (SiO^-) estarão no meio reacional, e como são melhores nucleófilos do que a água e o silanol (SiOH), são promotores do ataque nucleofílico ao átomo de silício, conforme verificado na Equação 6. Nesta condição, a taxa de polimerização é proporcional à concentração de hidroxilas (Hench e West, 1990).



O mecanismo aceito também de substituição nucleofílica bimolecular (S_N2 -Si), onde o OH^- substitui o RO^- com inversão do silício tetraédrico. Sendo assim, este mecanismo também é afetado por impedimentos estéricos e efeito indutivos, porém neste caso, devido o silício adquirir carga formal negativa em seu estado de transição, o mecanismo é pouco sensível ao efeito indutivo. O aumento da capacidade de retirar os elétrons dos substituintes como OH^- ou SiO^- ajudam a estabilizar a carga negativa no silício, causando assim um aumento na taxa de hidrólise conforme o número de substituintes OH^- (progresso reacional). Nestas condições, a velocidade de hidrólise é favorecida em relação à condensação, levando à formação de cadeias ramificadas no início do processo.

Assim como verificado na catálise ácida, as reações de condensação são apenas especuladas devido aos fatores anteriormente comentados. O silanol obtido sendo mais ácido que o álcool, é desprotonado pelo RO^- produzindo um íon SiO^- , que por sua vez pode atacar a molécula do alcoxissilano (heterocondensação) ou a molécula de silanol (homocondensação) criando das duas formas a ligação Si-O-Si, conforme Equações 7 e 8.



De forma geral, outro efeito da razão água/alcóxido está na extensão da polimerização para formação do gel e na porosidade do sistema. No caso de quantidades de água subestequiométricas, ou exatamente estequiométricas, a hidrólise do alcóxido não é completa. Com excesso de água a hidrólise é completa e observa-se aumento da área superficial e a diminuição do tamanho de poros, mas o tempo de formação do gel aumenta (Gonzalez *et al.*, 1997).

Sabe-se que a estrutura dos produtos obtidos pelo processo sol-gel evoluem sequencialmente, sendo o produto de sucessivas e/ou simultâneas hidrólises, condensações e suas reações reversíveis (esterificação e despolimerização). Portanto, controlando os mecanismos e a cinética destas reações, isto é, as condições catalíticas, são possíveis moldar a estrutura e as propriedades dos géis em uma grande variedade (Corriu e Anh, 2009).

A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático do processo de policondensação com os primeiros passos para dar origem a intermediários como A, B, C. Estas reações são acompanhadas por reações de redistribuição entre Si e Si-OH-OR. Estruturas cíclicas podem ocorrer simultaneamente. Todas estas reações são equilibradas e são muito dependentes das condições experimentais, em especial sobre a natureza e concentração do catalisador (Corriu e Anh, 2009).

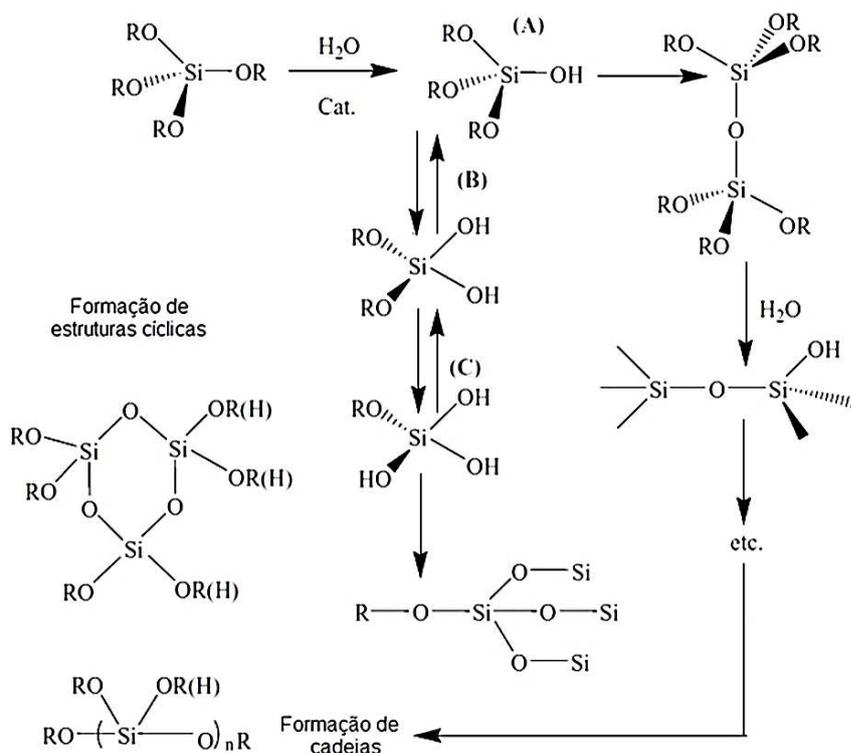


Figura 5 – Diagrama esquemático das reações que podem ocorrer nos primeiros passos da hidrólise, condensação e redistribuição. **Fonte:** Adaptado de Corriu e Anh (2009).

A Figura 6 ilustra o processo de formação do gel via catálise ácida e básica (Hiratsuka *et al.*, 1995).

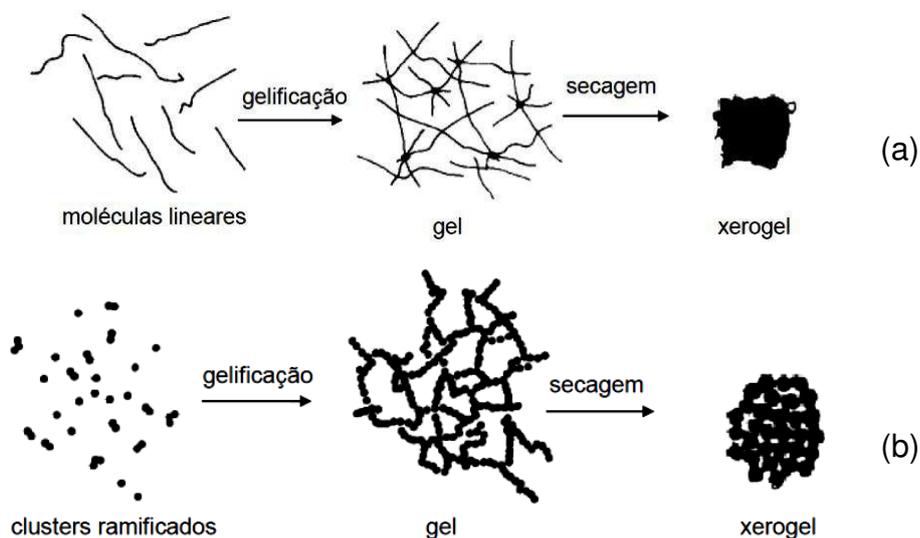


Figura 6 – Esquema ilustrativo do processo sol-gel via catálise (a) ácida e (b) básica. **Fonte:** Hiratsuka *et al.* (1995).

Para as duas vias de catálise, o princípio é o mesmo, onde o número de ligações Si-O-Si aumentam até que as partículas atinjam tamanho coloidal e formem o sol. Em seguida, as partículas coloidais e as espécies de sílica condensadas ligam-se formando uma rede tridimensional e iniciando a gelificação, com aumento da viscosidade, obtendo um sólido na forma do molde. Ao término da transição sol-gel, o solvente restante é removido da rede porosa interconectada por técnicas específicas (Brinker e Scherer, 1990; Hiratsuka *et al.*, 1995).

A remoção gradual do solvente (evaporação natural por vários dias ou meses) forma o xerogel – resultado de um colapso na rede resultando em uma ramificação adicional devido ao contato de grupos –OH e –OR que não reagiram anteriormente. A evacuação supercrítica (utilizando a autoclave) forma sistemas de baixa densidade e boas propriedades de isolamento térmico, denominados aerogéis. Os xerogéis são mais densos que aerogéis, porém tem maior área superficial e são frequentemente microporosos (Brinker e Scherer, 1990; Buckley e Greenblatt, 1994).

Importante ressaltar que a natureza do catalisador por meio ácido ou básico, influencia fortemente a cinética de reação, assim como a estrutura final do gel. Na Figura 7, observa-se um esquema que apresenta justamente essa diferença. Se a hidrólise for por catálise básica, a reação deve se processar através de uma substituição nucleofílica, e a velocidade de hidrólise será maior que a velocidade de

condensação, levando à formação de cadeias mais ramificadas no início do processo, com gelificação rápida e produto final com menor área específica. Se a hidrólise for catalisada por ácido, vai ocorrer uma reação eletrofílica, e a velocidade de hidrólise será menor que a velocidade de condensação, levando à formação de cadeias mais longas e menos ramificadas no início do processo, com gelificação lenta e produto final com maior área específica (Sanchez, 1994).

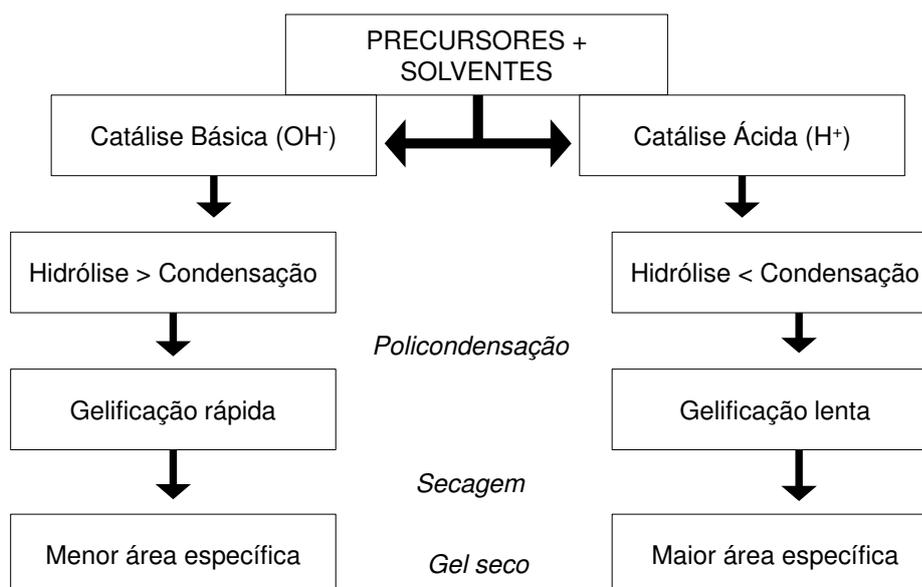


Figura 7 – Representação das etapas do processo sol-gel via catálise básica e ácida. **Fonte:** Própria (2016).

Para a porosidade, o tamanho dos poros pode variar de 1 nm a vários micrometros (Figura 8). Pode ser centrado em um ou dois valores (monodispersas) ou apresentam uma grande distribuição de tamanhos (polidispersas). A granulometria geralmente não é uniforme e a densidade do material também varia, uma vez que depende diretamente da sua granulometria e da sua porosidade (Corriu e Anh, 2009).

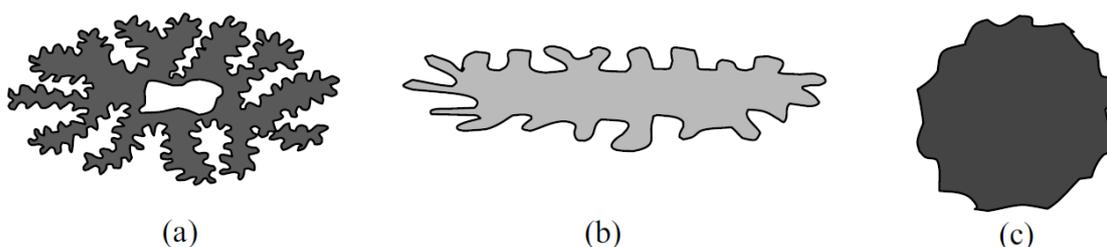


Figura 8 – Diagrama esquemático de partículas que apresentam diferentes tipos de porosidade: (a) porosidades internas e externas elevadas; (b) porosidade superficial normal; (c) baixa porosidade. **Fonte:** Corriu e Anh (2009).

2.2.5 Gelificação

O crescimento de agrupamentos por condensação é uma forma simplificada de explicar a gelificação. Quando estes agrupamentos estiverem todos ligados em um grande agregado, essa aglutinação será chamada de gel. Essas ligações formadas entre os agrupamentos são responsáveis pela elasticidade da rede formada no gel. Nenhum calor latente é observado nessa etapa do processo sol-gel, mas nota-se um grande aumento da viscosidade do sistema sol (Corriu e Anh (2009).

As rápidas mudanças das respostas reológicas são utilizadas para identificar o ponto de gelificação. O tempo de gelificação é definido como o tempo em que ocorre um aumento significativo da viscosidade do gel. Vale salientar que algumas vezes pode ser definido como um ponto em que o gel propicia uma resposta elástica específica a uma sonda. Outras definições para o tempo de gelificação são baseadas no comportamento viscoelástico do gel em função de tensões cisalhantes (Brinker e Scherer, 1990).

O tempo de gelificação pode variar entre algumas horas e alguns dias, dependendo das condições. Usualmente, além do controle de pH do sol, o tempo de gelificação pode ser diminuído pelos fatores que aumentam as reações de condensação. O aumento da razão água/alcóxido, temperatura e concentração de alcóxido e diminuição dos grupos alquila do precursor, diminuem o tempo de gelificação (Kajihara, 2013).

No final deste processo, deseja-se que o gel resultante tenha uma estrutura com a maior coesão reticular possível e que a maior parte das impurezas e água tenha sido eliminada. Vários trabalhos são desenvolvidos para estudos de simulação e predição da cinética do crescimento e da estrutura que leva aos agrupamentos formados no gel. Outros trabalhos são desenvolvidos levando em consideração as teorias e predições teóricas (Brinker e Scherer, 1990).

2.2.6 Envelhecimento

A gelificação é um evento onde uma solução perde sua fluidez rapidamente e ganha a aparência de um sólido elástico. Aparentemente, este processo, é o congelamento em uma estrutura particular. Após o ponto de gelificação, podem ser encontrados oligômeros livres se difundindo no gel e dando continuidade às reações

de condensação, etapa essa do processo que é conhecida como envelhecimento e pode ocasionar alterações estruturais da rede do gel ou enrijecimento da rede com ligações cruzadas adicionais. O envelhecimento, nada mais é do que modificações na estrutura do gel, que dependem da temperatura, solvente utilizado e condições de pH. As mudanças estruturais obtidas na fase de envelhecimento refletirão durante a secagem e conseqüentemente, influenciarão as propriedades do gel (Brinker e Scherer, 1990).

Em suma, o envelhecimento consiste na separação do gel em regiões de alta e baixa polimerização; promoção de ligações cruzadas adicionais para interagir os grupos terminais ($-OH$ e $-OR$), isto em regiões com alta densidade polimérica; aceleração do processo de separação de fases e criação de interfaces líquido-sólido e mudanças estruturais atribuídas aos efeitos da energia superficial (Kajihara, 2013).

2.2.7 Secagem

À medida que as reações de hidrólise e condensação acontecem, e o solvente evapora, o sistema fluido (sol) tem sua viscosidade aumentada, formando um gel, constituído pela rede de polímero inorgânico reticulado. Durante a secagem do gel, ocorrem diversas modificações químicas e físicas em sua rede. Elas podem ser denominadas como policondensação, que é o aumento da conectividade da rede; sinerese, relacionado com o encolhimento do gel com a expulsão do solvente; coalescência, que é o aumento do tamanho de poros e redução da área superficial, através da dissolução e reprecipitação e segregação, que é a separação de fases (Kajihara, 2013).

Pode-se ter uma noção da mudança geral do processo sol-gel na Figura 9, que apresenta a sequência das mudanças estruturais durante a gelificação, secagem e densificação de materiais vítreos derivados de gel. Os processos envolvidos aqui são a conversão sol-gel, a conversão gel-vidro e a densificação. Para melhor compreender as alterações envolvidas durante a secagem, considera-se o gel uma estrutura porosa (Hench, 1985).

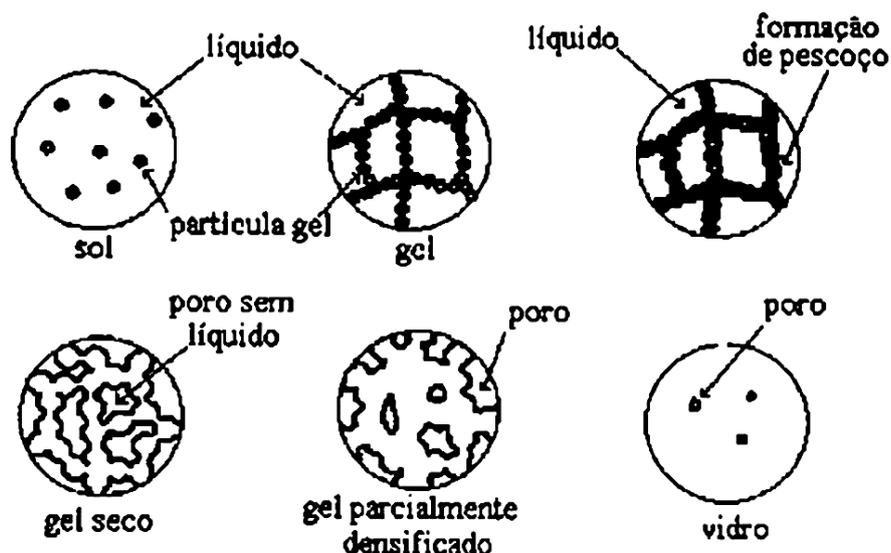


Figura 9 – Sequência das mudanças estruturais durante a gelificação, secagem e densificação de materiais vítreos derivados de gel. **Fonte:** Hench (1985).

A rede do gel é deformada pelas forças de capilaridade que causam o seu envelhecimento, expulsando o líquido dos poros. Devido à maior densidade de empacotamento da fase sólida, a resistência da rede aumenta o suficiente para resistir ao encolhimento. Nessas condições, as forças de capilaridade não são capazes de comprimir ainda mais o gel, e, portanto, os poros começam a se esvaziar (Scherer, 1988).

A secagem de um gel pode ser dividida em vários estágios, seguindo a ordem: período de taxa constante, primeiro período de taxa decrescente e segundo período de taxa decrescente. A taxa constante é nomeada desta forma devido à evaporação, independente do tempo e a evaporação gera um encolhimento do gel diretamente proporcional ao volume evaporado. No período de taxa constante da secagem um gel pode diminuir o tamanho de 5 a 10 vezes e durante este estágio, observa-se a pressão capilar, forças de adsorção, pressão osmótica (difusão) e repulsão eletrostática. As forças mais atuantes são as das pressões capilares e osmóticas (Corriu e Anh, 2009).

Durante o processo, à medida que ocorre a evaporação do solvente, o gel vai se tornando mais rígido e compactado, devido ao aumento das ligações até um determinado ponto em que a rede do gel supera a tensão capilar e monólito vítreo para de encolher. Este ponto é chamado de ponto crítico, onde se pode observar o trincamento do corpo do gel (Scherer, 1988).

No primeiro período decrescente da secagem, pode-se dizer que ocorre à diminuição da evaporação do solvente, e a secagem passa a ser afetada pela

temperatura ambiente e pressão de vapor. Sendo assim, nesse novo estágio, a difusão se torna uma parte importante da secagem por causa do gradiente de concentração do solvente ao longo dos poros do gel. A difusão do solvente ocorre essencialmente nos poros mais externos, levando o solvente até a superfície do gel para evaporar. Com a entrada de ar nos poros, originada pela saída do solvente, o corpo do gel pode se tornar menos translúcido (Brinker e Scherer, 1990).

No segundo período decrescente da etapa de secagem, o gradiente da pressão capilar diminui e a difusão influencia a evaporação do solvente dos poros mais internos do gel. Nesse estágio, além do aumento da opacidade, pode ocorrer o empenamento do gel por haver poros saturados de ar e outros com solvente (José e Prado, 2005).

Existem algumas maneiras para minimizar estas forças capilares. Uma delas é a utilização de agentes químicos controladores de secagem, chamados de Drying Control Chemical Additive (DCCA) como, por exemplo, o ácido acético, formamida, glicerol, ácido oxálico, entre outros. Estes aditivos bifuncionais atuam como surfactantes entre a parede do poro e o líquido (Kajihara, 2013).

A adição de DCCA básico ou ácido afeta as taxas de hidrólise e policondensação. Os DCCAs básicos, tal como a formamida, produzem uma rede sol-gel menos densa com poros uniformemente maiores, enquanto os DCCAs ácidos, tal como o ácido acético e ácido nítrico resultam numa rede mais densa depois da gelificação, mas também, com uma distribuição de poros estreita. Tanto DCCA ácidos como básicos contribuem, também, para baixar a taxa de evaporação do solvente. Os próprios aditivos ácidos ou básicos podem, também, ter um efeito catalisador, propiciando o crescimento da rede durante o envelhecimento o que, por sua vez, aumenta a resistência mecânica do gel e sua habilidade de resistir às tensões da secagem (Hench, 1985; Schmidt, 1988).

Com a finalidade de evitar as fraturas causadas pelo gradiente de pressão, alguns cuidados podem ser tomados, tais como (Brinker e Scherer, 1990):

- Gerar géis com poros maiores com o objetivo de evitar grandes pressões capilares;
- Aumentar a rede estrutural do gel durante o envelhecimento, fortalecendo e deixando a rede mais rígida;

- Utilizar aditivos químicos para o controle da secagem dos géis reduzindo a tensão superficial do solvente, como um DCCA (Drying Control Chemical Additive);
- Realizar secagem supercrítica ou hipercrítica, colocando o sol ou o gel úmido em uma autoclave, aumentando a pressão e a temperatura, diminuindo a tensão das forças internas dos poros;
- Realizar secagem por congelamento, na qual ocorre o congelamento e sublimação do solvente do gel com o uso do vácuo, evitando o gradiente de pressão do líquido. Nesse processo não são produzidos corpos monolíticos.

2.2.8 Densificação

Os géis depois de secos (monólitos) podem ser classificados em dois grupos, de acordo com a forma de secagem: os xerogéis e os aerogéis. Os géis se diferenciam dos outros materiais cerâmicos, porque possuem enormes áreas superficiais e poros pequenos. A densificação ou consolidação desses materiais é consequência dessas enormes áreas e porosidades do material (Brinker e Scherer, 1990; José e Prado, 2005).

A densificação ocorre em elevadas temperaturas, geralmente até se atingir a temperatura em que a fase estável do material é formada. Previamente a esta etapa, é interessante a realização de análises térmicas termogravimétrica (TG) e Difração de raios-X (DRX) para acompanhar o desenvolvimento das fases em função da temperatura. Durante a calcinação há uma considerável perda de massa, devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas utilizadas na síntese (Tian et al., 2014).

A efetivação dos géis acontece com o aumento da temperatura destes, de forma que ocorre a relaxação estrutural (encolhimento) e ao mesmo tempo o fortalecimento da estrutura do gel. Ocorrem também reações de condensação que somadas ao encolhimento e fortalecimento da estrutura aumentam a densidade do material e diminuem a porosidade e a área superficial do gel. Os géis tratados termicamente abaixo da temperatura de vitrificação diferem estruturalmente de materiais cerâmicos de mesma composição, proporcionando áreas superficiais e porosidades diferentes (Brinker e Scherer, 1990; Kajihara, 2013).

2.3 MATRIZ HOSPEDEIRA

Os materiais hospedeiros são de fundamental importância para o desenvolvimento de novos materiais com finalidades fotônicas, principalmente os dopados com íons lantanídeos como elementos ativos para desenvolvimento de lasers e amplificadores ópticos (Kajihara, 2013).

Os materiais hospedeiros (ou matrizes) de estado sólido podem ser agrupados, de maneira geral, entre sólidos cristalinos e vidros. O hospedeiro deve ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, para suportar as condições extremas de sistemas laser práticos. Propriedades desejáveis incluem dureza, inércia química, ausência de variação no índice de refração, resistência à formação de centros de cor induzida por radiação e facilidade de fabricação (Maldonado, 1995).

Muitas interações entre a matriz hospedeira e o íon-dopante restringem ainda mais o número de combinações úteis de materiais. Isso inclui disparidade de tamanhos dos íons, valências, e propriedades espectroscópicas. O material deve possuir sítios da rede que possam aceitar os íons dopantes, tais que os campos cristalinos locais tenham simetria e intensidade necessárias para induzir as propriedades espectroscópicas necessárias (Issler e Torardi, 1995).

Em geral, os íons candidatos a centros laser-ativos, após serem inseridos em um hospedeiro, devem possuir uma transição radiativa útil para ação laser, com tempo de vida alto e seção de choque tal que, com a densidade de espécies laser ativos disponível, leve a um ganho significativo. Preferencialmente, os materiais devem permitir altas densidades de dopante e dimensões úteis finais adequadas para uso como meio de ganho.

A matriz hospedeira pode influenciar as características das transições eletrônicas que dão origem aos espectros de absorção e de emissão ópticas de um íon. Dentre os principais fatores destacam-se a covalência da matriz hospedeira, quando a covalência aumenta, a interação entre os elétrons diminui. Conseqüentemente, transições eletrônicas entre níveis que têm uma diferença de energia determinada pela interação eletrônica deslocam-se para um valor menor quando aumenta a covalência. Esse efeito é denominado efeito de expansão da nuvem (de elétrons). Sendo assim, o deslocamento da energia de uma transição é minimizado quando é utilizada uma matriz com alta ionicidade (Blasse e Grabmaier, 1994).

Outra influência da matriz hospedeira sobre as transições ópticas de um íon ativo é a da força do campo cristalino. Esse fenômeno resulta da interação Coulombiana dos átomos da rede com os elétrons dos íons dopantes (efeito Stark). O campo cristalino contribui na degenerescência dos níveis eletrônicos (splitting) em, no máximo, $2J+1$ subníveis (onde J é o momento angular total do elétron, seu valor pode ser um número inteiro ou semi-inteiro), depende da simetria local e da quantidade de elétrons envolvidos. Quanto maior for a simetria local, menor será o desdobramento dos níveis eletrônicos (Dieke e Crosswhite, 1963; Rakov, 1997).

Nos lantanídeos, a interação do campo cristalino é fraca ($\sim 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$) se comparada à repulsão entre elétrons e à interação spin-órbita. No entanto, o efeito Stark é fundamental para tornar as transições $4f \rightarrow 4f$ permitidas, pois o campo cristalino, ao quebrar a degenerescência, mistura os estados $4f$ com os estados vazios $6s$ e $5d$. Portanto, as transições que antes eram proibidas por dipolo-elétrico, por não envolverem mudanças de paridade (de função de onda), agora são permitidas por dipolo-elétrico forçado. Sendo assim, as transições $4f \rightarrow 4f$ são bem menos intensas do que as transições que se dão por dipolo-elétrico, como por exemplo, as transições $4f \rightarrow 5d$ (Ofelt, 1962; Blasse e Grabmaier, 1994).

2.4 LANTANÍDEOS

O grupo de elementos conhecido como Terras Raras (TR) inclui os metais lantanídeos com número atômico entre $Z=57$, o lantânio, e $Z=71$, o lutécio, além de escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$). O termo “terras” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “terras alcalinas” ou “metais alcalino-terrosos”). Já o termo “raras” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa (Connelly *et al.*, 2005; Cotton, 2006; Sousa Filho e Serra, 2014).

Assim, a expressão “terras raras” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos ou terras), cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta. Cério, lantânio e neodímio são mais abundantes do

que cobalto, níquel e chumbo; já os mais raros, túlio e lutécio, possuem ocorrência maior do que a da prata e dos metais do grupo da platina. Além disso, ainda que pareçam raros, tornam-se cada vez mais presentes na vida do homem, seja em inúmeros aparelhos de uso cotidiano, seja nas mais diversas áreas do conhecimento científico. Dentre os mais de 250 minerais conhecidos que contêm terras raras, monazita [(La,Ce,Th)PO₄], bastnasita [(La,Ce,Nd)CO₃F] e xenotima [(Y,Dy,Yb)PO₄] são os mais importantes e de maior demanda industrial (Cotton, 2006; Sousa Filho e Serra, 2014).

As amplas aplicações das terras raras consistem, de uma maneira geral, na exploração das propriedades magnéticas, ópticas ou redox inerentes a tais elementos. Entre as aplicações mais comuns, a catálise envolve praticamente 1/5 do volume total consumido de terras raras, principalmente no craqueamento do petróleo e na composição de redutores das emissões poluentes por motores automotivos. Embora contribua com uma grande fração do consumo de terras raras, a catálise corresponde, contudo, a apenas 5% do valor agregado a esses elementos, já que nesses processos utilizam-se principalmente La e Ce que são mais abundantes e baratos (Sousa Filho e Serra, 2014).

As maiores reservas de bastnaesita, em carbonatitos, estão na China (Baotou, Mongólia Interior) e nos Estados Unidos da América (EUA) (Mountain Pass, Califórnia). No Brasil, Austrália, Índia, África do Sul, Tailândia e Sri Lanka, as terras raras ocorrem na monazita em areias de paleopraias, junto com outros minerais pesados (ilmenita, zirconita e rutilo) e também em carbonatitos, cujas principais ocorrências no Brasil se encontram em Catalão (GO), Araxá (MG), Tapira (MG), Jacupiranga (SP), Mato Preto (PR), dentre outras (Brasil, 2014).

A China possui cerca de 40% das reservas mundiais de terras raras, seguida pelo Brasil (16%) e EUA (10%). A China também é a líder da produção mundial, com 89,1% dos óxidos de terras raras produzidos em 2013 (90,4% em 2012). A China consome cerca de 64% da produção mundial, seguida pelo Japão (15%), EUA (10%), União Europeia (7%). Embora haja muita pesquisa sobre o assunto, não há substitutos eficientes para os diversos usos dos terras raras (Brasil, 2014).

Conforme Brasil (2014), o Brasil exportou em 2013, bem primário (monazita), compostos químicos e produtos manufaturados correspondente a 53% das exportações de 2012, refletindo a grande diminuição da tonelagem de monazita exportada para a China (22% da quantidade de 2012). O único país de destino das

exportações de monazita foi a China. Para os compostos químicos, os principais países de destino foram a República Dominicana (33%), Paraguai (18%), Argentina (17%), Chile (16%) e Venezuela (5%). Para os produtos manufaturados, os principais países de destino foram Angola (39%), Estados Unidos (20%), Uruguai (7%) e Portugal (4%).

Atualmente, os elementos terras-raras estão presentes em vários produtos comerciais, como, por exemplo: carros; catalizadores para refino do petróleo; fósforos em telas de televisão, monitores e laptops; ímãs permanentes; baterias recarregáveis para veículos híbridos ou elétricos e diversos equipamentos médicos. Os ímãs permanentes contendo neodímio, gadolínio, disprósio e itérbio são usados em vários componentes elétricos e eletrônicos e nos modernos geradores para turbinas eólicas.

Na área de defesa, podem-se destacar as aplicações de terras-raras em caças, sistemas de controle de mísseis, defesa antimísseis e sistemas de comunicação e satélites. Nessa área, é importante registrar o uso de terras-raras em dois materiais para ímãs permanentes: samário-cobalto e neodímio-ferro-boro (Brasil, 2014).

Importante ressaltar que os íons terras raras, especificamente os íons lantanídeos, não têm absorvidades molares altas, então a luminescência por excitação direta do íon lantanídeo é pouco eficiente. Portanto, utilizam-se matrizes que podem absorver luz e esta transfere energia para o íon lantanídeo, que emite sua luminescência. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular da matriz hospeira ao íon lantanídeo. A eficiência da transferência de energia da matriz para o íon de lantanídeo depende da natureza química dessa matriz, das condições de dopagem e do íon lantanídeo (Steinkamp e Karst, 2004).

Os materiais dopados com íons lantanídeos são os materiais mais usados como meios ativos em lasers de estado sólido. Suas propriedades ópticas e físicas permitem a construção de lasers de alta potência e com linhas de emissão finas. O comprimento de onda de emissão varia conforme o dopante (e de maneira mais sutil conforme o hospedeiro), como apresentado na Figura 10.

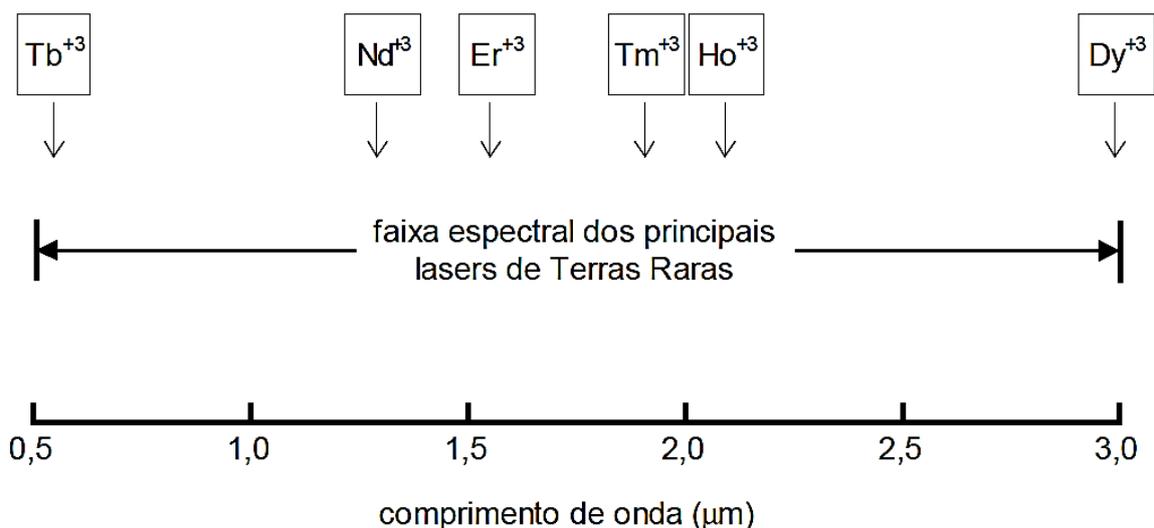


Figura 10 – Faixa espectral e comprimentos de onda aproximados dos principais lasers de lantanídeos. **Fonte:** Adaptado de Maldonado (1995).

Na série dos lantanídeos, os átomos têm uma distribuição eletrônica em que 54 de seus elétrons têm a configuração da camada fechada do xenônio (Xe) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$, a partir do cério, têm-se os elétrons adicionais distribuídos na camada 4f, que permanece incompleta, e nas camadas mais externas 5d e 6s. Para simplificar o modo de se escrever esta configuração, podemos considerar separadamente a distribuição do xenônio, representada por [Xe] e acrescentarmos os elétrons adicionais (Maldonado, 1995).

O átomo de cério tem a configuração eletrônica $[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$, enquanto que o átomo de praseodímio tem configuração eletrônica $[Xe]4f^3 6s^2$, sendo adicionados dois elétrons na camada 4f. Deste íon em diante a configuração eletrônica é obtida adicionando-se um elétron na camada 4f enquanto aumenta-se o número atômico até chegar no lutécio que volta a ter a configuração $[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$, cuja camada 4f é totalmente preenchida, assim como o itérbio (Yb).

Como o orbital 4f está em um ou dois níveis abaixo das camadas mais externas, a designação de “série de transição interna” é utilizada para os elementos da série dos lantanídeos. Dessa maneira, a série dos lantanídeos resulta do preenchimento dos orbitais 4f até a sua capacidade de 14 elétrons, enquanto a configuração externa permanece inalterada nos orbitais $6s^2$ ou $5d^1 6s^2$.

Na forma iônica, todas as terras raras apresentam-se, em geral, como cátion trivalente. Alguns lantanídeos podem apresentar-se no estado bivalente ou

tetravalente, porém estes últimos são menos estáveis que os trivalentes (Wybourne, 1965).

Ao analisar como ocorre a absorção e a emissão dos íons lantanídicos, pode-se obter muitas informações de suas propriedades espectroscópicas. A absorção dos íons lantanídeos apresentam radiações em bandas estreitas e bem definidas, chamadas transições f-f.

As transições f-f dos íons lantanídeos são proibidas por paridade, apenas estados em que ocorre troca de paridade são permitidos para moléculas ou íons centrossimétricas, como ocorre, por exemplo, na transição f-d. Ao se remover a simetria com um campo externo antissimétrico ou com a mistura de algum estado de paridade oposta, as transições f-f antes proibidas passam a ser permitidas. Outra informação importante é que a absorção dos íons é fracamente perturbada depois da formação de complexos com ligantes orgânicos, devido à forte blindagem dos orbitais 4f. Por sua vez, na luminescência as emissões dos íons terras raras são provenientes de transições radiativas entre as configurações eletrônicas $4f^n$ (Blasse e Grabmaier, 1994).

Quando não há interação entre elétrons, os níveis de energia estão degenerados, mas a existência das interações Coulombianas resulta na separação dos níveis. A interação spin órbita é outro tipo de interação que levanta a degenerescência, devido aos valores relativamente altos das constantes do acoplamento spin-órbita, o que resulta na separação definida dos valores do número quântico J. Assim sendo, cada íon lantanídeo trivalente possui um estado fundamental característico (Blasse e Grabmaier, 1994)

A configuração eletrônica dos lantanídeos é apresentada na Tabela 3. Pode-se visualizar que, para os íons trivalentes, a camada 4f é preenchida com elétrons um a um quando se aumenta o número atômico e pode ser representada por $4f^n$ ($0 \leq n \leq 14$), onde n é o número de elétrons nessa camada.

Tabela 3 – Configuração eletrônica e raios iônicos da série do lantânio.

Número atômico	Símbolo	Configuração do átomo neutro	Raio atômico (Å)	Configuração trivalente	Raio iônico (Å)
57	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	1,877	[Xe] 4f ⁰	1,160
58	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	1,824	[Xe] 4f ¹	1,143
59	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	1,828	[Xe] 4f ²	1,126
60	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	1,821	[Xe] 4f ³	1,109
61	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	1,810	[Xe] 4f ⁴	1,093
62	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	1,802	[Xe] 4f ⁵	1,079
63	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	2,042	[Xe] 4f ⁶	1,066
64	Gd	[Xe] 4f ⁸ 5d ¹ 6s ²	1,802	[Xe] 4f ⁷	1,053
65	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	1,782	[Xe] 4f ⁸	1,040
66	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	1,773	[Xe] 4f ⁹	1,027
67	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	1,766	[Xe] 4f ¹⁰	1,015
68	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	1,757	[Xe] 4f ¹¹	1,004
69	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	1,746	[Xe] 4f ¹²	0,994
70	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	1,940	[Xe] 4f ¹³	0,985
71	Lu	[Xe] f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	1,734	[Xe] 4f ¹⁴	0,977

Fonte: Wybourne, 1965.

Pode-se visualizar que os íons trivalentes têm o seu raio iônico sensivelmente diminuído conforme o número atômico aumenta. Este fenômeno é conhecido como contração lantanídica e acontece pelo fato de, ao se adicionar um elétron na camada 4f quando o número atômico cresce, aumenta-se a carga nuclear efetiva e então os elétrons são mais fortemente atraídos pelo núcleo. O aumento da atração é acarretado pela fraca blindagem que um elétron 4f exerce em outro elétron do mesmo orbital (Koechner, 1988).

Os íons terras raras constituem o meio ativo que é responsável pela luz laser. Esses íons são introduzidos em materiais mistos que são as matrizes hospedeiras. Os íons de terras-raras mais utilizados como meio ativo são Nd³⁺, Er³⁺ e Ho³⁺ e cada tipo de meio ativo resulta em luz laser de comprimento de onda específico (Reisfeld, 2003; Rai e Fanai, 2014; Bouras *et al.*, 2014; Lukowiak *et al.*, 2015).

Vale salientar que o neodímio (Nd³⁺) foi o primeiro dos íons de terras-raras com valência 3+ a ser usado em um laser e continua tendo uma importância muito

maior que os outros neste grupo. Emissão estimulada com este íon tem sido obtida com pelo menos 40 tipos diferentes de matrizes hospedeiras (Koechner, 1988). Uma característica deste íon é que sua principal transição pode ser descrita por um sistema de quatro níveis. Altos níveis de potência são obtidos com laser de neodímio. O laser de vidro de neodímio, como o Nd:YAG, trabalha em regime pulsado, devido à baixa condutividade térmica do vidro e possui uma ampla faixa de transição de frequência (30 a 40 nm) devido à ausência de homogeneidade nos cristais (Matzner, 1983).

Os estudos e aplicações com vidros dopados com íons lantanídeos nos últimos anos têm aumentado consideravelmente (Vinod *et al.*, 2003; Sharma *et al.*, 2010; Faria *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2012), principalmente para uma gama de aplicações fotônicas, tais como amplificadores ópticos e lasers de estado sólido (Takato *et al.*, 1988). Desde 1961 quando Snitzer desenvolveu o primeiro laser utilizando um vidro dopado com lantanídeo, tem crescido o interesse em trabalhar com esses elementos, devido apresentarem um sistema de laser com quatro níveis de energia, tanto em matrizes vítreas como em matrizes cristalinas (Lenza e Vasconcelos, 2002).

As pesquisas têm aumentado consideravelmente. Estudos com óxido de alumínio (Bitencourt *et al.*, 2010), dióxido de titânio (Yang *et al.*, 2006) e sistema SiO₂-CaO-MgO (Eslami *et al.*, 2013), são exemplos de estudos relacionados com íons lantanídeos. Os exemplos citados usaram o neodímio como dopante.

Outros trabalhos como de Chen *et al.* (2011); Manuel *et al.* (2012); Eslami *et al.* (2013) e Bouras *et al.* (2014) com temas sobre as propriedades térmicas e ópticas do vidro de sílica; propriedades de materiais vitrocerâmicos em sistema sílica-calcio-magnésio; sobre as propriedades do YAG (granada de ítrio e alumínio) e das estruturais do pó de dióxido de estanho, respectivamente, são exemplos de estudos inovadores e de grande relevância quanto a aplicação de materiais dopados com neodímio utilizando o processo sol-gel. Trabalhos de Wei *et al.* (2011), Cacciotti *et al.* (2011), Zhao *et al.* (2011), Oladeji *et al.* (2013), Rai e Fanai (2014) e Lukowiak *et al.* (2015) são exemplos de trabalhos que mostram o uso do érbio e hólmio como dopantes em diversos materiais dopados através do método sol-gel.

2.5 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

2.5.1 Lasers

Laser é um acrônimo (sigla) para o termo “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, e que significa Amplificação da Luz por Emissão Estimulada de Radiação. De uma forma geral, podemos entender um Laser como um dispositivo que gera e amplifica luz, conferindo características específicas, tais como, direcionabilidade (baixa divergência), pureza espectral nos quais os comprimentos de onda, ou as cores, que compõe a luz laser são bem definidos, e intensidade controlável (Siegman, 1986).

Num contexto amplo, podemos pensar num laser como composto de três elementos essenciais. Primeiramente, deve-se ter um material que componha o meio laser, capaz de promover geração ou amplificação da luz em seu interior, camada de meio de ganho. Depois, deve-se ter uma fonte de energia externa que bombeie este meio de ganho, a fim de haver excitação dos átomos deste meio a níveis quânticos de maiores energias. Por fim, deve-se ter uma realimentação da luz gerada ou amplificada neste meio. Isto pode ser feito através de espelhos, ressonadores que delimitam as extremidades do que denominamos cavidade ressonante laser. Um esquema geral da disposição destes elementos num laser é apresentado na Figura 11.

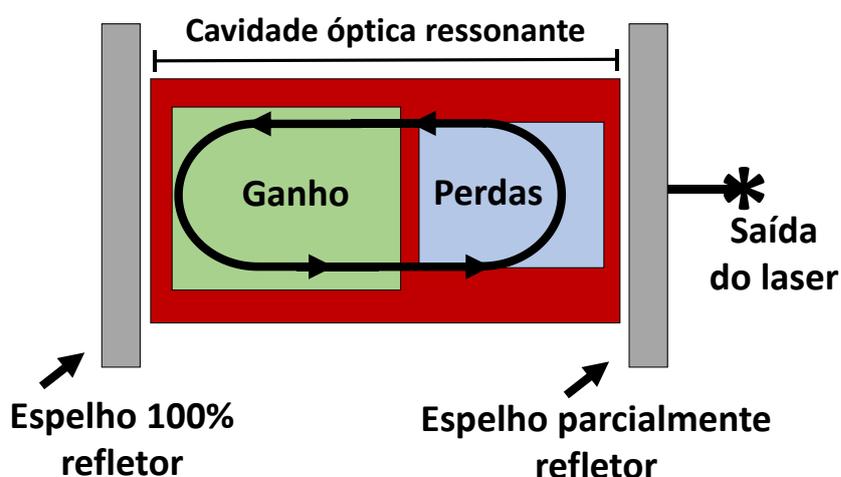


Figura 11 – Esquema geral de uma cavidade laser. Fonte: Adaptado de Rosa (2010).

No exemplo da Figura 11, destaca-se os mecanismos de ganho e perdas do meio intracavidade. Entretanto, é importante frisar que estes fenômenos estão distribuídos por toda a cavidade, sendo o meio material da cavidade laser responsável tanto pelo ganho quanto pelas perdas, causadas por imperfeições no material, impurezas, entre outras causas. O ganho é obtido nos átomos do meio material de ganho através de transições eletrônicas entre diferentes níveis de energia, pelo processo de emissão estimulada de fótons. É importante notar que um dos espelhos da cavidade laser é parcialmente refletor, para que possamos observar e medir a luz que é gerada ou amplificada pelo meio de ganho (Svelto, 1998).

Dependendo das características do meio de ganho e da cavidade laser, cada laser emite luz num determinado comprimento de onda, com respectivas características de potência média, coerência ou largura de banda. A Tabela 4 apresenta as características dos diversos tipos de lasers, onde o material dopante é também o material opticamente ativo, o que promove a geração e a amplificação da luz.

Tabela 4 – Características dos diversos tipos de lasers.

Tipo do laser	Matriz	Íon dopante	Emissão (nm)	Energia (cm⁻¹)
Neodímio (Nd:YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Nd ³⁺	1060	9,43x10 ³
Érbio (Er:YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Er ³⁺	1520	6,57 x10 ³
Hólmio (Ho:YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Ho ³⁺	2100	4,76 x10 ³
Rubi	Al ₂ O ₃	Cr ³⁺	692	1,44x10 ⁴
Túlio/Hólmio (Tm:Ho:YAG)	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Tm ³⁺ /Ho ³⁺	2080	4,80x10 ³
Titânio Safira	Al ₂ O ₃	Ti ³⁺	800	1,25x10 ⁴

Fonte: Adaptado de Rosa (2010).

É importante ressaltar, que lasers de estado sólido continuamente bombeados e com acoplamento de modos longitudinais, representam a mais importante classe de sistemas geradores de pulsos ópticos ultracurtos quanto à estabilidade, reprodutibilidade e qualidade do modo espacial. Além disso, uma característica desses lasers é o fato de poderem constituir sistemas muito compactos, com tecnologia predominante de estado sólido (Keller, 1995).

Devido às altas potências ópticas geradas por estes sistemas, entre outras qualidades, estes lasers são utilizados no bombeamento de outros lasers, para o estudo de processos em materiais; na área nuclear, onde os pulsos ópticos ultracurtos têm especial interesse para a fusão nuclear e no campo das telecomunicações, onde pulsos ópticos permitem a transmissão de dados por longas distâncias (Johnson e Simpson, 1983; Maldonado, 1995).

Os principais ativadores lasers são os íons de neodímio (Nd^{3+}), érbio (Er^{3+}), túlio (Tm^{3+}), hólmio (Ho^{3+}) e praseodímio (Pr^{3+}), sendo que o neodímio apresenta emissão estimulada em mais de 40 matrizes diferentes. Na medicina, os lantanídeos são usados como marcadores luminescentes para o estudo de biomoléculas, enzimas e na obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear (Koechner, 1988).

Além disso, podem ser utilizados para o desenvolvimento de fibras óticas, lâmpadas fluorescentes, LED (Light Emitting Diode), tintas, marcadores óticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação, lasers, entre outros (Kajihara, 2013).

Estas características fazem com que estes lasers sejam importantes em várias aplicações, tais como, no uso em laboratórios de pesquisa (espectroscopia óptica, óptica não-linear, interação laser-plasma), nas diversas aplicações da holografia, na pesquisa da geração de energia por fusão nuclear por confinamento inercial, no processamento de materiais (corte, solda, furação), na área de comunicações (óptica integrada, transmissão de dados em altas taxas, sistemas de comunicações por satélite) e em diversas aplicações médico-cirúrgicas (Camargo e Nunes, 2008; Kajihara, 2013; Ramteke *et al.*, 2014).

Portanto, a compreensão dos processos de transferência de energia entre os íons de um determinado sistema laser é de fundamental importância, uma vez que o conhecimento detalhado dos parâmetros relacionados com essas transferências, tais como, o percentual dos ativadores e a eficiência relativa de luminescência poderão conduzir à lasers mais eficientes (Camargo e Nunes, 2008).

2.5.2 Processo de Luminescência

A luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética, sob excitação de diferentes formas. A luminescência pode ocorrer de várias maneiras, como a fotoluminescência, que é obtida a partir de absorção de fótons, sendo a mais utilizada frequentemente a luz ultravioleta (UV); a catodoluminescência, obtida a partir da excitação com raios X na superfície de alguns materiais; a eletroluminescência, a partir da passagem de corrente elétrica neste material e a quimioluminescência, que durante uma reação química, o composto libera a energia absorvida em forma de luz, dentre outras (Shriver *et al.*, 2008).

Materiais fotoluminescentes podem ser considerados eficientes quando apresentam uma absorção de luz em uma região do espectro eletromagnético desejada, geralmente na região do ultravioleta, visível e infravermelho, como apresentado na Figura 12.

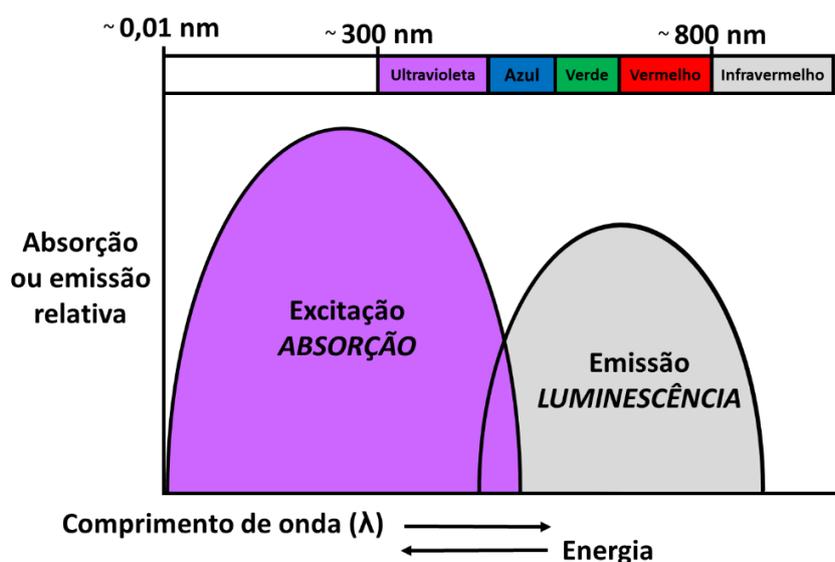


Figura 12 – Diagrama ilustrativo da energia absorvida por um material e a emissão na forma de luminescência com menor energia. **Fonte:** Adaptado de Issler e Torardi (1995).

Após a absorção de luz, o material possui uma estabilidade química e uma alta eficiência de conversão, para converter a luz absorvida para o estado excitado luminescente, geralmente na região do visível ou infravermelho, com um longo tempo de vida de luminescência (Issler e Torardi, 1995).

Para entender o mecanismo de luminescência em um material fotoluminescente, pode ser usado o diagrama de coordenadas configuracionais, conforme apresentado na Figura 13.

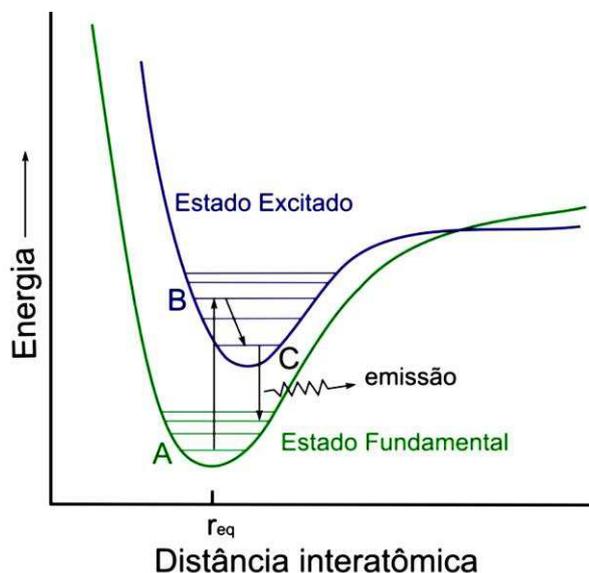


Figura 13 – Diagrama de coordenadas configuracionais de um luminóforo. Excitação do estado fundamental (A) para o estado excitado (B), relaxação para uma energia de estado de excitação menor (C) e retorno ao estado fundamental com emissão de luz. **Fonte:** Issler e Torardi (1995).

Observa-se na Figura 13, que o elétron do ativador é excitado do estado fundamental (A) para um nível de maior energia (B). Parte desta energia absorvida é perdida para a matriz na forma de calor e o elétron decai para um estado de menor energia (C). O elétron por sua vez, volta para o estado fundamental (A) emitindo energia na forma de luz. Observe que a energia de excitação é maior que a de emissão e este decréscimo de energia ou aumento de comprimento de onda é denominado deslocamento Stokes (Issler e Torardi, 1995).

O ativador pode absorver a energia de excitação diretamente ou quando o ativador não apresenta absorção significativa para determinada energia de excitação, a energia pode ser transferida pela matriz hospedeira. Neste caso, a matriz possui um íon sensibilizador que transfere a energia de excitação para o ativador (Deluca, 1980).

2.5.3 Luminóforos de lantanídeos e suas propriedades espectroscópicas

Luminóforos são materiais que emitem luz como resultado de uma absorção de energia. De modo geral, são sólidos que consistem de uma matriz hospedeira

dopada com íons ativadores. Se excitado por energia elétrica, o luminóforo é chamado de eletroluminescente e o aquecimento do luminóforo resulta numa emissão chamada de termoluminescência (Issler e Torardi, 1995).

Nas últimas décadas, um grande número de luminóforos que apresentam íons Terras Raras (TR) vem sendo desenvolvido. Seu uso é essencialmente baseado nas intensas e quase monocromáticas emissões por parte dos elementos quando estão em redes hospedeiras apropriadas. Estes hospedeiros são compostos simples de TR que possuem, como exemplo: três, dez ou onze elétrons (n) no orbital $4f$, o que compreende, respectivamente, ao neodímio, érbio e hólmio. A emissão pode ser conseguida dependendo da natureza do elemento empregado e da posição dos estados energéticos excitado e fundamental.

Todos os íons trivalentes de TR têm a configuração $[Xe]4f^n$ no estado fundamental. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3,... correspondendo a s , p , d , f , ...), o número quântico de momento angular de spin total S e o número quântico de momento angular total J , resultando nos termos espectroscópicos $2S+1LJ$, com degenerescência $2J+1$. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante (Buijs *et al.*, 1987; Blasse e Grabmaier, 1994).

As transições intraconfiguracionais $4f^n \rightarrow 4f^n$ são, principalmente, de dois tipos: dipolo elétrico: que obedecem as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$; $|\Delta L| \leq 6$ e $|\Delta J| \leq 6$; $|\Delta J| = 2, 4, 6$ se J ou $J' = 0$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$). E dipolo magnético, os quais obedecem as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0$; $\Delta L = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$).

Essas transições são em princípio proibidas (regra de Laporte) pelo mecanismo de dipolo elétrico, visto que não ocorrem mudanças na paridade da função de onda dos elétrons; porém, podem ocorrer conforme o mecanismo de dipolo magnético, quadrupolo elétrico ou dipolo elétrico induzido. Muitas das transições $4f$ também são proibidas por spin, visto que as transições entre estados de multiplicidade diferente não são permitidas para radiações tipo dipolo magnético. Porém, estas transições ocorrem devido a misturas de estados (Blasse e Grabmaier, 1994).

A importância da luminescência dos íons lantanídeos está relacionada com suas características peculiares como bandas estreitas de emissão e absorção, estados excitados de longa duração e grandes deslocamentos Stokes. Estas

características derivam da sua estrutura eletrônica, e na maioria dos casos, a emissão dos íons lantanídeos é devida às transições dentro dos subníveis f parcialmente preenchidos – Nd^{3+} ($4f^3$), Er^{3+} ($4f^{11}$) e Ho^{3+} ($4f^{10}$) – e protegidos do ambiente pelos elétrons 5s e 5p externos. Deste modo, variações no ambiente dos íons são refletidas como pequenas variações nos níveis de energia e nas intensidades de suas finas linhas espectrais.

A Figura 14 apresenta os níveis de energia expresso em número de onda (cm^{-1}) e em comprimento de onda (nm) de alguns íons lantanídeos.

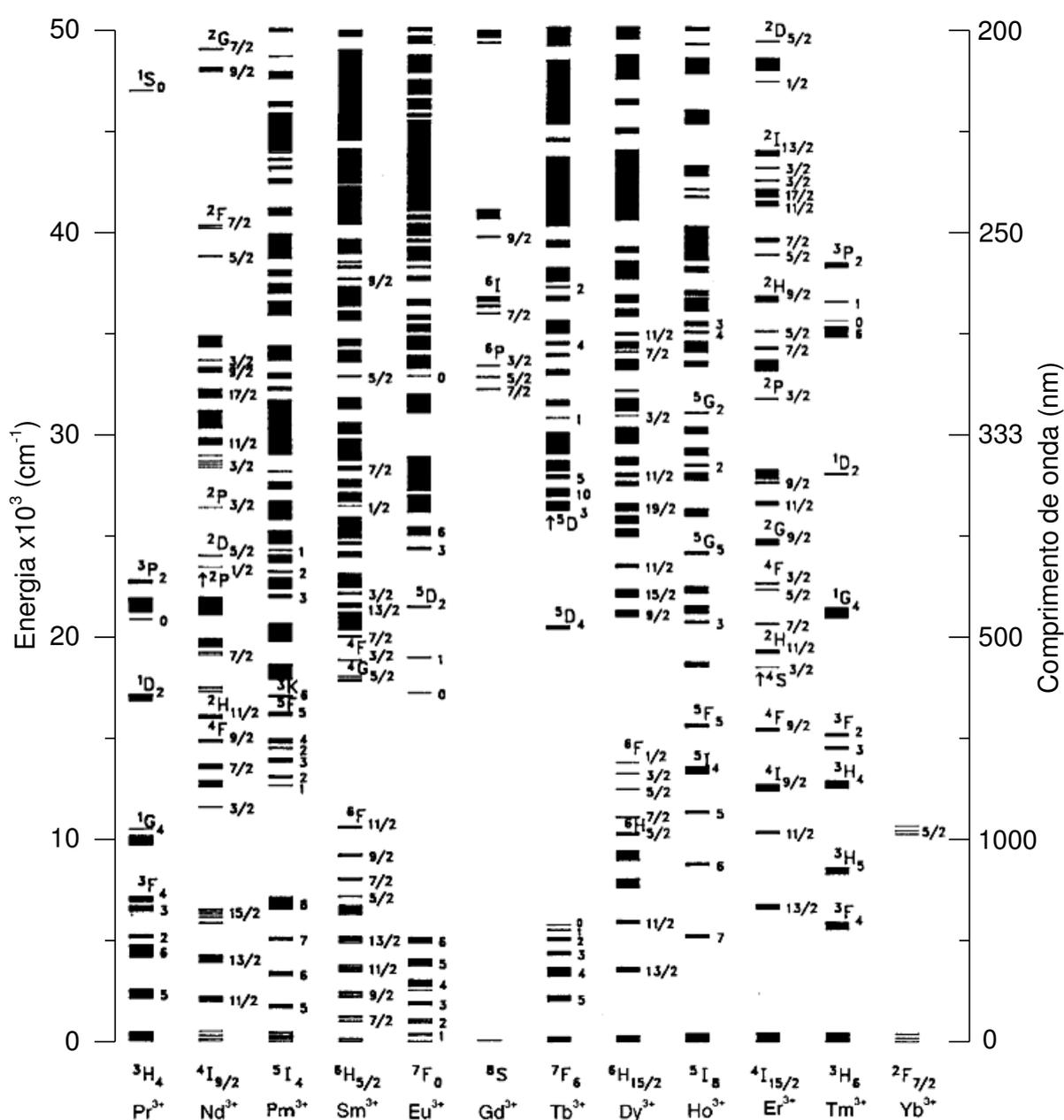


Figura 14 – Representação esquemática dos níveis de energia de alguns íons lantanídeos. **Fonte:** Adaptado de Blasse e Grabmaier (1994).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos metodológicos para preparação das soluções de neodímio, érbio e hólmio, o procedimento de preparação dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com íons lantanídeos, descrição das técnicas de caracterização utilizadas e os métodos empregados para determinação dos resultados, estão apresentados no fluxograma da Figura 15.

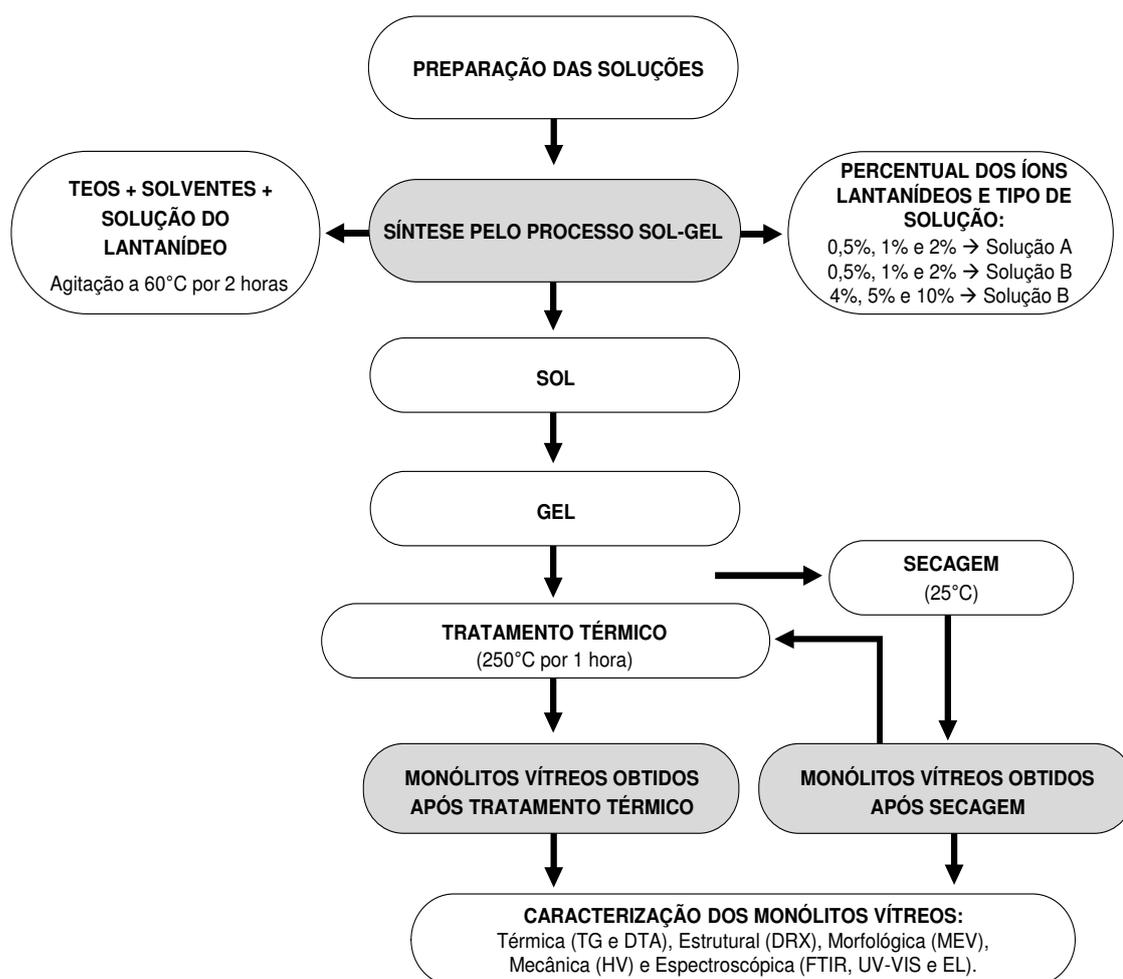


Figura 15 – Fluxograma da metodologia utilizada no trabalho. **Fonte:** Própria (2016).

Conforme a Figura 15, observa-se que inicialmente foram preparadas as soluções necessárias para o desenvolvimento do trabalho. Sequencialmente, foram colocadas as respectivas soluções precursoras e solventes em um Erlenmeyer a 60°C sob agitação por 2 horas. A seguir, a mistura foi vertida no interior de moldes, os quais ficaram em repouso para secagem a temperatura ambiente. Após o tempo de secagem, os monólitos vítreos foram removidos do interior dos moldes e

encaminhados a tratamento térmico. Com a obtenção dos monólitos vítreos, os mesmos foram submetidos às análises de caracterização.

3.1 REAGENTES, SOLVENTES E PADRÕES UTILIZADOS

Os reagentes, fórmulas moleculares e procedências dos solventes utilizados na pesquisa são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes, fórmulas moleculares e procedências dos solventes utilizados na pesquisa.

Reagentes	Fórmula molecular	Procedência
Óxido de Neodímio	Nd ₂ O ₃ (99,9%)	Aldrich
Óxido de Érbio	Er ₂ O ₃ (99,99%)	Aldrich
Óxido de Hólmio	Ho ₂ O ₃ (99,999%)	Aldrich
Tetraetilortosilicato (TEOS)	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	Aldrich
Álcool Etílico Absoluto	C ₂ H ₆ O (99,5%)	Neon
Acetato de Alumínio Básico	CH ₃ CO ₂) ₂ AlOH	Aldrich
Ácido Nítrico	HNO ₃	Merck
Ácido Clorídrico	HCl	Merck
Sal dissódico (EDTA)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈ .2H ₂ O	Neon
Alaranjado de metila	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	Merck
Acetato de Sódio	C ₂ H ₃ NaO ₂	Nuclear
Ácido Acético Glacial	C ₂ H ₄ O ₂	Vetec
Cloreto de Potássio	KCl	Vetec

Fonte: Própria (2016).

3.2 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para obtenção dos cloretos de lantanídeos, utilizaram-se os pós dos óxidos (Aldrich) dos respectivos lantanídeos, conforme metodologia de Moraes *et al.* (2007) e Silva *et al.* (2012).

As soluções preparadas foram: ácido clorídrico 0,7 mol.L⁻¹; Tampão Buffer pH = 6,0; alaranjado de xilenol em cloreto de potássio 1,0% e EDTA dissódico (ácido etilenodiamino tetra-acético) 0,01 mol.L⁻¹.

3.2.1 Preparação da solução de ácido clorídrico 0,7 mol.L⁻¹

Partindo de cálculos estequiométricos, determinou-se a concentração do ácido clorídrico PA (HCl), o qual foi diluído em água deionizada para obtenção da solução de 0,7 mol.L⁻¹. Para a determinação da concentração do HCl foi realizada titulação de neutralização, usando o indicador alaranjado de metila, por complexação.

3.2.2 Preparação da solução Tampão Buffer pH=6,0

Para a preparação da solução tampão, pesou-se o acetato de sódio anidro, que foi dissolvido em água deionizada e em seguida foi adicionada uma gota de ácido acético glacial. O pH foi aferido em pHmetro e corrigido em 6,0.

3.2.3 Preparação da solução de alaranjado de xilenol 1,0%

Pesou-se 0,10 g de alaranjado de xilenol e 10,0 g de cloreto de potássio e em seguida foram misturados e homogeneizados.

3.2.4 Preparação da solução de EDTA 0,01 mol.L⁻¹

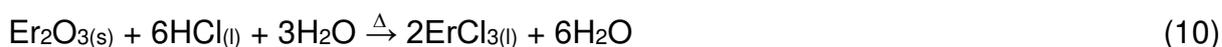
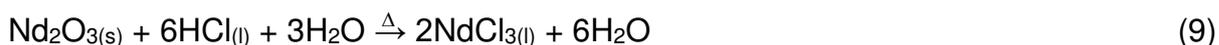
Partindo de cálculos estequiométricos, pesou-se a massa de EDTA, a qual foi dissolvida em água deionizada perfazendo um volume de 1 L e concentração de 0,01 mol.L⁻¹.

3.2.5 Preparação dos cloretos e dissolução dos óxidos de lantanídeos

A partir dos óxidos de lantanídeos (Nd₂O₃, Er₂O₃ e Ho₂O₃) foram preparados seus respectivos cloretos. De acordo com os cálculos estequiométricos, foi determinada a massa dos óxidos de lantanídeos (0,6730 g de Nd₂O₃; 0,7650 de Er₂O₃ e 0,7557 g de Ho₂O₃), os quais foram dissolvidos em 17,2 mL de ácido clorídrico 0,7 mol.L⁻¹, sob aquecimento de 90°C e agitação constante até o óxido dissolver completamente. Em seguida foram realizadas evaporações subsequentes (recristalização) com água deionizada (30 mL) e etanol absoluto (40 mL) até ser obtida

uma solução etanólica límpida e com pH igual a 5. Por fim, os sais dos lantanídeos na forma de cloretos (NdCl_3 , ErCl_3 e HoCl_3) foram diluídos em etanol para um volume de 75 mL. Essas soluções foram chamadas de “Solução A” (NdA, ErA, HoA).

Neste caso, o íon cloreto substituiu o oxigênio numa reação de permutação (dupla troca), conforme as Equações 9, 10 e 11 para o neodímio, érbio e hólmio, respectivamente.



Foram obtidas, também, soluções contendo os óxidos dos lantanídeos dissolvidos em 10 mL de ácido clorídrico $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$. Para obtenção dessas soluções, não foi aplicado o processo de recristalização com água deionizada e etanol absoluto, apenas dissolveu-se os óxidos de lantanídeos em ácido clorídrico e foi completado para o volume de 75 mL com álcool etílico absoluto. As amostras não foram aquecidas e o pH da solução foi fixado em aproximadamente 1. Essas soluções foram chamadas de “Solução B” (NdB, ErB e HoB).

A concentração do íon de lantanídeo foi determinada por titulação complexométrica com EDTA $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Uma alíquota da solução de lantanídeo foi misturada a uma solução Tampão Buffer pH = 6,0. Como indicador, foi utilizado o alaranjado de xilenol a 1,0% em KCl (Morais *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2012).

3.3 SÍNTESE PELO PROCESSO SOL-GEL

3.3.1 Proporções dos reagentes e soluções

As proporções molares do TEOS : Etanol absoluto : água deionizada : acetato de alumínio : ácido nítrico foram 1 : 2 : 2 : 0,03 : 0,05 em mol, respectivamente. Para todos os monólitos foram utilizadas as mesmas proporções, diferenciando apenas a proporção dos lantanídeos e o tipo da solução do lantanídeo (A ou B).

3.3.2 Obtenção dos monólitos vítreos silicoaluminosos

Para a obtenção dos monólitos vítreos dopados com os íons lantanídeos, foram adicionados em um Erlenmeyer o tetraetilortosilicato (TEOS), etanol absoluto e água deionizada. Em seguida foi inserido o acetato de alumínio, o ácido nítrico (catálise ácida) e a solução do respectivo lantanídeo (NdA, ErA, HoA, NdB, ErB ou HoB). O sistema (Figura 16) foi mantido em chapa aquecedora a 60°C sob agitação por 2 horas. O pH verificado do sistema sol-gel quando foram utilizadas as soluções A foi aproximadamente 4 ($\text{pH}=4\pm 0,5$) e quando foram utilizadas as soluções B foi aproximadamente 1 ($\text{pH}=1\pm 0,5$).



Figura 16 – Sistema de agitação e aquecimento na preparação dos monólitos vítreos silicoaluminosos pelo processo sol-gel. **Fonte:** Própria (2016).

Em seguida, a mistura foi vertida no interior de moldes (recipientes acrílicos com tampas perfuradas), os quais ficaram em repouso para secagem numa estante, em uma sala com temperatura ambiente aproximadamente igual a 25°C. Para cada composição foram preparados monólitos vítreos em triplicatas (Figura 17).



Figura 17 – Recipientes utilizados na obtenção dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com íons lantanídeos. **Fonte:** Própria (2016).

Os percentuais e as quantidades em mol, massa ou volume do TEOS, etanol absoluto, água deionizada, acetato de alumínio e ácido nítrico; na estrutura dos monólitos vítreos silicoaluminosos foram de 60% (1 mol; 11,2 mL), 27% (2 mol; 5,8 mL), 10% (2 mol; 1,8 mL), 1,5% (0,03 mol; 0,24 mg) e 0,9% (0,05 mol; 0,1 mL), respectivamente.

Para os íons de neodímio, érbio e hólmio os percentuais foram de 0,5% (0,01 mol); 1% (0,02 mol); 2% (0,04 mol); 4% (0,08 mol); 5% (0,1 mol) e 10% (0,2 mol).

3.3.3 Tempo de secagem (envelhecimento) dos monólitos vítreos

Para o controle do tempo de secagem dos monólitos vítreos, os moldes (recipiente + líquido com a mistura dos precursores e soluções) foram pesados em uma balança analítica (BELL Engineering – Classe I, com quatro casas decimais), anotada a massa inicial e monitoradas diariamente durante 50 dias. O objetivo dessa fase foi verificar ao longo dos dias o teor de água e solventes evaporados, visando determinar o tempo necessário de secagem dos monólitos vítreos a temperatura ambiente.

3.3.4 Tratamento térmico (densificação)

Após o tempo de secagem, os monólitos vítreos foram removidos do interior dos moldes e submetidos individualmente a tratamento térmico (densificação) a 250°C

por uma hora, em um forno (Linn Elektro Therm) com o objetivo de remover os solventes remanescentes da estrutura dos monólitos provenientes das reações de hidrólise e policondensação. Na Figura 18, verifica-se um gráfico da curva do tratamento térmico (densificação) aplicado nos monólitos vítreos.

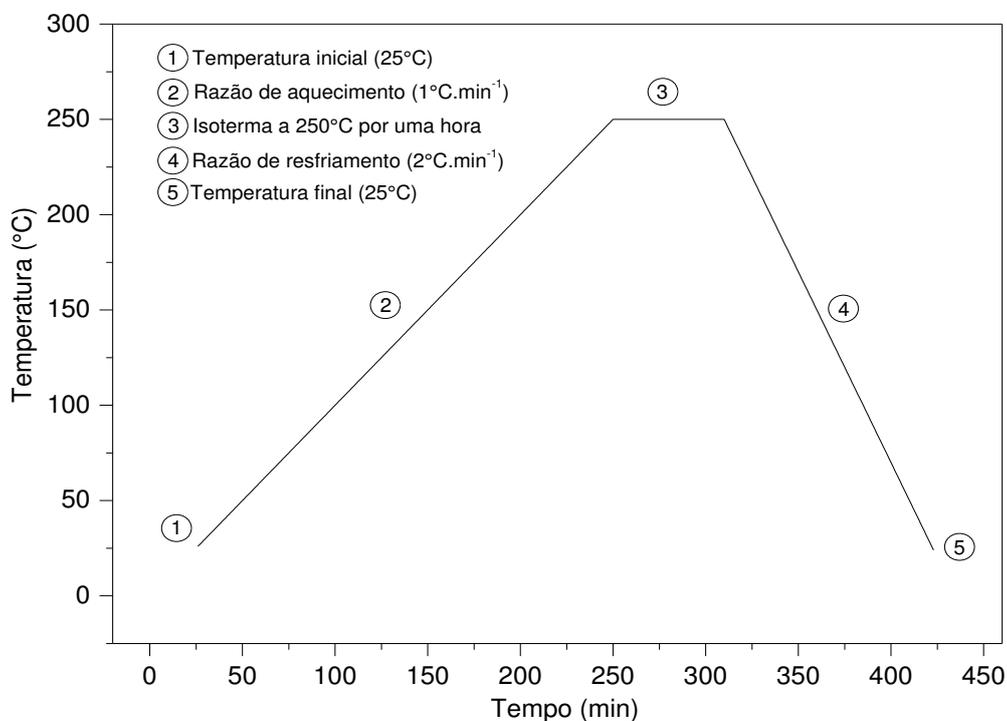


Figura 18 – Curva do Tratamento térmico aplicado nos monólitos vítreos. **Fonte:** Própria (2016).

O tratamento térmico teve início na temperatura de 25°C até 250°C com razão de aquecimento de 1°C.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 60 minutos. O resfriamento ocorreu à razão de 2°C.min⁻¹ até a temperatura de 25°C. Outros tratamentos térmicos foram testados e os resultados não foram satisfatórios, sendo escolhido este tratamento térmico para aplicar a todos os monólitos vítreos obtidos.

3.3.5 Nomenclatura dos monólitos vítreos

Na Tabela 6 são apresentadas as nomenclaturas dos monólitos puros e dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.

Tabela 6 – Nomenclatura dos monólitos vítreos puro e dopados com neodímio, érbio e hólmio.

Nº	Lantanídeo / Sigla	Nomenclatura
Neodímio		
01	0,5%Nd ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de neodímio a partir de NdA, obtido a 25°C
02	1%Nd ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de neodímio a partir de NdA, obtido a 25°C
03	2%Nd ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de neodímio a partir de NdA, obtido a 25°C
04	0,5%Nd ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de neodímio a partir de NdB, obtido a 25°C
05	1%Nd ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de neodímio a partir de NdB, obtido a 25°C
06	2%Nd ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de neodímio a partir de NdB, obtido a 25°C
07	0,5%Nd ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de neodímio a partir de NdA, tratado a 250°C por uma hora
08	1%Nd ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de neodímio a partir de NdA, tratado a 250°C por uma hora
09	2%Nd ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de neodímio a partir de NdA, tratado a 250°C por uma hora
10	0,5%Nd ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de neodímio a partir de NdB, tratado a 250°C por uma hora
11	1%Nd ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de neodímio a partir de NdB, tratado a 250°C por uma hora
12	2%Nd ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de neodímio a partir de NdB, tratado a 250°C por uma hora
13	4%Nd ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 4% de neodímio a partir de NdB, obtido a 25°C
14	5%Nd ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 5% de neodímio a partir de NdB, obtido a 25°C
15	10%Nd ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 10% de neodímio a partir de NdB, obtido a 25°C
16	4%Nd ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 4% de neodímio a partir de NdB, tratado a 250°C por uma hora
17	5%Nd ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 5% de neodímio a partir de NdB, tratado a 250°C por uma hora
18	10%Nd ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 10% de neodímio a partir de NdB, tratado a 250°C por uma hora
Érbio		
19	0,5%Er ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de érbio a partir de ErA, obtido a 25°C
20	1%Er ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de érbio a partir de ErA, obtido a 25°C
21	2%Er ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de érbio a partir de ErA, obtido a 25°C
22	0,5%Er ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de érbio a partir de ErB, obtido a 25°C
23	1%Er ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de érbio a partir de ErB, obtido a 25°C
24	2%Er ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de érbio a partir de ErB, obtido a 25°C
25	0,5%Er ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de érbio a partir de ErA, tratado a 250°C por uma hora
26	1%Er ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de érbio a partir de ErA, tratado a 250°C por uma hora
27	2%Er ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de érbio a partir de ErA, tratado a 250°C por uma hora
28	0,5%Er ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de érbio a partir de ErB, tratado a 250°C por uma hora
29	1%Er ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de érbio a partir de ErB, tratado a 250°C por uma hora
30	2%Er ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de érbio a partir de ErB, tratado a 250°C por uma hora
31	4%Er ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 4% de érbio a partir de ErB, obtido a 25°C
32	5%Er ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 5% de érbio a partir de ErB, obtido a 25°C
33	10%Er ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 10% de érbio a partir de ErB, obtido a 25°C
34	4%Er ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 4% de érbio a partir de ErB, tratado a 250°C por uma hora
35	5%Er ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 5% de érbio a partir de ErB, tratado a 250°C por uma hora
36	10%Er ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 10% de érbio a partir de ErB, tratado a 250°C por uma hora
Hólmio		
37	0,5%Ho ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de hólmio a partir de HoA, obtido a 25°C
38	1%Ho ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de hólmio a partir de HoA, obtido a 25°C
39	2%Ho ³⁺ [A]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de hólmio a partir de HoA, obtido a 25°C
40	0,5%Ho ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de hólmio a partir de HoB, obtido a 25°C
41	1%Ho ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de hólmio a partir de HoB, obtido a 25°C
42	2%Ho ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de hólmio a partir de HoB, obtido a 25°C
43	0,5%Ho ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de hólmio a partir de HoA, tratado a 250°C por uma hora
44	1%Ho ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de hólmio a partir de HoA, tratado a 250°C por uma hora
45	2%Ho ³⁺ [A]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de hólmio a partir de HoA, tratado a 250°C por uma hora
46	0,5%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 0,5% de hólmio a partir de HoB, tratado a 250°C por uma hora
47	1%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 1% de hólmio a partir de HoB, tratado a 250°C por uma hora
48	2%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 2% de hólmio a partir de HoB, tratado a 250°C por uma hora
49	4%Ho ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 4% de hólmio a partir de HoB, obtido a 25°C
50	5%Ho ³⁺ [B]25	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 5% de hólmio a partir de HoB, obtido a 25°C
51	10%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 10% de hólmio a partir de HoB, obtido a 25°C
52	4%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 4% de hólmio a partir de HoB, tratado a 250°C por uma hora
53	5%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 5% de hólmio a partir de HoB, tratado a 250°C por uma hora
54	10%Ho ³⁺ [B]250	Monólito vítreo silicoaluminoso dopado com 10% de hólmio a partir de HoB, tratado a 250°C por uma hora
Puros		
55	Puro25	Monólito vítreo silicoaluminoso puro, obtido a 25°C
56	Puro250	Monólito vítreo silicoaluminoso puro, tratado a 250°C por uma hora

Fonte: Própria (2016).

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Caracterização térmica

3.4.1.1 Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A Termogravimetria (TG) ou análise termogravimétrica baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou da temperatura. Em outras palavras, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo. Um gráfico da massa ou do percentual da massa em função do tempo ou temperatura é chamado termograma ou curva de decomposição térmica (Mothé e Azevedo, 2009).

Por sua vez, a Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma técnica térmica em que se mede a temperatura entre a amostra e uma substância inerte (referência), quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento. A mudança de temperatura na amostra com relação à referência deve-se a processos físicos e químicos e é detectada por um método diferencial. As mudanças na temperatura da amostra são ocasionadas pelas transições ou reações entálpicas (endotérmica ou exotérmica) devido à mudança de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, sublimação, vaporização, reações de fase, desidratação, redução e outras reações químicas (Mothé e Azevedo, 2009).

As curvas TG e DTA dos monólitos vítreos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, foram obtidas em uma termobalança da TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC/DTA, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL.mim⁻¹, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10 °C.mim⁻¹, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 1000°C. A massa utilizada foi de 5,0±1,0 mg.

Visando obter curvas TG e DTA acima de 1000°C, foi utilizada uma termobalança da SHIMADZU, modelo DTG-60H-Simultaneous DTA-TGA Apparatus, em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 110 mL.mim⁻¹, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10°C.mim⁻¹, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 1450°C. A massa utilizada foi de 3,0±1,0 mg. Foram obtidas curvas TG

e DTA nestas condições dos monólitos vítreos puro e dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.

As análises foram realizadas no Laboratório de Termoanálises da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4.2 Caracterização Estrutural

3.4.2.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura deve satisfazer a Lei de Bragg. A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos da rede cristalina do material que causa difração. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de um banco de dados. Com efeito, a difração de raios-X do pó fornece uma impressão digital da amostra. Essa técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração (Helsen *et al.*, 1998).

Os difratogramas necessários para este trabalho foram obtidos utilizando um difratômetro XRD 6000 da Shimadzu na faixa de $2\theta = 5-60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 0,60 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre (40kV/30mA) como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. Para os ensaios de DRX, as amostras foram maceradas e beneficiadas em peneira ABNT nº 200 (74 μm) e as análises foram realizadas pelo método do pó, prensados em porta amostra de alumínio.

Foram obtidos difratogramas dos monólitos vítreos puro e dopados com 1%, 4% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.

As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4.3 Caracterização Morfológica

3.4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise das características microestruturais de materiais sólidos. O princípio de um MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com a do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe é guiado de modo a varrer determinada área da amostra segundo uma malha retangular, obtendo assim a imagem, resultante da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (Dedavid *et al.*, 2007).

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado um microscópio eletrônico da TESCAN, modelo VEGA 3SBH, com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 20kV. Os monólitos vítreos (pastilhas) foram recobertos com uma camada condutora eletrônica de ouro. As principais ampliações usadas para a análise foram às de 5000x e 10000X.

Foram obtidos micrografias dos monólitos vítreos puro e dopados com 1%, 4% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia na Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica (UAEM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4.4 Caracterização Mecânica

3.4.4.1 Microdureza Vickers (HV)

O ensaio de microdureza Vickers, também conhecido como teste de dureza de pirâmide de diamante, utiliza um penetrador padronizado de pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo de 136° entre faces opostas. O resultado desse ensaio está diretamente relacionado com a resistência à deformação, densificação e fratura do material. O ensaio se baseia na relação entre a força aplicada no indentador e a

área da marca deixada pelo mesmo. A imagem formada é um losango regular e a dimensão da dureza Vickers é expressa em HV ou em Kgf.mm^{-2} ou N.mm^{-2} (Latella *et al.*, 2012).

As medidas de microdurezas Vickers foram realizadas por endentações nos monólitos vítreos com superfícies lixadas com lixa de 400 e não polidas. Utilizou-se um microdurômetro modelo HMV G21 da SHIMADZU. Foram aplicadas cargas de 9,81 N (1 kgf) durante 15s (ASTM, C1327-03). Realizou-se cinco medidas para cada monólito. Foram obtidas medidas dos monólitos vítreos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4.5 Caracterização Espectroscópica

3.5.5.1 Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é uma importante técnica utilizada para a análise de grupos funcionais em moléculas orgânicas e inorgânicas, pois é capaz de identificar diferentes ligações entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos (Skoog *et al.*, 2006).

Neste trabalho, a caracterização por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em um espectrômetro modelo IR Spectrum 21 da Shimadzu. Para obtenção dos espectros, foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio (KBr), de massa molar igual a 119 g.mol^{-1} , com 1% de amostra, prensadas a vácuo. Os espectros foram obtidos na região de absorção entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

Foram obtidos espectros do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) e dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.

As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

3.4.5.2 Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-VIS)

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica da molécula, neste sentido, a Espectroscopia de Absorção Eletrônica na Região do UV-visível (UV-VIS) tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma, uma vez que a absorção eletrônica se sobrepõe a subníveis rotacionais e vibracionais; assim, um espectro de UV-VIS tem o aspecto de uma banda larga.

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. O baricentro da absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. A intensidade depende, principalmente, da interação entre a energia incidente e o sistema eletrônico e o processo de absorção é iniciado quando a luz atravessa a amostra. A quantidade de luz absorvida é a diferença entre a intensidade da radiação incidente e a radiação transmitida. A expressão mais apropriada para a intensidade da luz é obtida através da lei de Lambert-Beer, a qual afirma que a fração de luz absorvida por cada camada da amostra é a mesma, ou seja, estabelece que a absorvância é diretamente proporcional ao caminho que a luz percorre na amostra, à concentração e à absorvidade (Skoog *et al.*, 2006).

Foram obtidos espectros dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio. Todos os monólitos foram fixados aproximadamente no mesmo tamanho, com diâmetro médio de 16,6 mm (desvio padrão = 0,71 mm) e espessura média de 2,75 mm (desvio padrão = 0,43 mm). Os mesmos foram colocados em um porta amostra apropriado para análise. Os ensaios foram realizados no equipamento UV mini 1240, Shimadzu, com varredura entre 190 e 700 nm.

Foram realizadas também as medidas de absorção eletrônica na região do UV-visível das soluções A e B de neodímio, érbio e hólmio. As medidas foram

realizadas sem diluição e o solvente utilizado como referência foi o álcool etílico absoluto (99,5%).

Em paralelo a análise de UV-VIS, utilizou-se uma câmara de madeira com uma lâmpada germicida (UV, tipo FL T8 de 15 W) com o objetivo de verificar a cor complementar dos monólitos vítreos dopados com íons lantanídeos.

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos (LASMAV) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.4.5.3 Espectroscopia de Luminescência (EL)

Sabe-se que a espectroscopia de emissão atômica utiliza a medição quantitativa da emissão óptica de átomos excitados para determinar a concentração das substâncias. O analito na solução são aspirados na região de excitação onde são dissolvidos, vaporizados e atomizados por uma chama, descarga ou plasma. Estas fontes de atomização a altas temperaturas fornecem energia suficiente para promover os átomos a altos níveis de energia, voltando a níveis mais baixos emitindo luz (Skoog *et al.*, 2006).

Dessa forma, foram obtidos espectros de excitação e emissão dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio. Todos os monólitos foram fixados aproximadamente no mesmo tamanho, com diâmetro médio de 16,1 mm (desvio padrão = 0,85 mm) e espessura média de 2,61 mm (desvio padrão = 0,42 mm). Os mesmos foram colocados em um porta amostra apropriado para análise.

O estudo de luminescência foi realizado no espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog-3, com monocromadores duplos de excitação e de emissão, com uma lâmpada de xenônio livre de ozônio de 450 W como fonte de radiação. As medidas de emissão na região do infravermelho foram realizadas com a fonte de excitação em 574 nm (neodímio), 376 nm (érbio) e 450 nm (hólmio). A varredura da excitação foi entre 300 e 600 nm e da emissão entre 900 e 1600 nm.

As análises foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental (DQF), da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados do tempo de secagem e as caracterizações térmica, estrutural, morfológica, mecânica e espectrométrica, dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.

4.1 TEMPO DE SECAGEM DOS MONÓLITOS VÍTREOS

As Figuras de 19 a 21 apresentam as curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, utilizando as soluções A e B do íon lantanídeo.

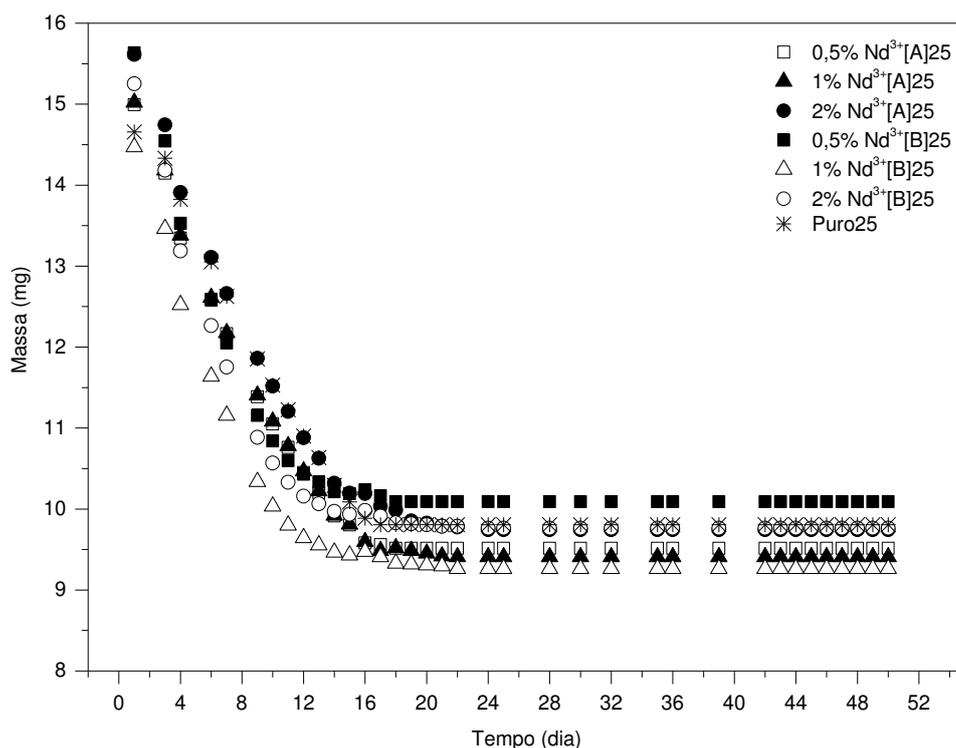


Figura 19 – Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio. **Fonte:** Própria (2016).

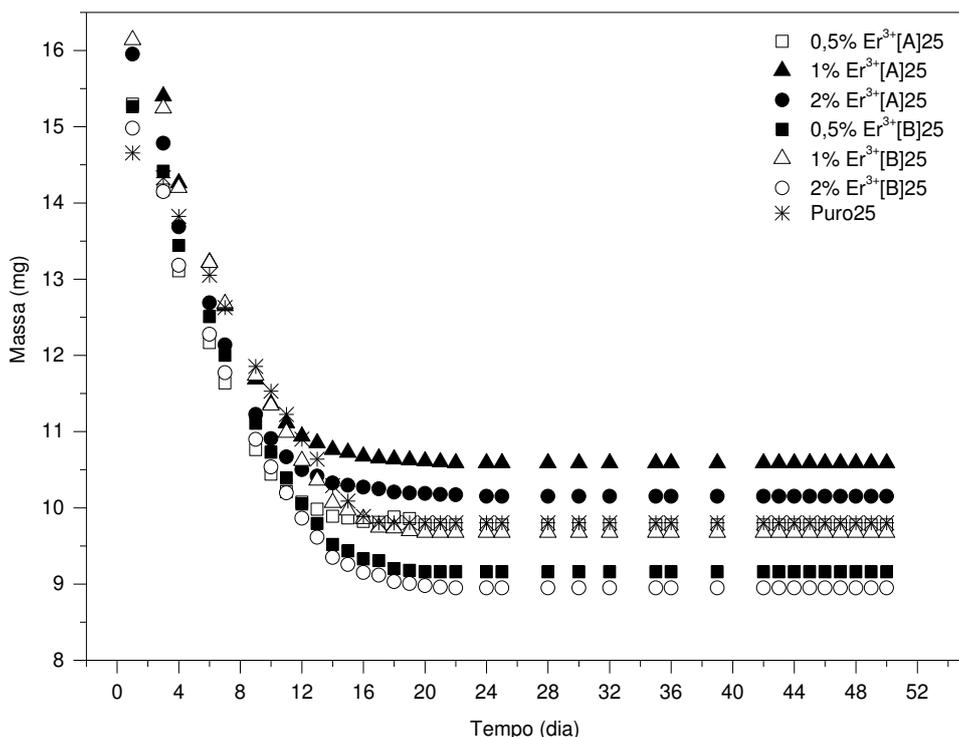


Figura 20 – Curvas de secagem dos monólitos vitreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio. **Fonte:** Própria (2016).

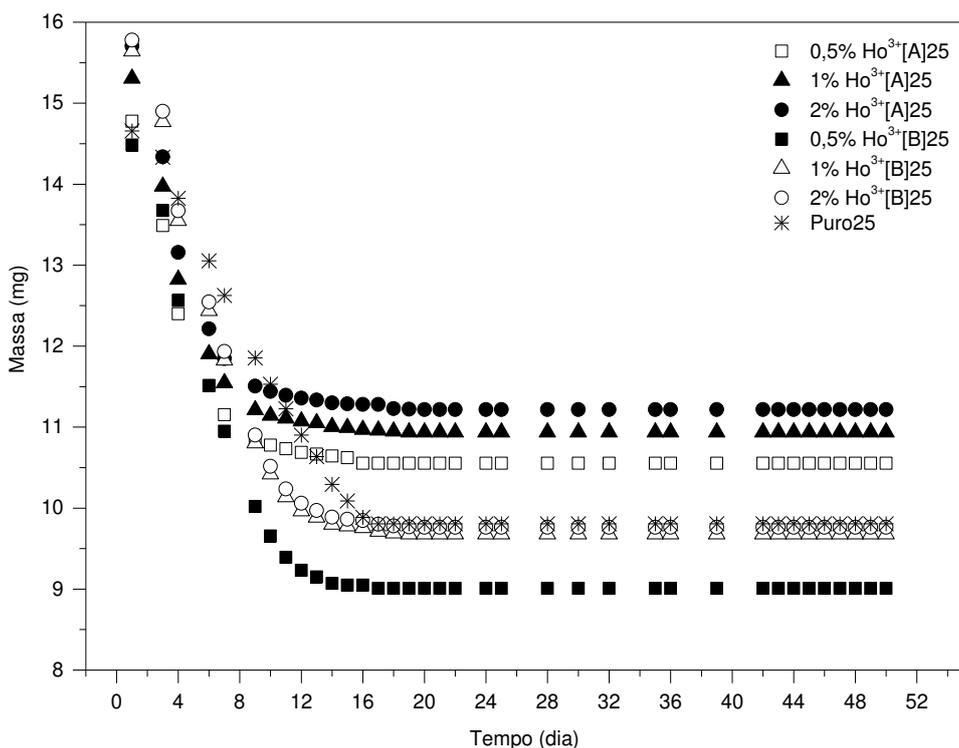


Figura 21 – Curvas de secagem dos monólitos vitreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

Verifica-se nas Figuras de 19 a 21 que os tempos de secagem dos monólitos vitreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio foram de 18, 22 e 24 dias, com percentuais de remoção de 36,6%, 37,4% e 37,6% quando utilizou-se a solução A de

neodímio (NdA) e 35,4%, 36,0% e 36,0% quando utilizou-se a solução B de neodímio (NdB), respectivamente.

Para os monólitos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio, os tempos de secagem foram de 20, 22 e 24 dias, com percentuais de remoção de 36,1%, 36,3% e 36,4% quando utilizou-se a solução A de érbio (ErA) e 40,0%, 40,0% e 40,3% quando utilizou-se a solução B de érbio (ErB).

Para os monólitos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio, os tempos de secagem foram de 17, 19 e 20 dias, com percentuais de remoção de 28,6%, 28,5% e 28,6% quando utilizou-se a solução A de hólmio (HoA) e 37,8%, 38,1% e 38,1% quando utilizou-se a solução B de hólmio (ErB).

O percentual de remoção para o monólito vítreo puro foi semelhante àqueles dopados com 0,5% do lantanídeo. Em 17 dias o monólito vítreo puro apresentou percentual de remoção de 33,1%.

As Figuras de 22 a 24 apresentam as curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, utilizando a solução B do íon lantanídeo.

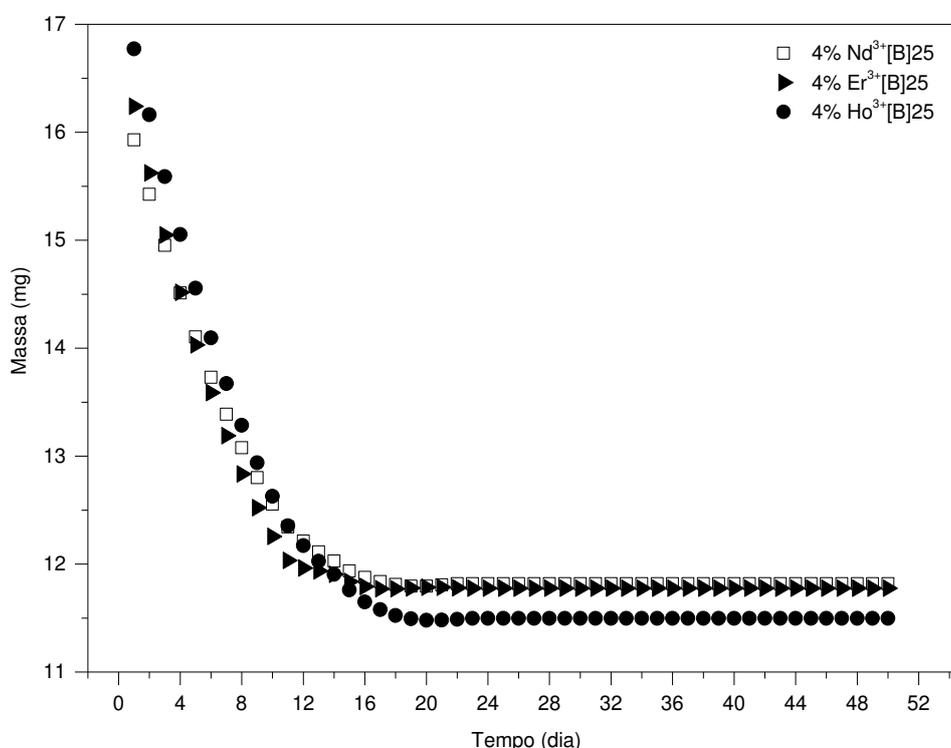


Figura 22 – Curvas de secagem dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

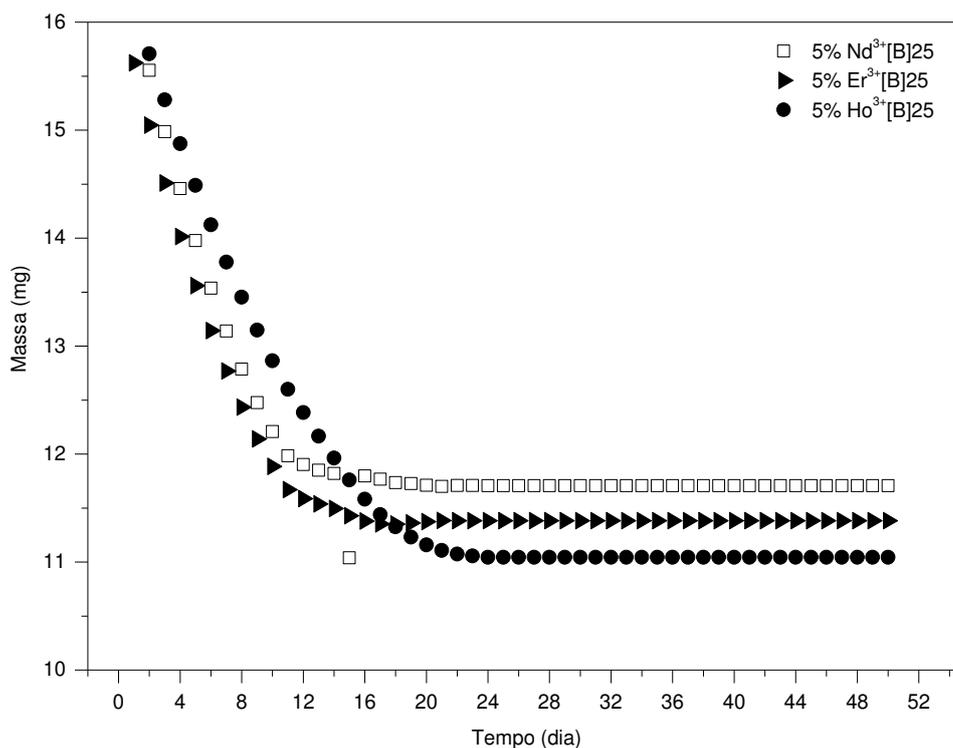


Figura 23 – Curvas de secagem dos monólitos vitreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

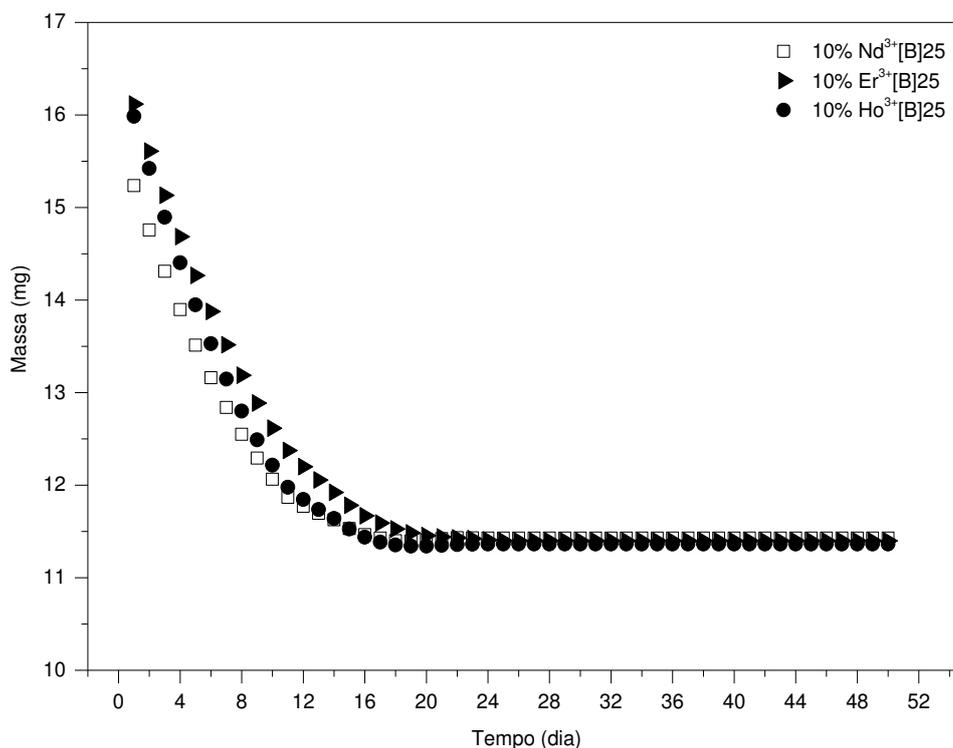


Figura 24 – Curvas de secagem dos monólitos vitreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

Verifica-se nas Figuras de 22 a 24 que o tempo de secagem foi de 23 dias para os monólitos vitreos dopados com neodímio, érbio e hólmio com 4% do lantanídeo, com percentuais de remoção de 25,8%, 27,5% e 31,4%, respectivamente.

Por sua vez, o tempo de secagem para os monólitos vítreos dopados com neodímio, érbio e hólmio com 5% do lantanídeo foi de 24 dias, com percentuais de remoção de 27,6%, 27,1% e 31,6%, respectivamente. E por fim, o tempo de secagem para os monólitos vítreos dopados com neodímio, érbio e hólmio com 10% do lantanídeo foi de 25 dias, com percentuais de remoção de 25,0%, 29,3% e 28,9%, respectivamente.

Na Tabela 7 são apresentados os valores do tempo de secagem e percentuais de remoções de solventes dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.

Tabela 7 – Valores do tempo de secagem e percentuais de remoções de solventes dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.

Amostra	Tempo de secagem (dia)	Remoção (%)	Amostra	Tempo de secagem (dia)	Remoção (%)
0,5%Nd³⁺[A]25	18	36,6	2%Ho³⁺[A]25	20	28,6
0,5%Er³⁺[A]25	20	36,1	2%Nd³⁺[B]25	24	36,0
0,5%Ho³⁺[A]25	17	28,6	2%Er³⁺[B]25	24	40,3
0,5%Nd³⁺[B]25	18	35,4	2%Ho³⁺[B]25	20	38,1
0,5%Er³⁺[B]25	20	40,0	4%Nd³⁺[B]25	23	25,8
0,5%Ho³⁺[B]25	17	37,8	4%Er³⁺[B]25	23	27,5
1%Nd³⁺[A]25	22	37,4	4%Ho³⁺[B]25	23	31,4
1%Er³⁺[A]25	22	36,3	5%Nd³⁺[B]25	24	27,6
1%Ho³⁺[A]25	19	28,5	5%Er³⁺[B]25	24	27,1
1%Nd³⁺[B]25	22	36,0	5%Ho³⁺[B]25	24	31,6
1%Er³⁺[B]25	22	40,0	10%Nd³⁺[B]25	25	25,0
1%Ho³⁺[B]25	19	38,1	10%Er³⁺[B]25	25	29,3
2%Nd³⁺[A]25	24	37,6	10%Ho³⁺[B]25	25	28,9
2%Er³⁺[A]25	24	36,4	Puro25	17	33,1

Fonte: Própria (2016).

Verifica-se que o menor tempo de secagem foi de 17 dias para os monólitos vítreos 0,5%Ho³⁺[A]25, 0,5%Ho³⁺[B]25 e o Puro25, com percentuais de remoção de 28,6%, 37,8% e 33,1%, respectivamente. Por sua vez, o maior tempo de secagem foi

de 25 dias para os monólitos 10%Nd³⁺[B]25, 10%Er³⁺[B]25 e 10%Ho³⁺[B]25, com percentuais de remoção de 25,0%, 29,3% e 28,9%, respectivamente.

É importante ressaltar que 24 horas após o processo de secagem as amostras começaram a apresentar uma estrutura rígida, exceto os monólitos com percentuais de 0,5% do lantanídeo e o puro, que antes de 24 horas deixaram de ser líquidos viscosos e passaram a apresentar rigidez. Ressalta-se ainda que a secagem pode ser influenciada pelas condições de preparação e estocagem, como exemplo, quando se utiliza autoclave para realizar secagem supercrítica ou hipercrítica, a qual diminui o tempo necessário de secagem do material (Brinker e Scherer, 1990).

Vale salientar que durante a formação e o envelhecimento dos géis, estão envolvidas reações de hidrólise e de policondensação, que leva à quebra das cadeias e diminuição do seu tamanho médio. Amostras envelhecidas em ambientes com alta umidade relativa tendem a absorver água, e isso contribui para que as reações ocorram de forma pronunciada, tornando-se líquidos viscosos. Por outro lado, as amostras expostas a umidades relativas da ordem de 20% tornam-se sólidos quebradiços em que as cadeias maiores tendem a se manter estáveis (Brinker e Scherer, 1990; Galembeck, 2003).

A umidade relativa do ar é a relação entre a quantidade de água existente no ar (umidade absoluta) e a quantidade máxima que poderia haver na mesma temperatura (ponto de saturação). Sabe-se que a umidade relativa pode variar de 0% (ausência de vapor de água no ar) a 100% (quantidade máxima de vapor de água que o ar pode dissolver, indicando que o ar está saturado).

Conforme o The Weather Channel (2016), site que disponibiliza a temperatura e a umidade relativa do ar, em Campina Grande/PB, durante o período de monitoramento do tempo de secagem, a temperatura média foi de 25°C e a umidade relativa do ar média de 75%. O monitoramento dos monólitos vítreos foram durante os meses de abril, maio e dezembro de 2015 e janeiro de 2016.

Na Figura 25 são apresentadas as imagens dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após o período de secagem entre 17 e 24 dias a 25°C e após o tratamento térmico a 250°C por uma hora.

AMOSTRA	25°C	250°C
1%Nd ³⁺ [B]	 1%Nd ³⁺ [B]25	 1%Nd ³⁺ [B]250
1%Er ³⁺ [B]	 1%Er ³⁺ [B]25	 1%Er ³⁺ [B]250
1%Ho ³⁺ [B]	 1%Ho ³⁺ [B]25	 1%Ho ³⁺ [B]250
Puro	 Puro25	 Puro250

Figura 25 – Monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.
Fonte: Própria (2016).

É importante ressaltar que independente do percentual do íon lantanídeo (entre 0,5 e 10%) e da solução (A ou B), as formas, cores e transparências dos monólitos foram as mesmas para o mesmo lantanídeo, variando somente a intensidade das cores com o aumento do percentual de dopagem e quando tratados termicamente a 250°C por uma hora.

Para os monólitos vítreos tratados termicamente a temperatura a 250°C por uma hora, foram verificados trincamentos em algumas peças, obtendo eventualmente peças inteiras (na mesma forma inicial) e trincadas (rachadas em duas partes). As

peças obtidas após o tempo de secagem (25°C) não apresentaram rachaduras. Isto foi verificado nas duas etapas do trabalho.

Vale salientar que as rachaduras dos monólitos podem ser solucionadas revendo as condições de secagem, temperatura de densificação e razões de aquecimento e resfriamento do tratamento térmico (Brinker e Scherer, 1990). É importante lembrar que a condição de densificação escolhida foi a melhor entre as condições testadas. Tratamento térmico acima a 250°C com razão de aquecimento de 1°C.min⁻¹ e tratamento térmico a 250°C com razão de aquecimento menor que 1°C.min⁻¹ causou mudança na coloração dos monólitos (ficaram amarelados) e ocorreram maiores rachaduras nas peças. A isoterma de 60 minutos foi fixada para todos os tratamentos testados.

4.2 TERMOGRAVIMETRIA E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (TG/DTG)

As Figuras de 26 a 29 apresentam as curvas termogravimétricas (TG) dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, utilizando as soluções A e B, obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora. As curvas foram obtidas sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre 25 e 1000°C, em atmosfera de nitrogênio.

As Figuras 26(b), 27(b), 28(b) e 29(b) apresentam as curvas termogravimétrica e termogravimetria Derivada (TG/DTG) para as amostras 2%Nd³⁺[A]25; 2%Er³⁺[B]25; 2%Nd³⁺[A]250 e 2%Er³⁺[B]250, respectivamente, as quais reproduzem os perfis de perdas de massa (%) e derivadas da massa (%/°C) para todas as curvas apresentadas.

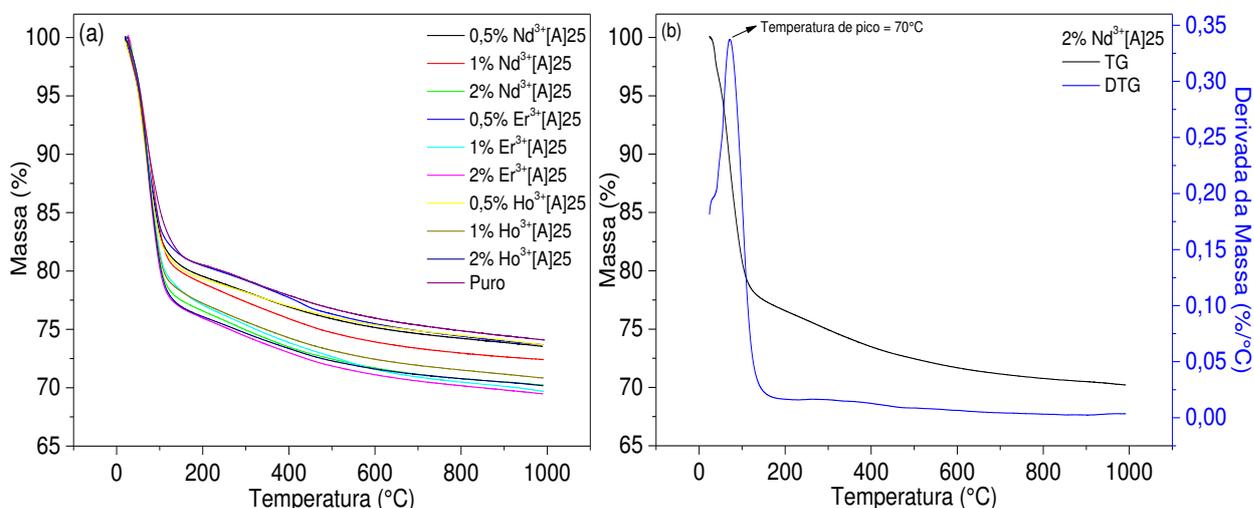


Figura 26 – (a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução A e obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Nd³⁺[A]25. **Fonte:** Própria (2016).

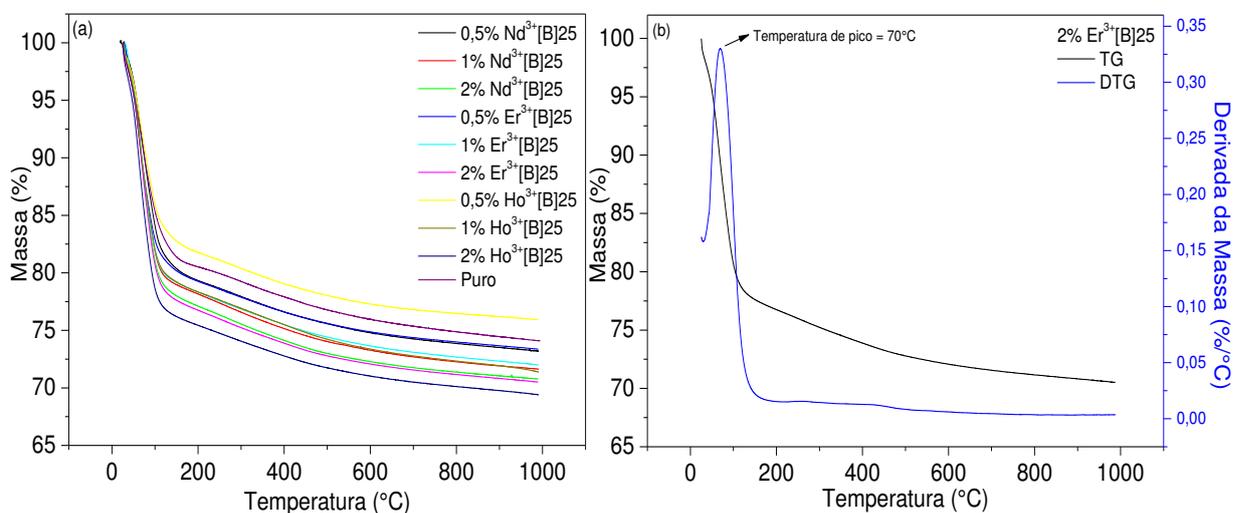


Figura 27 – (a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução B e obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Er³⁺[B]25. **Fonte:** Própria (2016).

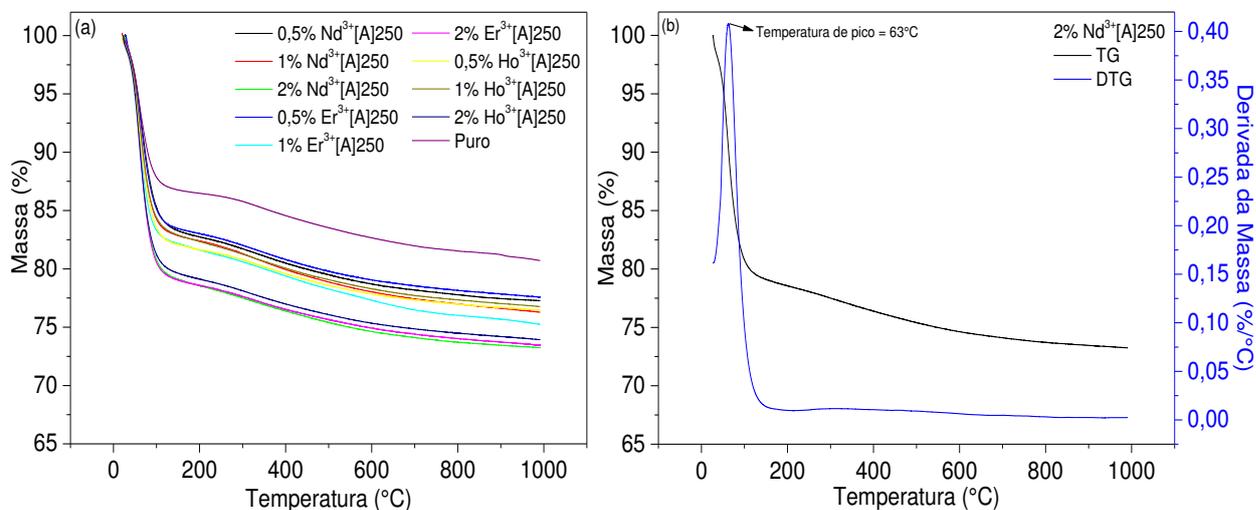


Figura 28 – (a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução A e tratadas termicamente a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Nd³⁺[A]250. **Fonte:** Própria (2016).

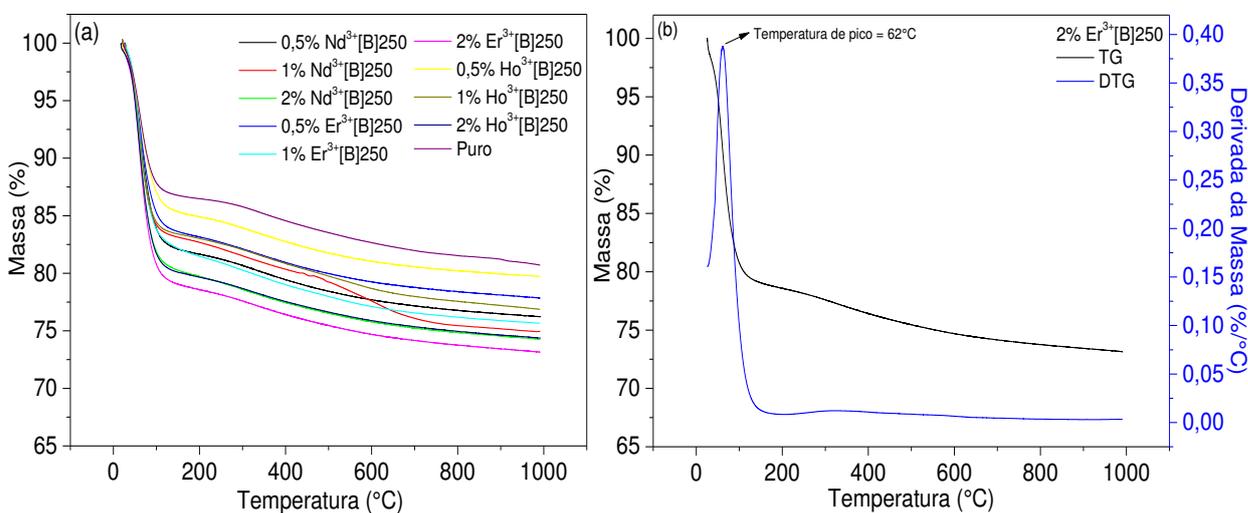


Figura 29 – (a) Curvas TG dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio (a partir da solução B e tratadas termicamente a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio; (b) Curvas TG/DTG da amostra 2%Er³⁺[B]250. **Fonte:** Própria (2016).

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%;

1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio. As curvas foram analisadas pelo software TA Universal Analysis.

Tabela 8 – Resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura (°C)	Massa		Massa total (%)
			(mg)	(%)	
0,5%Nd³⁺[A]25	1 ^a	26 – 197	1,16	20,4	26,5
	2 ^a	197 – 990	0,35	6,1	
1%Nd³⁺[A]25	1 ^a	25 – 195	1,39	21,0	27,6
	2 ^a	195 – 991	0,44	6,6	
2%Nd³⁺[A]25	1 ^a	25 – 173	1,30	23,0	29,8
	2 ^a	173 – 992	0,38	6,8	
0,5%Er³⁺[A]25	1 ^a	25 – 194	1,10	19,4	26,2
	2 ^a	194 – 991	0,39	6,8	
1%Er³⁺[A]25	1 ^a	25 – 200	1,22	22,9	30,3
	2 ^a	200 – 991	0,40	7,4	
2%Er³⁺[A]25	1 ^a	27 – 199	1,42	24,1	30,6
	2 ^a	199 – 989	0,38	6,5	
0,5%Ho³⁺[A]25	1 ^a	25 – 198	1,16	20,6	26,3
	2 ^a	198 – 990	0,32	5,7	
1%Ho³⁺[A]25	1 ^a	25 – 202	1,24	22,8	29,1
	2 ^a	202 – 991	0,35	6,4	
2%Ho³⁺[A]25	1 ^a	25 – 197	1,33	23,9	29,8
	2 ^a	197 – 990	0,33	5,9	
0,5%Nd³⁺[B]25	1 ^a	25 – 198	1,19	20,7	26,8
	2 ^a	198 – 989	0,35	6,1	
1%Nd³⁺[B]25	1 ^a	27 – 194	1,32	21,7	28,3
	2 ^a	194 – 991	0,40	6,6	
2%Nd³⁺[B]25	1 ^a	26 – 199	1,28	22,9	29,2
	2 ^a	199 – 990	0,35	6,3	
0,5%Er³⁺[B]25	1 ^a	28 – 200	1,15	20,7	26,6
	2 ^a	200 – 990	0,33	5,9	
1%Er³⁺[B]25	1 ^a	29 – 195	1,17	21,6	28,0
	2 ^a	195 – 991	0,35	6,4	
2%Er³⁺[B]25	1 ^a	25 – 194	1,31	25,2	31,5
	2 ^a	194 – 990	0,36	6,3	
0,5%Ho³⁺[B]25	1 ^a	25 – 208	1,02	18,4	24,0
	2 ^a	208 – 989	0,32	5,7	
1%Ho³⁺[B]25	1 ^a	26 – 201	1,21	21,7	28,6
	2 ^a	201 – 991	0,39	7,0	
2%Ho³⁺[B]25	1 ^a	25 – 191	1,41	24,4	30,6
	2 ^a	191 – 989	0,36	6,2	
Puro25	1 ^a	25 – 168	0,99	19,1	25,9
	2 ^a	168 – 993	0,35	6,8	

Fonte: Própria (2016).

Tabela 9 – Resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após tratamento térmico a 250°C por uma hora.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura	Massa		Massa total
		(°C)	(mg)	(%)	(%)
0,5%Nd³⁺[A]250	1 ^a	26 – 152	0,95	16,7	22,7
	2 ^a	152 – 992	0,34	6,0	
1%Nd³⁺[A]250	1 ^a	25 – 152	0,93	17,2	23,8
	2 ^a	152 – 991	0,35	6,6	
2%Nd³⁺[A]250	1 ^a	27 – 149	1,17	20,8	26,8
	2 ^a	149 – 992	0,33	5,9	
0,5%Er³⁺[A]250	1 ^a	27 – 163	0,94	16,7	22,4
	2 ^a	163 – 991	0,32	5,8	
1%Er³⁺[A]250	1 ^a	25 – 144	0,96	17,7	24,7
	2 ^a	144 – 990	0,38	7,0	
2%Er³⁺[A]250	1 ^a	25 – 162	1,22	20,9	26,4
	2 ^a	162 – 992	0,32	5,5	
0,5%Ho³⁺[A]250	1 ^a	25 – 153	0,99	17,8	23,4
	2 ^a	153 – 992	0,31	5,6	
1%Ho³⁺[A]250	1 ^a	25 – 158	0,94	17,0	23,1
	2 ^a	158 – 990	0,33	6,0	
2%Ho³⁺[A]250	1 ^a	25 – 159	1,16	20,5	26,1
	2 ^a	159 – 991	0,32	5,6	
0,5%Nd³⁺[B]250	1 ^a	25 – 161	1,01	17,8	23,5
	2 ^a	16 – 992	0,33	5,8	
1%Nd³⁺[B]250	1 ^a	25 – 153	0,95	16,9	25,0
	2 ^a	153 – 992	0,46	8,1	
2%Nd³⁺[B]250	1 ^a	27 – 153	1,11	19,8	25,7
	2 ^a	153 – 992	0,33	6,0	
0,5%Er³⁺[B]250	1 ^a	25 – 155	0,95	16,4	22,1
	2 ^a	155 – 991	0,33	5,7	
1%Er³⁺[B]250	1 ^a	25 – 155	0,98	17,9	24,3
	2 ^a	155 – 991	0,35	6,4	
2%Er³⁺[B]250	1 ^a	25 – 153	1,21	21,0	26,8
	2 ^a	153 – 992	0,34	5,9	
0,5%Ho³⁺[B]250	1 ^a	25 – 158	0,82	14,8	20,3
	2 ^a	158 – 993	0,30	5,5	
1%Ho³⁺[B]250	1 ^a	25 – 151	0,93	16,6	23,2
	2 ^a	151 – 991	0,37	6,6	
2%Ho³⁺[B]250	1 ^a	25 – 153	1,15	19,7	25,4
	2 ^a	153 – 992	0,33	5,7	
Puro250	1 ^a	25 – 144	0,72	13,0	19,1
	2 ^a	144 – 990	0,34	6,1	

Fonte: Própria (2016).

Verifica-se nas curvas TG/DTG, nas Figuras 26 e 27, que ocorreram duas etapas de decomposição térmica para todos os monólitos obtidos após secagem a 25°C.

Nas curvas das amostras 0,5%Nd³⁺[A]25, 1%Nd³⁺[A]25 e 2%Nd³⁺[A]25, pode-se verificar que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 197°C e segunda etapa de decomposição entre 173 e 992°C, com percentuais de remoção total de 26,5%, 27,6% e 29,8%, respectivamente. Nas curvas das amostras amostras 0,5%Nd³⁺[B]25; 1%Nd³⁺[B]25 e 2%Nd³⁺[B]25, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 199°C e segunda etapa de decomposição entre 194 e 991°C, com percentuais de remoção total de de 26,8%, 28,3% e 29,2%, respectivamente.

Nas curvas das amostras 0,5%Er³⁺[A]25; 1%Er³⁺[A]25 e 2%Er³⁺[A]25, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 200°C e segunda etapa de decomposição entre 194 e 991°C, com percentuais de remoção total de 26,2%, 30,3% e 30,6%, respectivamente. Já para as amostras 0,5%Er³⁺[B]25; 1%Er³⁺[B]25 e 2%Er³⁺[B]25, a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 200°C e segunda etapa de decomposição entre 194 e 991°C, com percentuais de remoção total de de 26,6%; 28,0% e 31,5%, respectivamente.

Por sua vez, nas curvas das amostras 0,5%Ho³⁺[A]25, 1%Ho³⁺[A]25 e 2%Ho³⁺[A]25, pode-se verificar que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 202°C e segunda etapa de decomposição entre 197 e 991°C, com percentuais de remoção total de 26,3%, 29,1% e 29,8%, respectivamente. Nas curvas das amostras 0,5%Ho³⁺[B]25, 1%Ho³⁺[B]25 e 2%Ho³⁺[B]25, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 208°C e segunda etapa de decomposição entre 191 e 991°C, com percentuais de remoção total de de 24,0%, 28,6% e 30,6%, respectivamente.

Semelhantemente, conforme Figuras 28 e 29, pelas curvas TG/DTG, observa-se duas etapas de decomposição térmica para todos os monólitos vítreos obtidos após o tratamento térmico de 250°C por uma hora.

Para as amostras 0,5%Nd³⁺[A]250, 1%Nd³⁺[A]250 e 2%Nd³⁺[A]250, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 152°C e segunda etapa de decomposição entre 149 e 992°C, com percentuais de remoção total de 22,7%, 23,8% e 26,8%, respectivamente. Já para as amostras 0,5%Nd³⁺[B]250, 1%Nd³⁺[B]250 e 2%Nd³⁺[B]250, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 161°C e segunda etapa de decomposição entre 153 e 992°C, com percentuais de remoção total de 23,5%, 25,0% e 25,7%, respectivamente.

Nas curvas das amostras 0,5%Er³⁺[A]250, 1%Er³⁺[A]250 e 2%Er³⁺[A]250, observa-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 163°C e segunda etapa de decomposição entre 144 e 992°C, com percentuais de remoção total de 22,4%, 24,7% e 26,4%, respectivamente. Já nas amostras 0,5%Er³⁺[B]250, 1%Er³⁺[B]250 e 2%Er³⁺[B]250, a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 155°C e segunda etapa de decomposição entre 153 e 992°C, com percentuais de remoção total de de 22,1%, 24,3% e 26,8%, respectivamente.

Por sua vez, para as amostras 0,5%Ho³⁺[A]250, 1%Ho³⁺[A]250 e 2%Ho³⁺[A]250, observa-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 159°C e segunda etapa de decomposição entre 153 e 992°C, com percentuais de remoção total de 23,4%, 23,1% e 26,1%, respectivamente. As curvas das amostras 0,5%Ho³⁺[B]250, 1%Ho³⁺[B]250 e 2%Ho³⁺[B]250, indicam que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 158°C e segunda etapa de decomposição entre 151 e 993°C, com percentuais de remoção total de de 20,3%, 23,2% e 25,4%, respectivamente.

Para o monólito puro (Puro25), também ocorreram duas etapas de decomposição térmica. A primeira etapa foi entre 25 e 168°C e segunda etapa de decomposição foi entre 168 e 993°C, com percentual de remoção total de 25,9%. Para o monólito puro obtido após o tratamento térmico (Puro250), também ocorreram duas etapas de decomposição térmica. A primeira etapa foi entre 25 e 144°C e segunda etapa entre 144 e 990°C com percentual de remoção total de 19,1%.

As Figuras de 30 a 35 apresentam as curvas termogravimétricas (TG) e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, utilizando solução B do íon lantanídeo, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora. As curvas da Termogravimetria Derivada (DTG) são das amostras 4%Er³⁺[B]25, 5%Nd³⁺[B]25 e 10%Ho³⁺[B]25, que reproduzem os perfis de perdas de massa (%) e derivadas da massa (%/°C) para as outras curvas. As curvas foram obtidas sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre 25 e 1450°C, em atmosfera de nitrogênio.

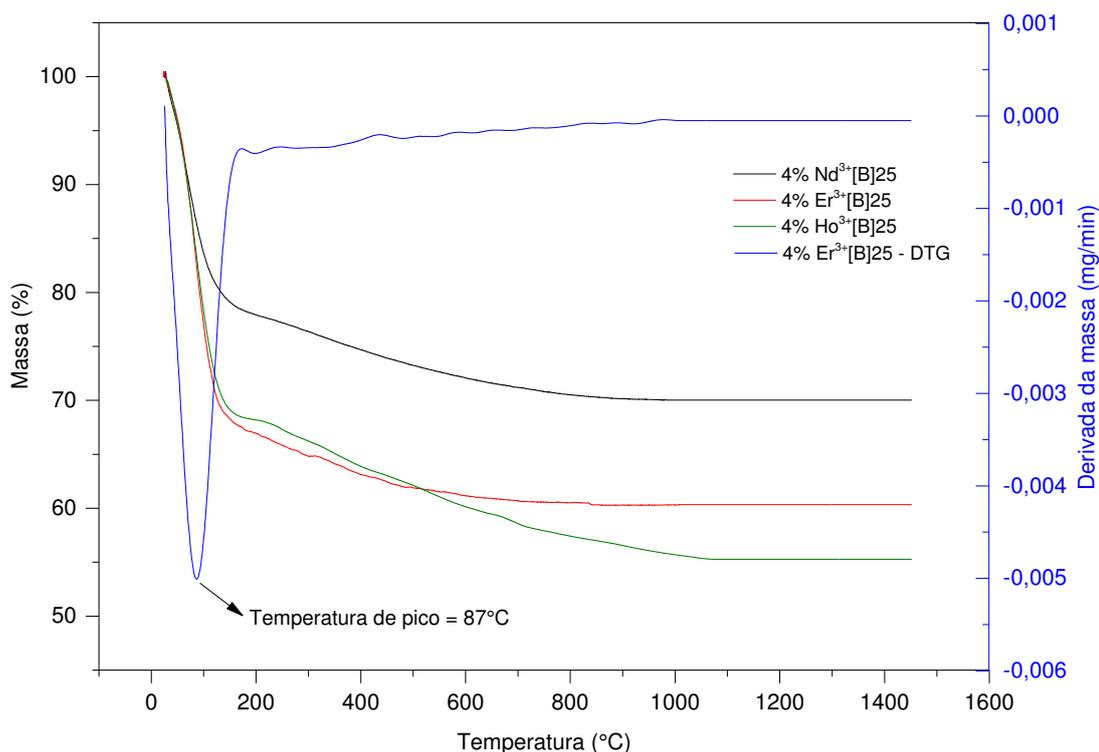


Figura 30 – Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

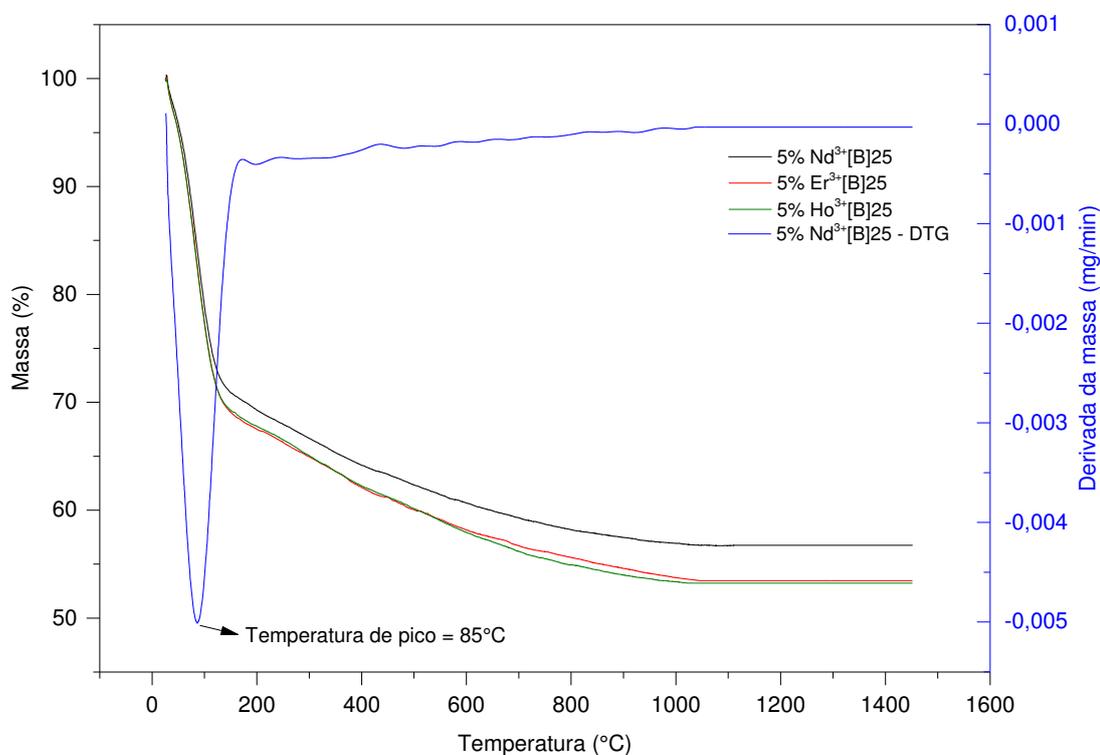


Figura 31 – Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

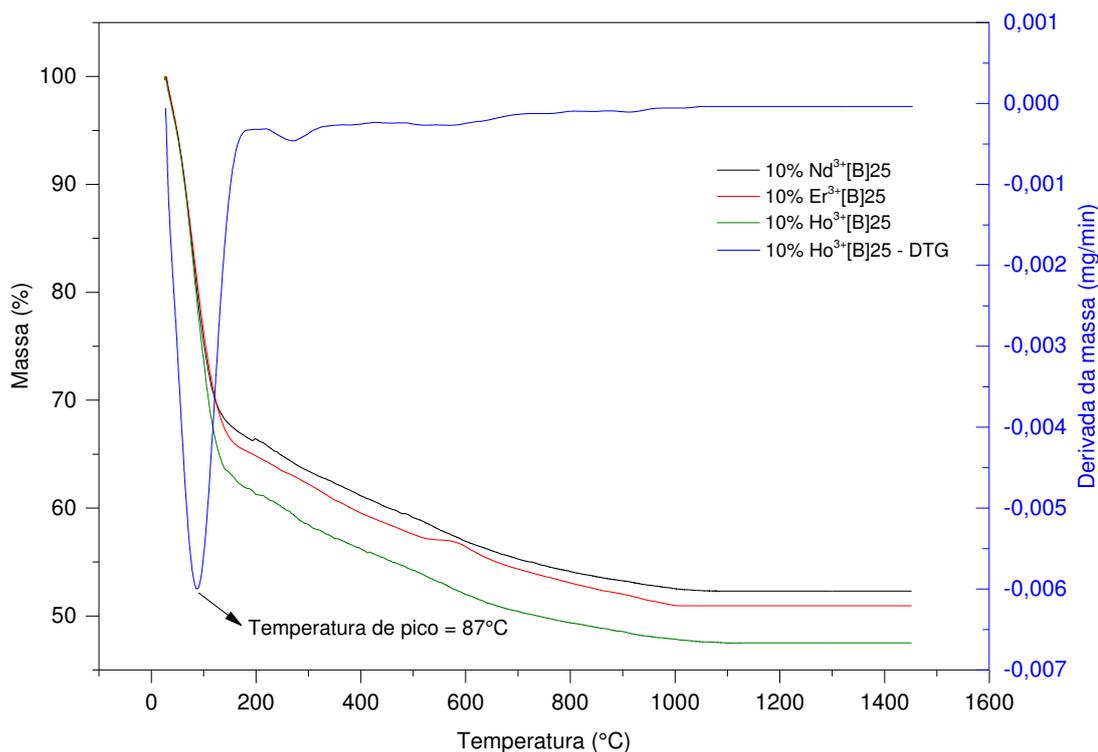


Figura 32 – Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

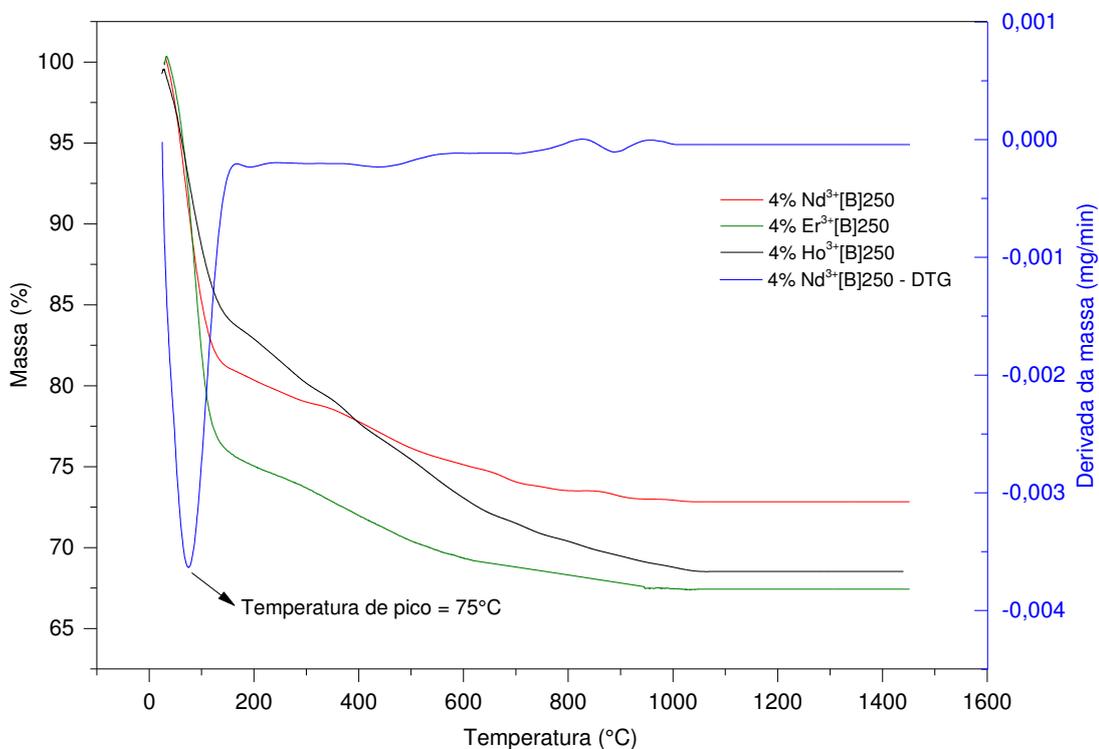


Figura 33 – Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após tratamento térmico a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

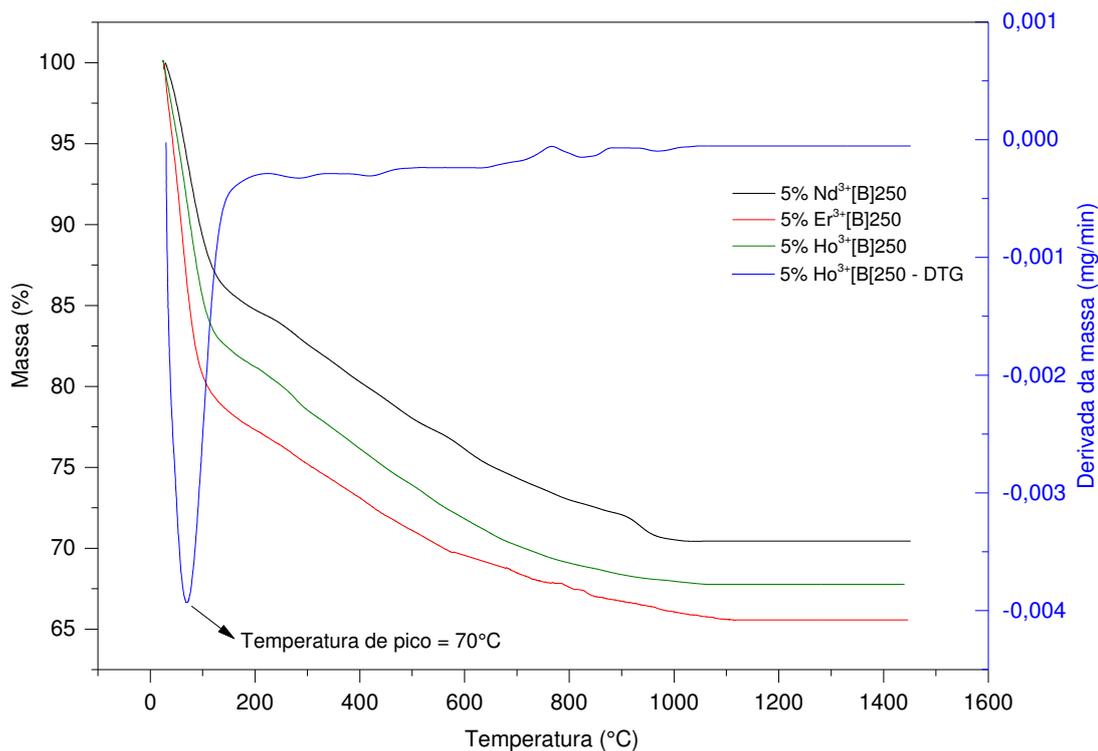


Figura 34 – Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após tratamento térmico a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

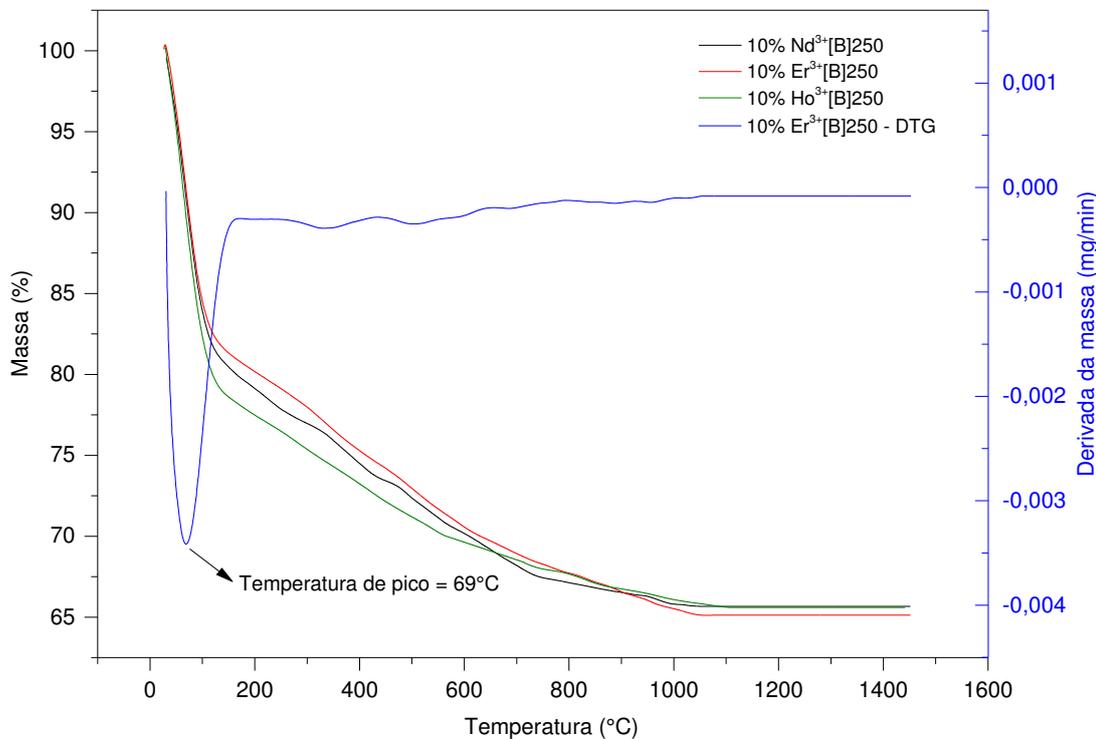


Figura 35 – Curvas TG/DTG dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidas após tratamento térmico a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

Na Tabela 10 são apresentados resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora. As curvas foram analisadas pelo software ta60.

Tabela 10 – Resultados da decomposição termogravimétrica dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora.

Amostra	Etapa	Faixa de temperatura	Massa		Massa total
		(°C)	(mg)	(%)	(%)
4%Nd³⁺[B]25	1 ^a	26 – 196	1,14	30,9	42,2
	2 ^a	196 – 970	0,41	11,3	
4%Er³⁺[B]25	1 ^a	25 – 198	1,25	33,5	40,1
	2 ^a	198 – 1040	0,25	6,56	
4%Ho³⁺[B]25	1 ^a	26 – 193	1,14	31,8	46,6
	2 ^a	193 – 1075	0,53	14,8	
5%Nd³⁺[B]25	1 ^a	27 – 192	1,10	30,4	43,2
	2 ^a	192 – 1113	0,46	12,8	
5%Er³⁺[B]25	1 ^a	27 – 199	1,18	32,4	46,2
	2 ^a	199 – 1003	0,50	13,8	
5%Ho³⁺[B]25	1 ^a	28 – 197	1,38	36,5	49,1
	2 ^a	197 – 1040	0,48	12,6	
10%Nd³⁺[B]25	1 ^a	28 – 192	1,27	33,6	47,6
	2 ^a	192 – 1085	0,53	14,0	
10%Er³⁺[B]25	1 ^a	26 – 197	1,34	35,0	49,0
	2 ^a	197 – 1009	0,54	14,0	
10%Ho³⁺[B]25	1 ^a	26 – 199	1,39	38,7	52,3
	2 ^a	199 – 1040	0,49	13,6	
4%Nd³⁺[B]250	1 ^a	25 – 135	0,72	18,3	27,1
	2 ^a	135 – 1023	0,35	8,82	
4%Er³⁺[B]250	1 ^a	28 – 138	0,62	16,6	31,9
	2 ^a	138 – 1072	0,57	15,3	
4%Ho³⁺[B]250	1 ^a	25 – 137	0,92	23,9	32,3
	2 ^a	137 – 1044	0,32	8,4	
5%Nd³⁺[B]250	1 ^a	25 – 138	0,70	18,8	30,7
	2 ^a	138 – 1016	0,44	11,9	
5%Er³⁺[B]250	1 ^a	26 – 136	0,63	17,1	32,2
	2 ^a	136 – 1066	0,56	15,1	
5%Ho³⁺[B]250	1 ^a	28 – 137	0,82	20,7	33,9
	2 ^a	137 – 1044	0,52	13,2	
10%Nd³⁺[B]250	1 ^a	26 – 135	0,71	19,0	34,4
	2 ^a	135 – 1032	0,58	15,4	
10%Er³⁺[B]250	1 ^a	26 – 135	0,70	18,1	34,8
	2 ^a	135 – 1061	0,65	16,7	
10%Ho³⁺[B]250	1 ^a	25 – 139	0,57	20,6	36,7
	2 ^a	139 – 1075	0,60	16,1	

Fonte: Própria (2016).

Observa-se nas Figuras de 30 a 35, conforme as curvas TG/DTG, duas etapas de decomposição térmica para todos os monólitos.

Nas curvas das amostras 4%Nd³⁺[B]25, 4%Er³⁺[B]25 e 4%Ho³⁺[B]25, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 198°C e segunda etapa de decomposição entre 193 e 1075°C, com percentuais de remoção total de 42,2%, 40,1% e 46,6%, respectivamente. Para as amostras 4%Nd³⁺[B]250, 4%Er³⁺[B]250 e 4%Ho³⁺[B]250, observa-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 138°C e segunda etapa de decomposição entre 135 e 1072°C, com percentuais de remoção total de de 27,1%, 31,9% e 32,3%, respectivamente.

Nas curvas das amostras 5%Nd³⁺[B]25, 5%Er³⁺[B]25 e 5%Ho³⁺[B]25, observa-se que a primeira etapa de decomposição foi entre 27 e 199°C e segunda etapa de decomposição entre 192 e 1113°C, com percentuais de remoção total de 43,2%, 46,2% e 49,1%, respectivamente. Para as amostras 5%Nd³⁺[B]250, 5%Er³⁺[B]250 e 5%Ho³⁺[B]250, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 138°C e segunda etapa de decomposição entre 136 e 1066°C, com percentuais de remoção total de de 30,7%, 32,2% e 33,9%, respectivamente.

Por sua vez, para as curvas das amostras 10%Nd³⁺[B]25; 10%Er³⁺[B]25 e 10%Ho³⁺[B]25, verifica-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 26 e 199°C e segunda etapa de decomposição entre 192 e 1085°C, com percentuais de remoção total de 47,6%, 49,0% e 52,3%, respectivamente. Nas amostras 10%Nd³⁺[B]250, 10%Er³⁺[B]250 e 10%Ho³⁺[B]250, observa-se que a primeira etapa de decomposição ocorreu entre 25 e 139°C e segunda etapa de decomposição entre 135 e 1075°C, com percentuais de remoção total de de 34,4%, 34,8% e 36,7%, respectivamente.

Com base nas Figuras de 26 a 35, para os monólitos vítreos dopados com neodímio, érbio e hólmio com o mesmo percentual do íon lantanídeo, pode-se verificar que houve diferença mínima entre as perdas de massa total, tanto para os monólitos obtidos após secagem a 25°C como para os tratados termicamente a 250°C.

Observa-se nas Tabelas de 8 a 10 que os monólitos 0,5%Ho³⁺[B]25, 1%Nd³⁺[A]25, 2%Nd³⁺[B]25, 4%Er³⁺[B]25, 5%Nd³⁺[B]25 e 10%Nd³⁺[B]25, obtidos após secagem a 25°C, foram os que apresentaram os menores percentuais de perda de massa, correspondendo a 24,0%, 27,6%, 29,2%, 40,1%, 43,2% e 47,6%, respectivamente. Por sua vez, os monólitos 0,5%Ho³⁺[B]250, 1%Ho³⁺[A]250, 2%Ho³⁺[B]250, 4%Nd³⁺[B]250, 5%Nd³⁺[B]250 e 10%Nd³⁺[B]250, obtidos após

tratamento térmico a 250°C por uma hora, foram os que apresentaram os menores percentuais de perda de massa, correspondendo a 20,3%, 23,1%, 25,4%, 27,1%, 30,7% e 34,4%, respectivamente.

É importante ressaltar que a estabilidade térmica dos monólitos vítreos diminuiu. Sistemáticamente, houve um aumento da perda de massa total com o aumento do percentual para o mesmo lantanídeo. Este aumento pode ser atribuído a maior desordem ocasionada na matriz vítrea a medida que se acrescenta uma quantidade maior de soluções precursoras dos íons lantanídeos.

Comparando os resultados de perdas de massa total dos monólitos vítreos obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora, pode-se verificar um aumento da estabilidade térmica quando os monólitos vítreos foram tratados térmicamente. Atribui-se a maior estabilidade térmica para os monólitos vítreos tratados termicamente à densificação ocasionada com o tratamento térmico, aumentando a resistência térmica dos monólitos vítreos.

Vale salientar que a etapa de decomposição verificada para os monólitos vítreos tratados termicamente é atribuída somente a água adsorvida, pois o etanol foi eliminado com o tratamento térmico. Isso ocorre devido o material silicoaluminoso dos monólitos vítreos absorver facilmente a umidade do meio, mesmo após o tratamento térmico.

Com base nos resultados, pode-se dizer que a primeira etapa de decomposição está vinculada à perda de água adsorvida e ao etanol utilizado na síntese dos monólitos. A segunda etapa de decomposição, pode ser atribuída à reação de desidroxilação, isto é, a conversão dos grupos silanóis em siloxanos que é um comportamento comum de materiais de sílica, como também, pode-se atribuir à combustão dos subprodutos provenientes das reações de policondensação.

Trabalhos de Garcia-Heras *et al.* (2004) que estudaram as propriedades da sílica dopada com cério a 60°C; de Chen *et al.* (2006) que obtiveram materiais de sílica dopados com ítrio e secos a 90°C; de Xu (2006) que produziu xerogéis de sílica dopados com samário a 100°C; de Lin *et al.* (2006) que estudaram as propriedades de matrizes vítreas dopados com európio e disprósio a 450°C; de Ranganathan e Klein (2008) que sintetizaram matrizes vítreas dopadas com érbio e ítrio a 60°C ; de Koao *et al.* (2010) que obtiveram xerogéis de sílica dopados com cério a 25°C; de Eslami *et al.* (2013) que investigaram as propriedades da sílica dopada com neodímio a 70°C e de Tian *et al.* (2014) que estudaram as propriedades de materiais dopados com cério

a 110°C, corroboram os resultados obtidos quanto às atribuições das duas etapas de decomposição térmica, observadas nas curvas TG deste trabalho.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

As Figuras 36 e 37 apresentam os resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA) dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio, utilizando soluções A e B dos lantanídeos, obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora. As curvas foram obtidas sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre 25 e 1000°C, em atmosfera de nitrogênio.

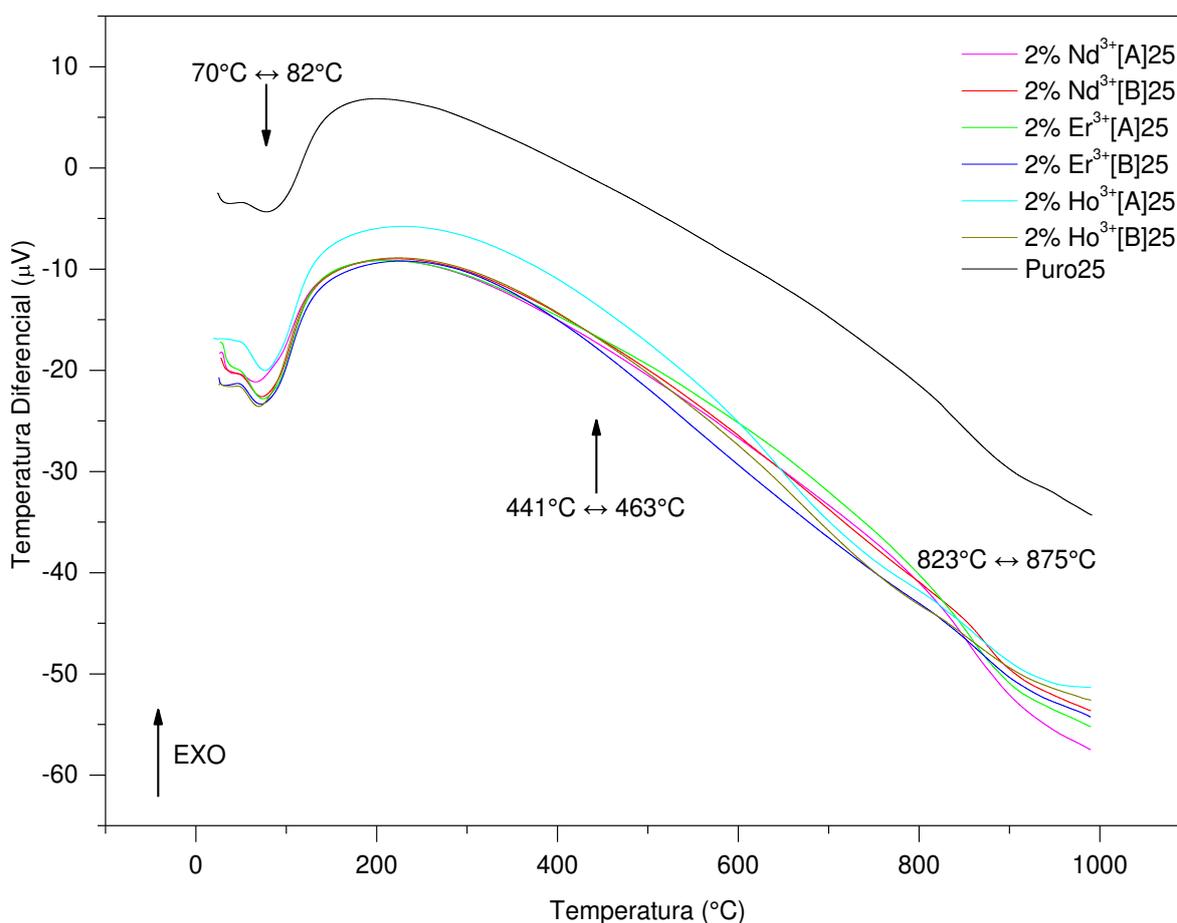


Figura 36 – Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

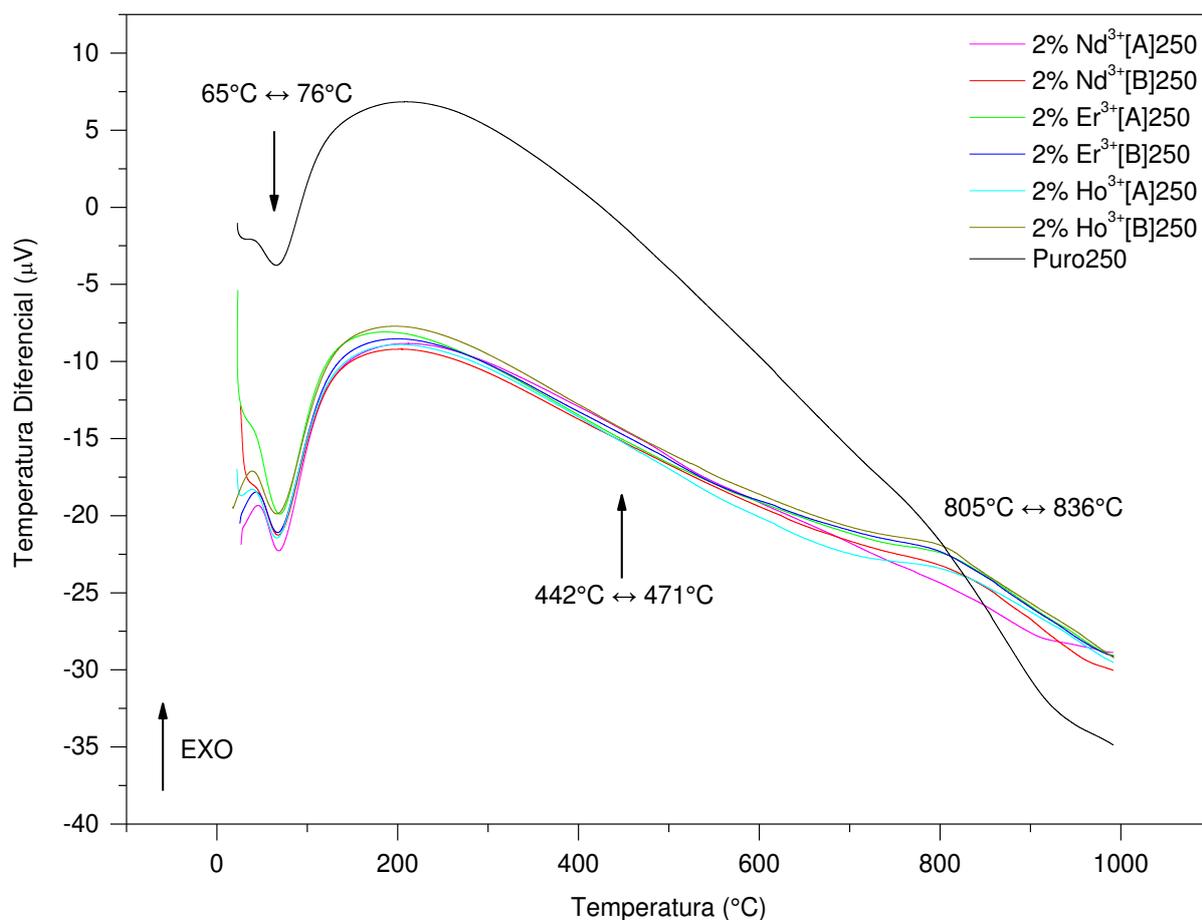


Figura 37 – Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio (tratados termicamente a 250°C por uma hora), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

A Tabela 11 apresenta as temperaturas de pico (°C) dos eventos observados nas curvas DTA dos monólitos vítreos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio. As curvas foram analisadas pelo software TA Universal Analysis.

Tabela 11 – Dados das curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio.

Amostra	Temperatura de pico (°C)		
	Evento 1	Evento 2	Evento 3
2%Nd ³⁺ [A]25	78	459	823
2%Er ³⁺ [A]25	78	448	875
2%Ho ³⁺ [A]25	80	445	854
2%Nd ³⁺ [B]25	77	463	847
2%Er ³⁺ [B]25	77	441	839
2%Ho ³⁺ [B]25	74	458	830
Puro25	70	444	873
2%Nd ³⁺ [A]250	72	471	835
2%Er ³⁺ [A]250	70	445	811
2%Ho ³⁺ [A]250	68	465	806
2%Nd ³⁺ [B]250	68	462	811
2%Er ³⁺ [B]250	71	456	805
2%Ho ³⁺ [B]250	71	444	809
Puro250	66	442	836

Fonte: Própria (2016).

Conforme Figuras 36 e 37, verificou-se que houve semelhança entre as curvas analisadas. As temperaturas de pico do primeiro evento, foram entre 70 e 82°C para os monólitos 2%Nd³⁺[A]25, 2%Er³⁺[A]25, 2%Ho³⁺[A]25, 2%Nd³⁺[B]25, 2%Er³⁺[B]25, 2%Ho³⁺[B]25 e Puro25; e entre 65 e 76°C para monólitos 2%Nd³⁺[A]250, 2%Er³⁺[A]250, 2%Ho³⁺[A]250, 2%Nd³⁺[B]250, 2%Er³⁺[B]250, 2%Ho³⁺[B]250 e Puro250; evento este endotérmico, atribuído a perda de água adsorvida.

As temperaturas de pico do segundo evento foram entre 441 e 463°C para os monólitos 2%Nd³⁺[A]25, 2%Er³⁺[A]25, 2%Ho³⁺[A]25, 2%Nd³⁺[B]25, 2%Er³⁺[B]25; 2%Ho³⁺[B]25 e Puro25; e entre 442 e 471 para os monólitos 2%Nd³⁺[A]250, 2%Er³⁺[A]250, 2%Ho³⁺[A]250, 2%Nd³⁺[B]250, 2%Er³⁺[B]250, 2%Ho³⁺[B]250 e Puro250; evento este exotérmico, atribuído à conversão dos grupos silanóis em siloxanos e à combustão dos subprodutos provenientes das reações de policondensação (Lin *et al.*, 2006; Dressler *et al.*, 2010; Eslami *et al.*, 2013; Tian *et al.*, 2014).

Nas curvas, foi possível observar uma mudança na linha base nas temperaturas entre 823 e 875°C para os monólitos 2%Nd³⁺[A]25, 2%Er³⁺[A]25, 2%Ho³⁺[A]25, 2%Nd³⁺[B]25, 2%Er³⁺[B]25 e 2%Ho³⁺[B]25 e Puro25; e entre 805 e 836°C para os monólitos 2%Nd³⁺[A]250, 2%Er³⁺[A]250, 2%Ho³⁺[A]250, 2%Nd³⁺[B]250, 2%Er³⁺[B]250, 2%Ho³⁺[B]250 e Puro250; evento este atribuído a transição vítrea dos monólitos vítreos. Souza (2015) em trabalho sobre vidros aluminossilicatos observa nas curvas DTA temperaturas de transição vítrea na faixa de 808 a 820°C. Lin *et al.* (2006) e Eslami *et al.* (2013) em trabalhos com materiais vítreos dopados com íons lantanídeos verificaram nas curvas DTA mudança na linha base em temperaturas próximas a 800°C.

As Figuras de 38 a 40 apresentam os resultados de Análise Térmica Diferencial (DTA) dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 4%; 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C. As curvas foram obtidas sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre 25 e 1450°C, em atmosfera de nitrogênio.

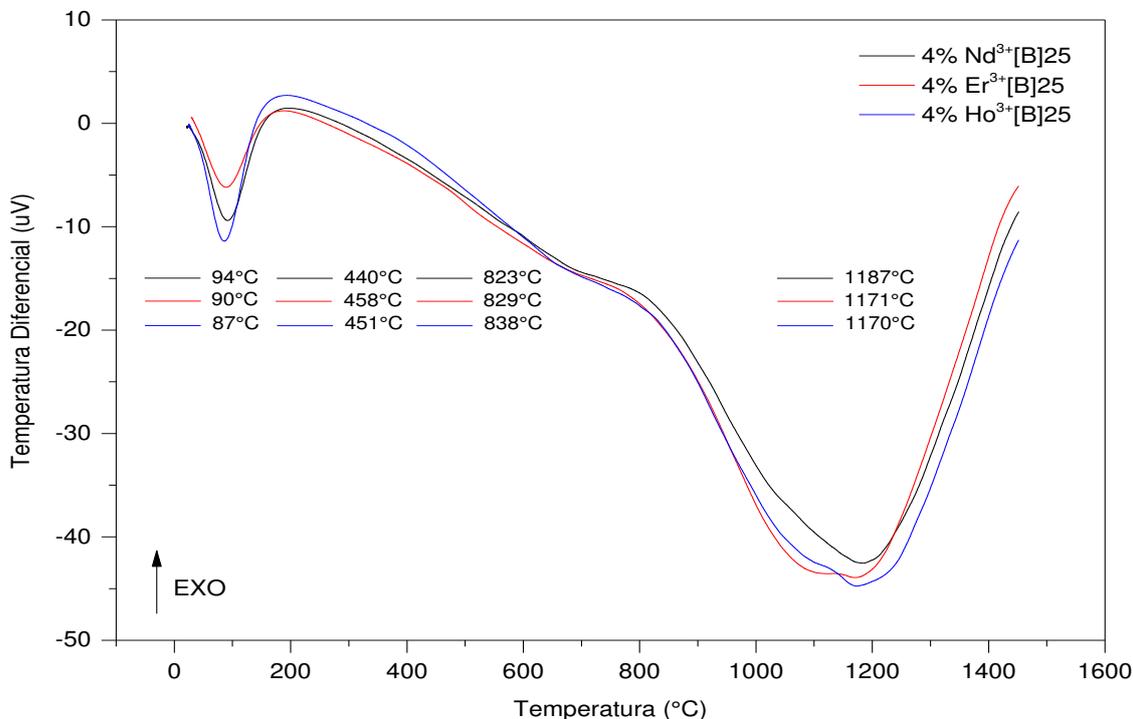


Figura 38 – Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

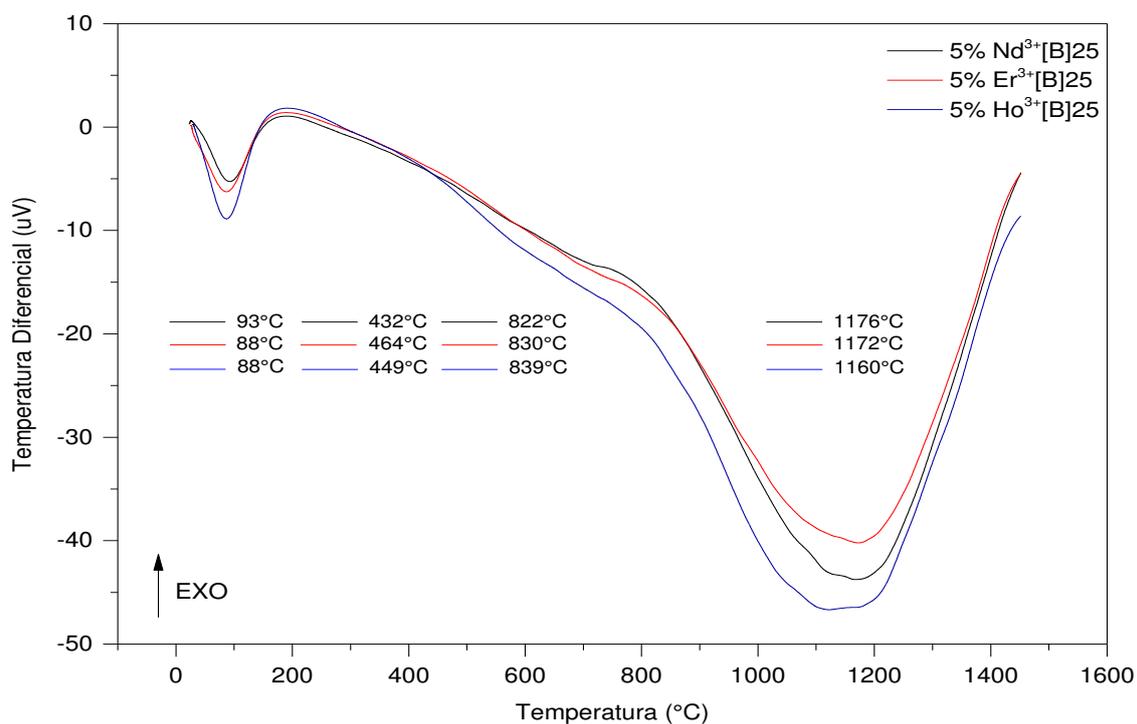


Figura 39 – Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

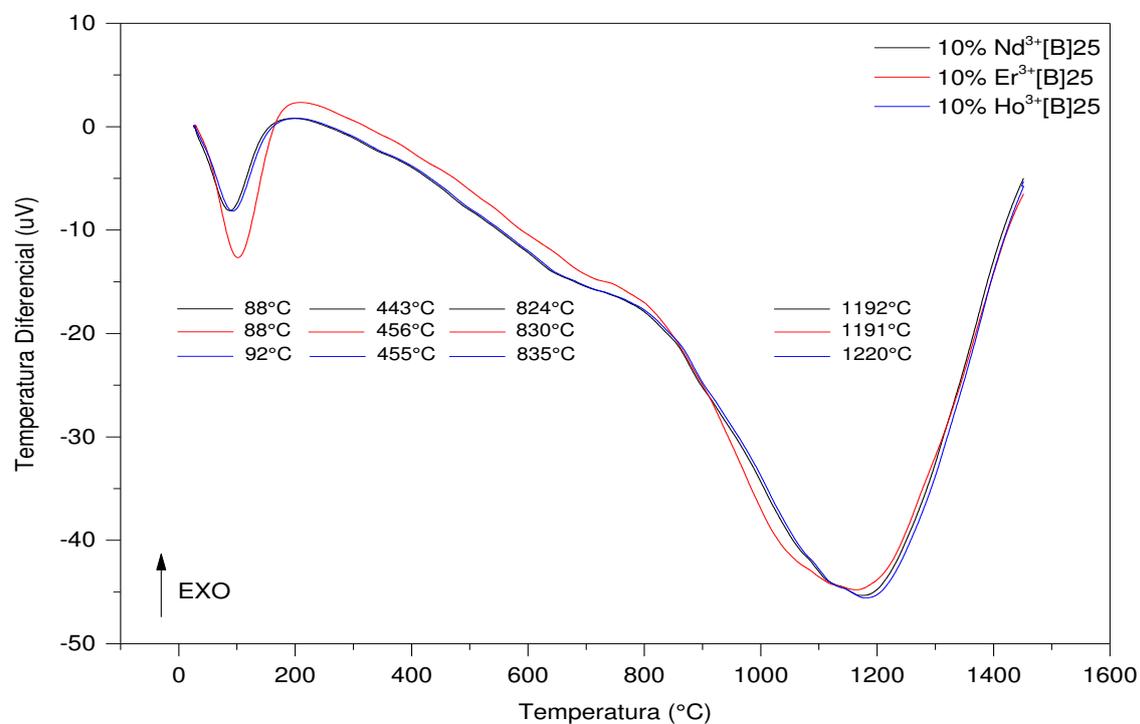


Figura 40 – Curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C), sob razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio. **Fonte:** Própria (2016).

A Tabela 12 apresenta as temperaturas de pico ($^{\circ}\text{C}$) dos eventos observados nas curvas DTA dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio. As curvas foram analisadas pelo software ta60.

Tabela 12 – Dados das curvas DTA dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio.

Amostra	Temperatura de pico ($^{\circ}\text{C}$)			
	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4
4%Nd³⁺[B]25	94	440	823	1187
4%Er³⁺[B]25	90	458	829	1171
4%Ho³⁺[B]25	87	451	838	1170
5%Nd³⁺[B]25	93	432	822	1176
5%Er³⁺[B]25	88	464	830	1172
5%Ho³⁺[B]25	88	449	839	1160
10%Nd³⁺[B]25	88	443	824	1192
10%Er³⁺[B]25	88	456	830	1191
10%Ho³⁺[B]25	92	455	835	1220

Fonte: Própria (2016).

Conforme a Figura 38, verifica-se para os monólitos 4%Nd³⁺[B]25, 4%Er³⁺[B]25 e 4%Ho³⁺[B]25 que as temperaturas de pico do primeiro evento (endotérmico) foram entre 87 e 94 $^{\circ}\text{C}$, do segundo evento (exotérmico) entre 440 e 458 $^{\circ}\text{C}$, do terceiro evento (mudança na linha base) entre 829 e 838 $^{\circ}\text{C}$ e um quarto evento (endotérmico) entre 1170 e 1187 $^{\circ}\text{C}$.

De acordo com a Figura 39, observa-se para os monólitos 5%Nd³⁺[B]25, 5%Er³⁺[B]25 e 5%Ho³⁺[B]25 que as temperaturas de pico do primeiro evento (endotérmico) foram entre 88 e 93 $^{\circ}\text{C}$, do segundo evento (exotérmico) entre 432 e 464 $^{\circ}\text{C}$, do terceiro evento (mudança na linha base) entre 822 e 839 $^{\circ}\text{C}$ e um quarto evento (endotérmico) entre 1160 e 1176 $^{\circ}\text{C}$.

Por sua vez, conforme a Figura 40, verifica-se para os monólitos 10%Nd³⁺[B]25, 10%Er³⁺[B]25 e 10%Ho³⁺[B]25 que as temperaturas de pico do primeiro evento (endotérmico) foram entre 88 e 92 $^{\circ}\text{C}$, do segundo evento (exotérmico)

entre 443 e 456°C, do terceiro evento (mudança na linha base) entre 824 e 835°C e um quarto evento (endotérmico) entre 1191 e 1220°C.

O primeiro evento endotérmico foi atribuído a perda de água adsorvida e ao etanol utilizado na síntese. O segundo evento exotérmico foi atribuído à conversão dos grupos silanóis em siloxanos e à combustão dos subprodutos provenientes das reações de policondensação. O terceiro evento verificado através da mudança na linha base foi atribuído a transição vítrea dos monólitos vítreos. O quarto evento (endotérmico), foi atribuído a transformação de fase dos monólitos vítreos, pois não houve perda de massa do material nessa faixa de temperatura, conforme pode ser observado nas curvas termogravimétricas.

Guimarães *et al.* (2002) observaram em trabalho sobre dopagem de aerogéis e xerogéis de sílica com metais de paládio, platina, rutênio e estanho que temperaturas superiores a 800°C não foram observadas perdas de massa significativas, como também nas curvas DTA foi observado um evento endotérmico na temperatura em torno de 1200°C, o qual atribuíram à transformação de fase do material. Souza (2015) em trabalho sobre vidros aluminossilicatos evidencia a transformação de fase em torno de 1050°C com um evento endotérmico. Dressler *et al.* (2010) em estudo das propriedades de filmes e monólitos de alumina obtidos pelo método sol-gel, observaram temperaturas em torno de 1100°C, atribuídas a transformação de fase.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A Figura 41 apresenta os difratogramas de raios-X dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio. Os difratogramas foram obtidos na faixa de $2\theta=5-60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 0,60 s.

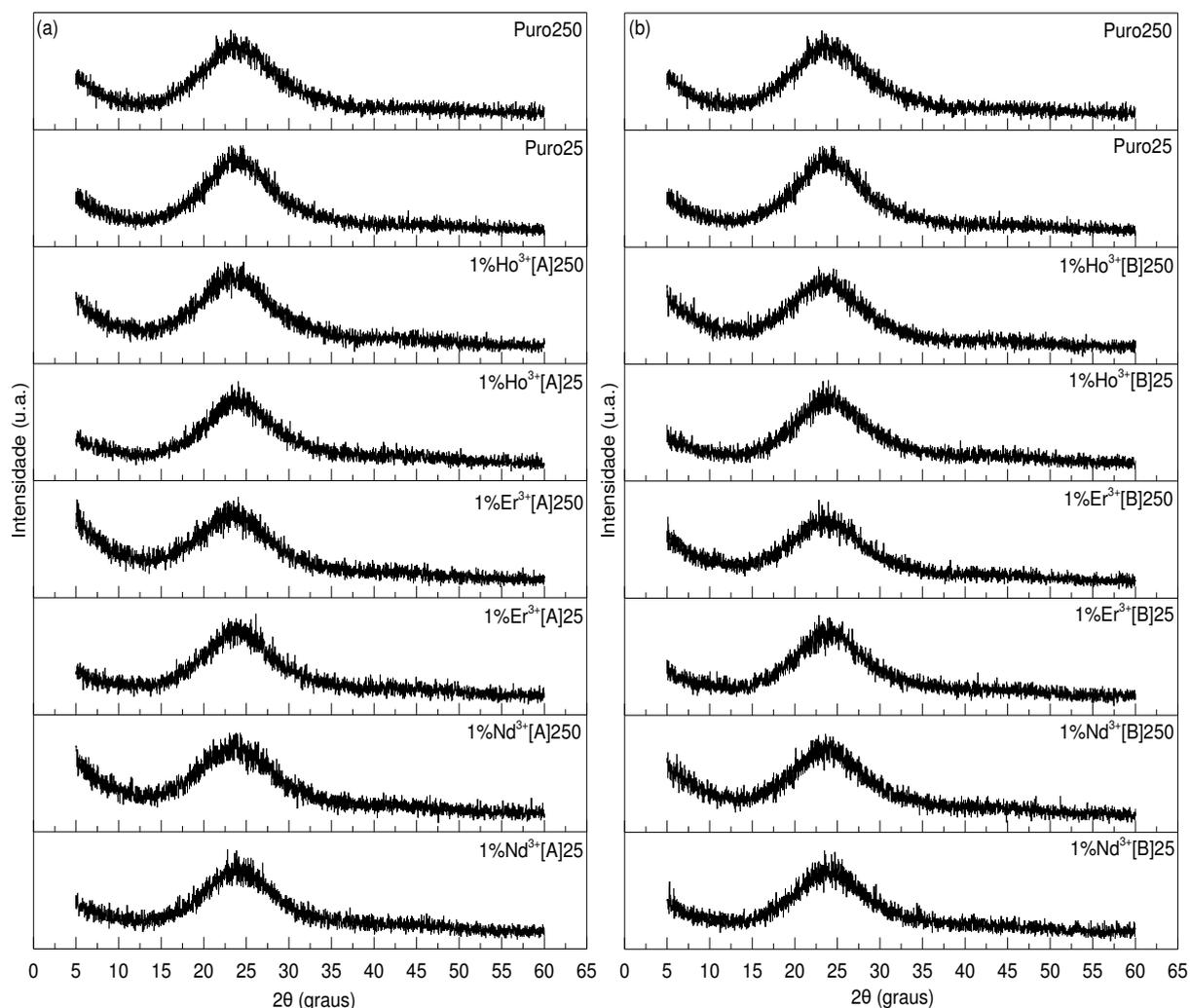


Figura 41 – Difratogramas de raios-X dos monólitos vítreos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio. (a) monólitos dopados com solução A do íon lantanídeo; (b) monólitos dopados com solução B do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

Observa-se nos difratogramas da Figura 41, que todos os monólitos puros e dopados 1% do lantanídeo apresentaram bandas de espalhamento amorfo entre 15 e 35° (2θ) e intensidade máxima média em 23° (2θ), com atributos de estruturas sem ordenamento de longo alcance, característicos de materiais vítreos. Os difratogramas dos monólitos vítreos não apresentaram diferenças quanto ao uso das soluções A e B do íon lantanídeo.

A Figura 42 apresenta os difratogramas de raios-X dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% e 10% de neodímio, érbio e hólmio. Os difratogramas foram obtidos na faixa de $2\theta=5-60^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 0,60 s.

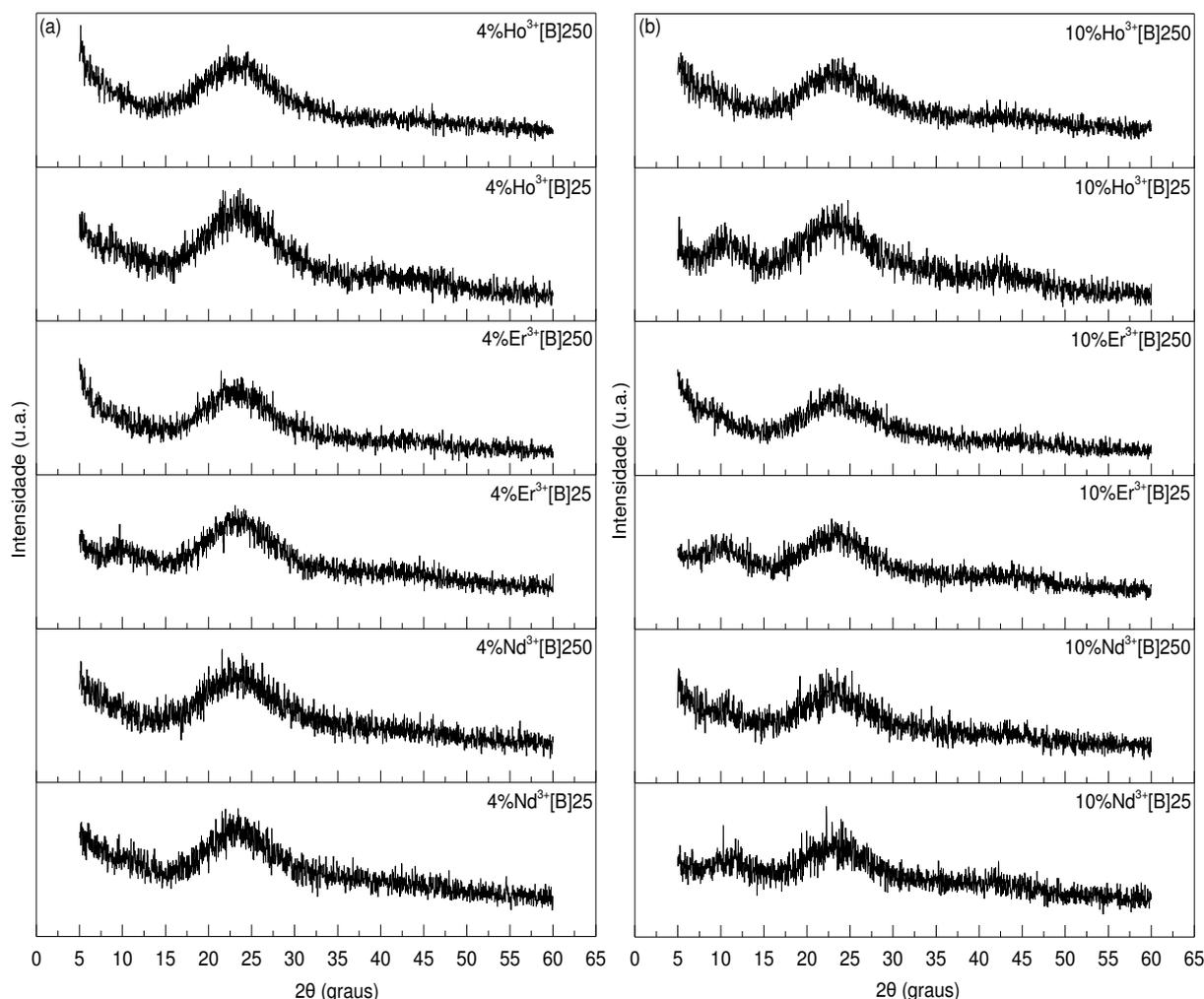


Figura 42 – Difratoigramas de raios-X dos monólitos vítreos puro e dopados com neodímio, érbio e hólmio. (a) monólitos dopados com 4% do íon lantanídeo; (b) monólitos dopados com 10% do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

Observa-se nos difratogramas da Figura 42, que os monólitos vítreos dopados com 4% e 10% do lantanídeo apresentaram bandas de espalhamento amorfo entre 20 e 32° (2θ), com intensidade máxima média em 23° (2θ), atribuídas à estrutura sem ordenamento de longo alcance, características de materiais amorfos.

Conforme as Figuras 41 e 42, pode-se verificar que houve uma diminuição na intensidade dos difratogramas, atribuído ao aumento do percentual dos íons lantanídeos na estrutura dos monólitos, ocasionando uma redução no grau de amorficidade.

Trabalho de Yanes *et al.* (2007) investigaram as propriedades luminescentes da sílica dopada com acetato de európio em temperaturas de 25, 800 e 1000°C e observaram bandas de espalhamento amorfo na mesma região encontrada neste trabalho, aproximadamente 23° (2θ), estrutura sem ordenamento de longo alcance para todas as temperaturas estudadas. Da mesma forma, Han *et al.* (2008) verificaram

as propriedades fotoluminescentes no sistema de sílica dopada com íons de disprósio e gadolínio, utilizando ácido nítrico para dissolver os óxidos dos lantanídeos e tratamento térmico de 1000°C e observaram intensidades entre 18 e 25° (2 θ) com intensidade máxima de 21° (2 θ).

Estudos de Ranganathan e Klein (2008) também corroboraram os resultados encontrados quando estudaram os materiais vitrocerâmicos dopados com acetato de érbio tratados a 1000°C. Duhan *et al.* (2009) caracterizaram matrizes vítreas de sílica dopada com neodímio, utilizando o nitrato de neodímio e aquecimentos de 550, 750 e 950°C e verificaram também intensidade máxima de 22° (2 θ) com característica de material amorfo para todas as temperaturas. Koao *et al.* (2010) estudaram os efeitos luminescentes do sistema sílica-alumínio dopado com nitrato de cério e aquecidos a 600°C e obtiveram difratogramas com picos centrados em 24° (2 θ) e característico de material amorfo.

Manuel *et al.* (2012) estudaram monólitos vítreos dopados com íons de neodímio com solução de nitrato de neodímio, obtidos a 25°C com tempo de secagem de 30 dias, observaram intensidades entre 20 e 30° (2 θ) com intensidade máxima de 21° (2 θ), com atributos de material vítreo. Vasconcelos *et al.* (2013) investigaram silicatos dopados com íons de érbio quando dissolvidos em ácido clorídrico e aquecidos a 900°C e verificaram materiais a base de sílica com característica amorfa.

Por fim, Zadlo *et al.* (2014) estudaram a emissão de materiais vítreos dopados com európio, utilizando o acetato de európio como solução precursora do lantanídeo e secos a 25°C por várias semanas e observaram intensidades entre 20 e 30° (2 θ) com intensidade máxima próximo de 25° (2 θ), com espalhamento amorfo, corroborando os resultados verificados para os monólitos vítreos obtidos neste trabalho. A síntese utilizada para os trabalhos citados foi o método sol-gel e todos usaram o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da sílica.

4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As Figuras de 43 a 46 apresentam as micrografias dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1%, 4% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e tratados termicamente a 250°C por uma hora. Para obtenção das micrografias, foi utilizado um microscópio eletrônico da TESCAN,

modelo VEGA 3SBH, com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 20kV. Os monólitos vítreos, na forma de pastilhas (monólitos) foram recobertos com uma camada condutora eletrônica de ouro. As principais ampliações usadas para a análise foram às de 5000x e 10000X.

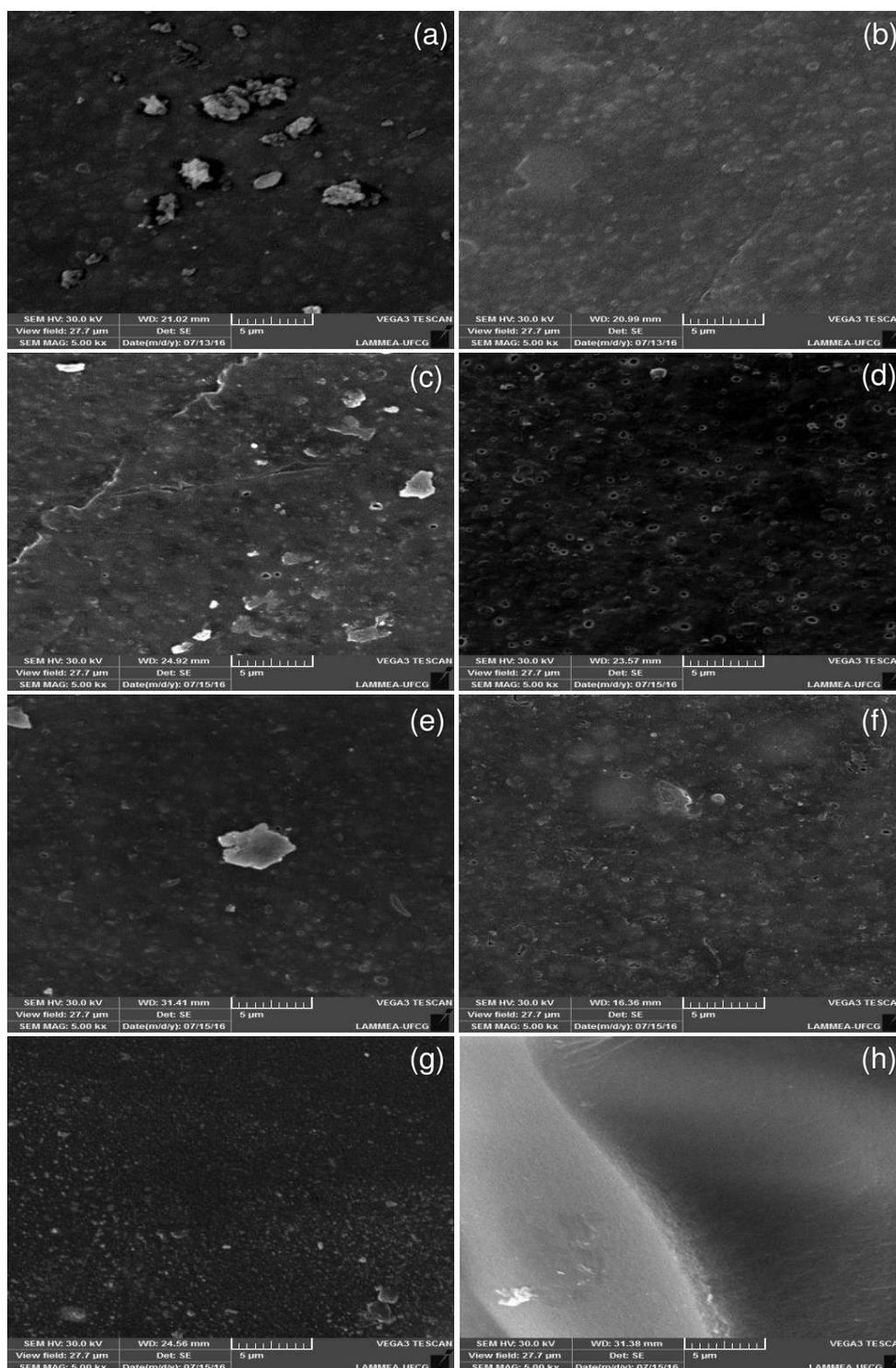


Figura 43 – MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 1%Nd³⁺[A]25; (b) 1%Nd³⁺[A]250; (c) 1%Er³⁺[A]25; (d) 1%Er³⁺[A]250; (e) 1%Ho³⁺[A]25; (f) 1%Ho³⁺[A]250; (g) Puro25 e (h) Puro250. **Fonte:** Própria (2016).

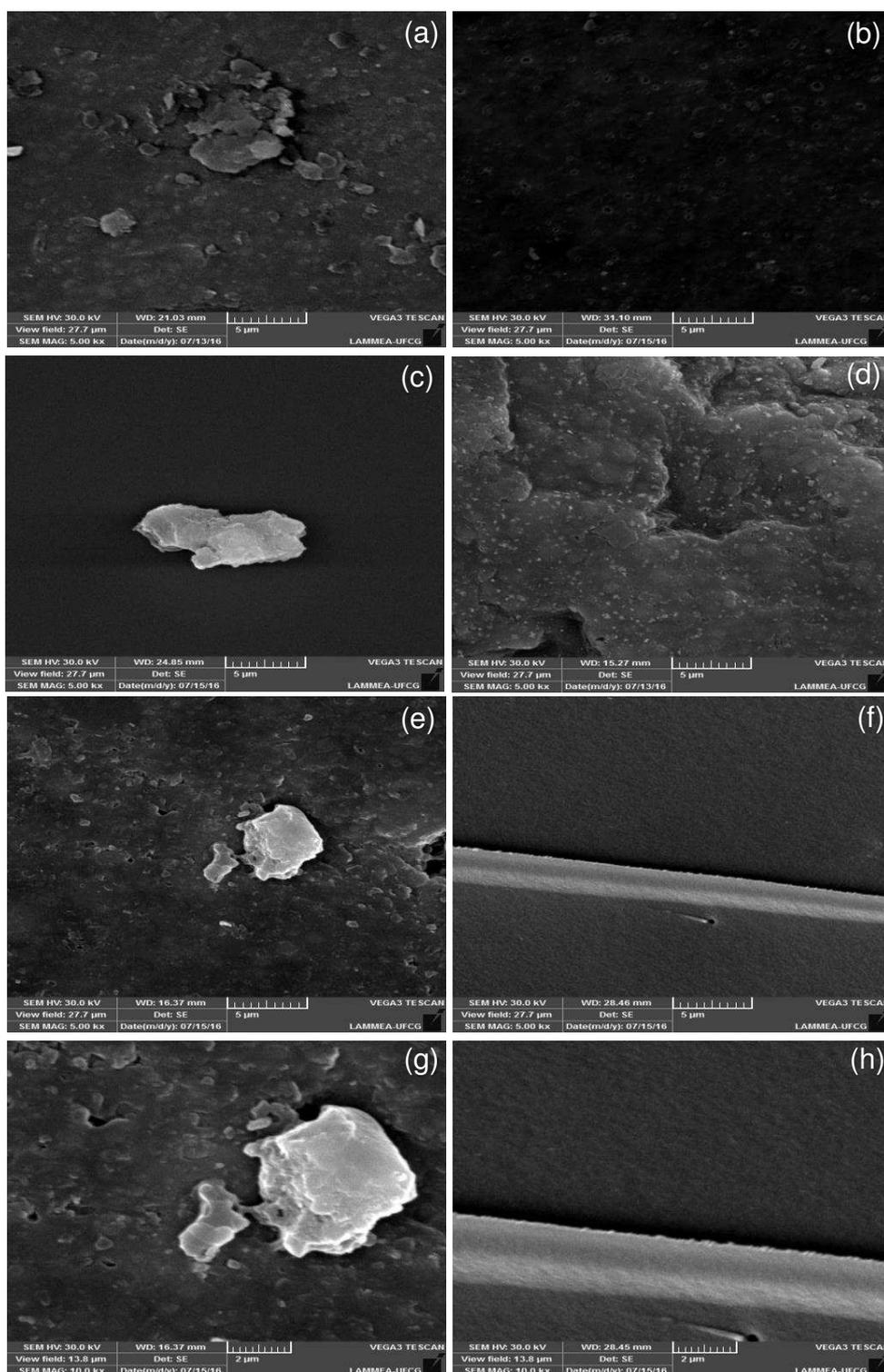


Figura 44 – MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 1% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 1%Nd³⁺[B]25; (b) 1%Nd³⁺[B]25; (c) 1%Er³⁺[B]25; (d) 1%Er³⁺[B]25; (e) 1%Ho³⁺[B]25; (f) 1%Ho³⁺[B]25; (g) 1%Ho³⁺[B]25 (10kx); (h) 1%Ho³⁺[B]25 (10kx). **Fonte:** Própria (2016).

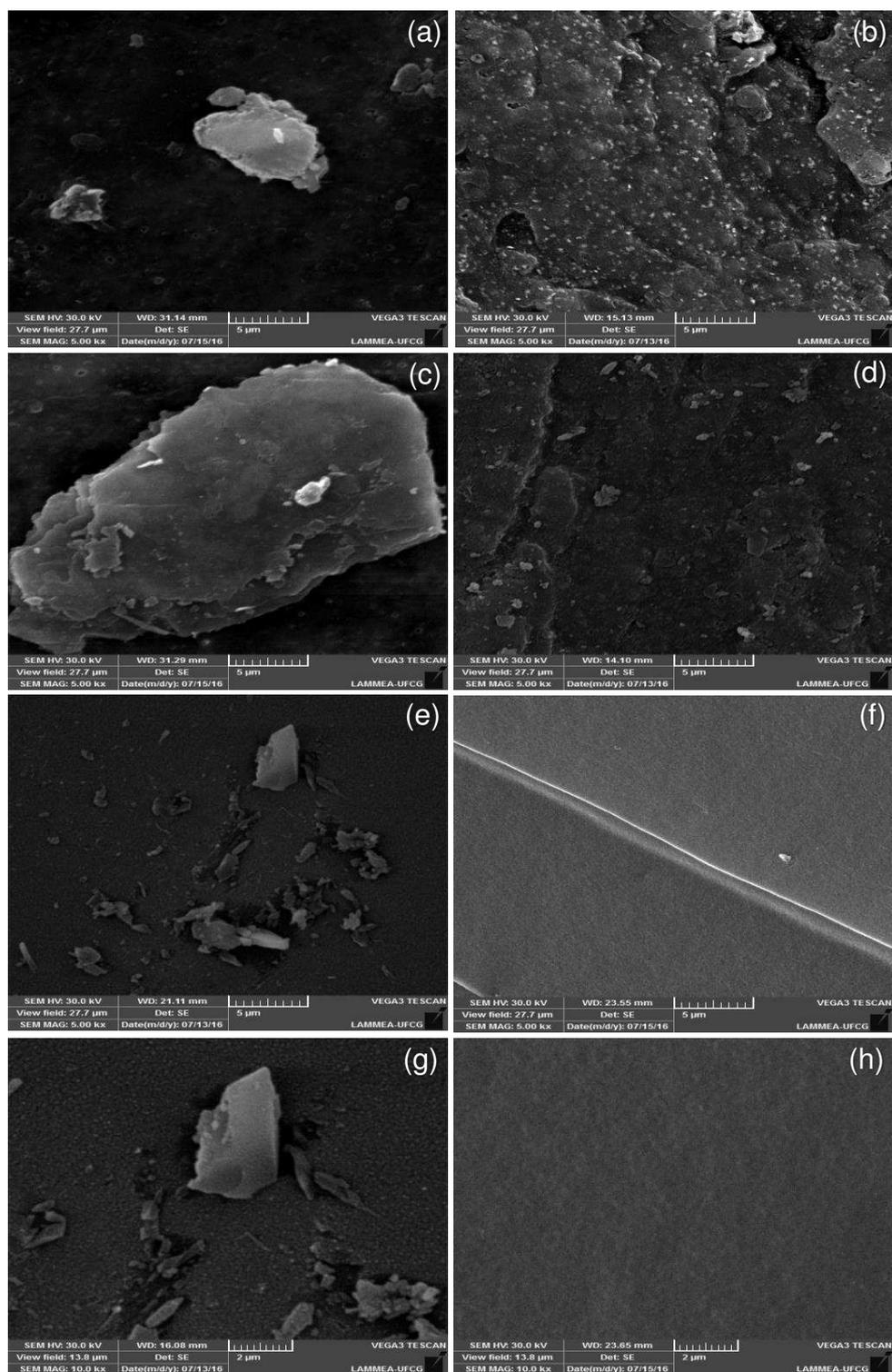


Figura 45 – MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 4%Nd³⁺[B]25; (b) 4%Nd³⁺[B]25; (c) 4%Er³⁺[B]25; (d) 4%Er³⁺[B]25; (e) 4%Ho³⁺[B]25; (f) 4%Ho³⁺[B]25; (g) 4%Ho³⁺[B]25 (10kx); (h) 4%Ho³⁺[B]25 (10kx). **Fonte:** Própria (2016).

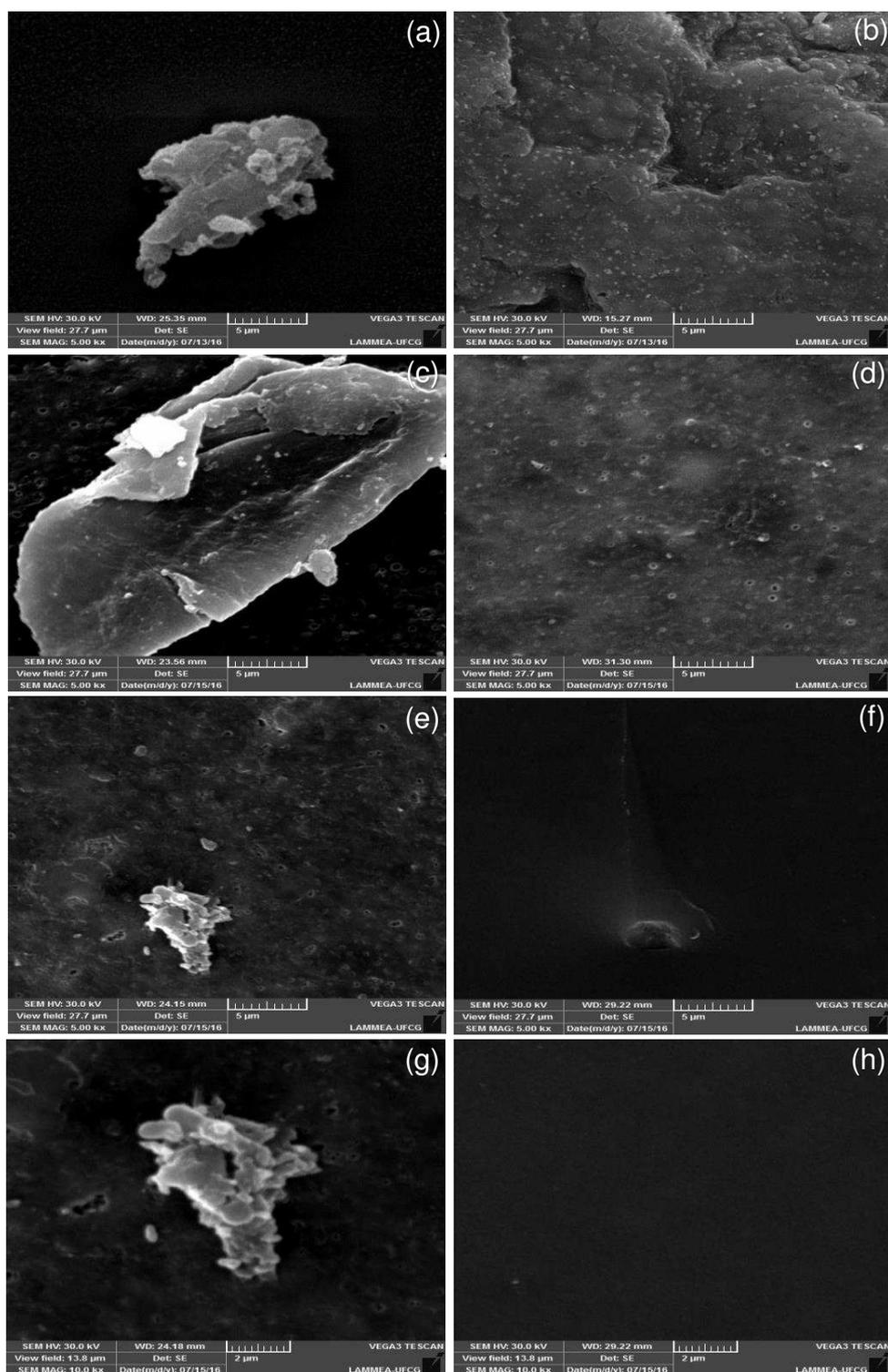


Figura 46 – MEV dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio; com ampliação de 5kx; (a) 10%Nd³⁺[B]25; (b) 10%Nd³⁺[B]25; (c) 10%Er³⁺[B]25; (d) 10%Er³⁺[B]25; (e) 10%Ho³⁺[B]25; (f) 10%Ho³⁺[B]25; (g) 10%Ho³⁺[B]25 (10kx); (h) 10%Ho³⁺[B]25 (10kx). **Fonte:** Própria (2016).

Com base nas Figuras de 43 a 46, observa-se que a morfologia dos monólitos vítreos dopados com 1%, 4% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C, apresentam partículas de larga distribuição de tamanho, com linhas

de fratura definidas e presença de aglomerados (clusters) dispersos em sua superfície, atribuído às soluções e solventes utilizados na síntese.

Identificou-se para os monólitos vítreos puro e os obtidos após o tratamento térmico, micrografias mais densas. Quanto ao monólito puro, pode-se atribuir a inexistência de soluções contendo os íons lantanídeos e quanto aos tratados termicamente, atribui-se a evaporação dos solventes que conduz à densificação do material, obtendo um material com superfície mais regular, ou seja, o tratamento térmico alterou a morfologia dos monólitos, tornando-os mais compactos, reduzindo a quantidade de aglomerados em sua superfície.

4.6 MICRODUREZA VICKERS (HV)

A Figura 47 apresenta as Microdurezas Vickers dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C. Para as medidas, utilizou-se um microdurômetro modelo HMV G21 da Shimadzu.

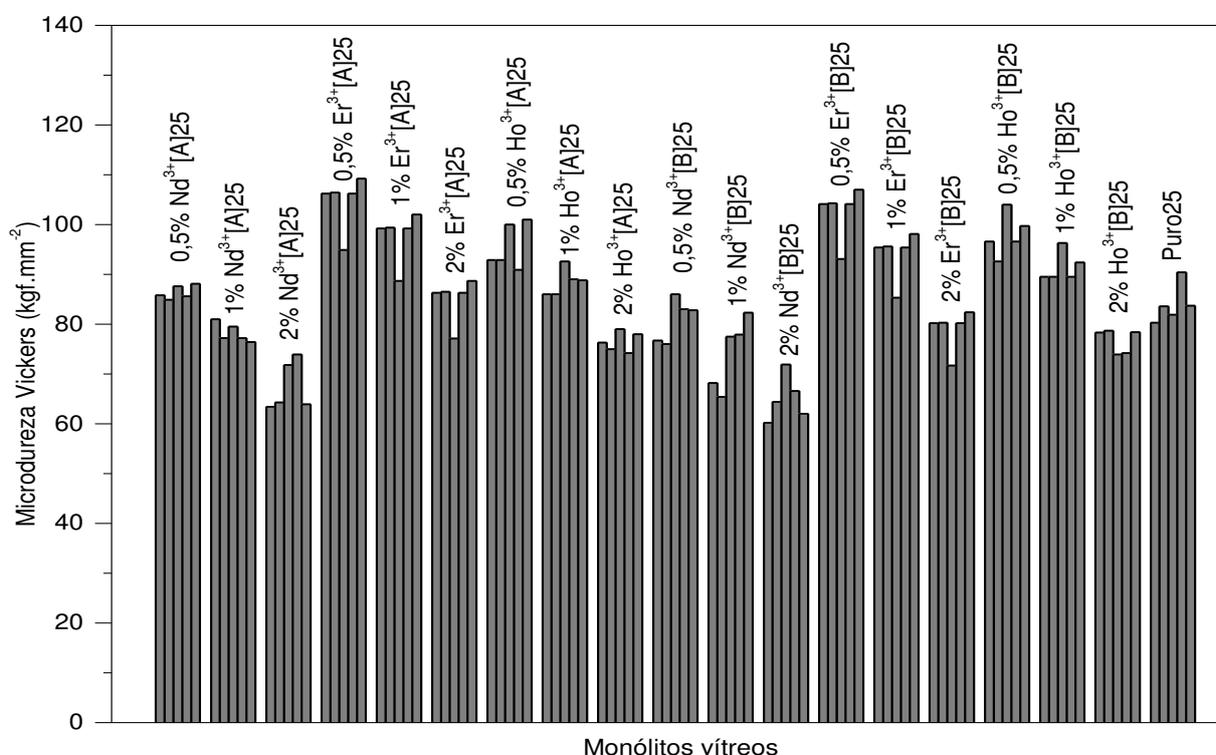


Figura 47 – Microdurezas Vickers dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C. **Fonte:** Própria (2016).

Na Tabela 13 são apresentadas as medidas realizadas, os desvios padrão e as médias das microdurezas para cada monólito.

Tabela 13 – Medidas, desvios padrão e médias das microdurezas Vickers dos monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.

Amostra	Medidas (kgf.mm ⁻²)					Desvio padrão	Média
	01	02	03	04	05		
0,5%Nd³⁺[A]25	85,8	84,9	87,6	85,6	88,1	1,4	86,4
1%Nd³⁺[A]25	81,0	77,2	79,5	77,2	76,4	1,9	78,3
2%Nd³⁺[A]25	63,4	64,3	71,8	73,9	63,9	5,0	67,5
0,5%Er³⁺[A]25	106,2	106,4	94,9	106,2	109,2	5,6	104,6
1%Er³⁺[A]25	99,2	99,4	88,7	99,2	102,0	5,2	97,7
2%Er³⁺[A]25	86,3	86,5	77,1	86,3	88,7	4,5	85,0
0,5%Ho³⁺[A]25	92,9	92,9	100	90,9	101,0	4,6	95,5
1%Ho³⁺[A]25	86,0	86,0	92,6	89,0	88,8	2,7	88,5
2%Ho³⁺[A]25	76,3	75,0	79,0	74,2	78,0	2,0	76,5
0,5%Nd³⁺[B]25	76,7	76,0	86,0	83,0	82,8	4,3	80,9
1%Nd³⁺[B]25	68,2	65,4	77,5	77,9	82,3	7,1	74,3
2%Nd³⁺[B]25	60,2	64,4	71,9	66,6	62,0	4,5	65,0
0,5%Er³⁺[B]25	104,1	104,3	93,1	104,1	107,0	5,4	102,5
1%Er³⁺[B]25	95,4	95,6	85,3	95,4	98,1	5,0	94,0
2%Er³⁺[B]25	80,2	80,3	71,7	80,2	82,4	4,2	79,0
0,5%Ho³⁺[B]25	96,6	92,6	104,0	96,6	99,7	4,2	97,9
1%Ho³⁺[B]25	89,5	89,5	96,3	89,5	92,4	3,0	91,4
2%Ho³⁺[B]25	78,3	78,7	73,9	74,2	78,4	2,4	76,7
Puro25	80,3	83,6	81,9	90,4	83,7	3,9	84,0

Fonte: Própria (2016).

Com base na Figura 47 e Tabela 13, verificou-se que as maiores microdurezas Vickers foram dos monólitos vítreos dopados com percentual de 0,5% do lantanídeo, com média de aproximadamente 95,5 kgf.mm⁻² para os dopados com solução A e média de 93,8 kgf.mm⁻² para os dopados com solução B, com valor maior de 104,6 kgf.mm⁻² para o monólito 0,5%Er³⁺[A]25 e menor valor de 80,9 kgf.mm⁻² para o monólito 0,5%Nd³⁺[B]25. Os valores intermediários de microdurezas Vickers foram dos monólitos vítreos dopados na composição 1% do lantanídeo, para todos monólitos, com média de aproximadamente 88,2 kgf.mm⁻² para os dopados com

solução A e média de 86,6 kgf.mm⁻² para os dopados com solução B, com valor maior de 97,7 kgf.mm⁻² para o monólito 1%Er³⁺[A]25 e menor valor de 80,9 kgf.mm⁻² para o monólito 1%Nd³⁺[B]25.

As menores microdurezas Vickers foram dos monólitos vítreos dopados na composição 2% do lantanídeo, para todos os monólitos, com média de aproximadamente 76,3 kgf.mm⁻² para os dopados com solução A e média de 73,6 kgf.mm⁻² para os dopados com solução B, com valor maior de 85,0 kgf.mm⁻² para o monólito 2%Er³⁺[A]25 e menor valor de 65,0 kgf.mm⁻² para o monólito 2%Nd³⁺[B]25. O monólito puro (Puro25) apresentou média de 84 kgf.mm⁻², valor este intermediário entre monólitos dopados com 0,5% e 2%. Atribui-se a diminuição da microdureza Vickers ao volume das soluções dos lantanídeos utilizado na síntese, tendo em vista no processo sol-gel utilizar uma quantidade maior da solução do lantanídeo com o acréscimo da composição, aumentando os solventes remanescentes na estrutura do monólito, diminuindo sua resitência mecânica.

O *p*-valor obtido para os três percentuais (0,5%, 1% e 2%) foram de 0,84; 0,85 e 0,69 (*p*>0,05) quando foram comparados os valores microdurezas Vickers dos monólitos dopados com solução A e os dopados com solução B, ou seja, não apresentaram diferenças significativas.

Vale salientar que não foram realizadas as análises de microdurezas Vickers para os monólitos tratados termicamente a 250°C por uma hora, pois não foram obtidos corpos de prova com tamanhos ideais para os ensaios, obtendo assim monólitos com tamanhos reduzidos, inviabilizando a análise.

Mosher (2006) em estudo, verificou as propriedades mecânicas de nanocompositos secos por 2 horas a 120°C e por 24 horas a 120°C e obteve resultados de microdurezas Vickers entre 45 e 144 kgf.mm⁻² e 60 e 145 kgf.mm⁻², respectivamente. Chiu (2012) investigou as propriedades de compósitos a base de sílica e verificou microdurezas Vickers entre 25 e 38 kgf.mm⁻² para os materiais secos obtidos entre 20 e 170 horas respectivamente.

Latella *et al.* (2012) verificaram as propriedades de xerogeis obtidos após 3 dias de secagem a 60°C e obtiveram resultados de microdurezas Vickers que variaram entre 25 e 82 kgf.mm⁻², um pouco abaixo dos valores obtidos neste trabalho. Ibrahem e Ibrahem (2014) estudaram as propriedades de xerogeis obtidos a 100°C e obtiveram resultados de microdurezas Vickers que variaram de 240 a 400 kgf.mm⁻². E por fim, Rahman *et al.* (2014) estudaram pós de sílica obtidos a 600°C e verificaram

microdurezas Vickers entre 30 e 70 kgf.mm⁻². Para os trabalhos citados, todos usaram o tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílica e uso do processo sol-gel.

4.7 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura de 48 a 50 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, utilizando as soluções A e B, obtidos após secagem a 25°C, como também do precursor tetraetilortosilicato (TEOS). Para obtenção dos espectros, foram utilizadas pastilhas de KBr, com 1% de amostra, prensadas a vácuo, na região de absorção entre 4000 a 400 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

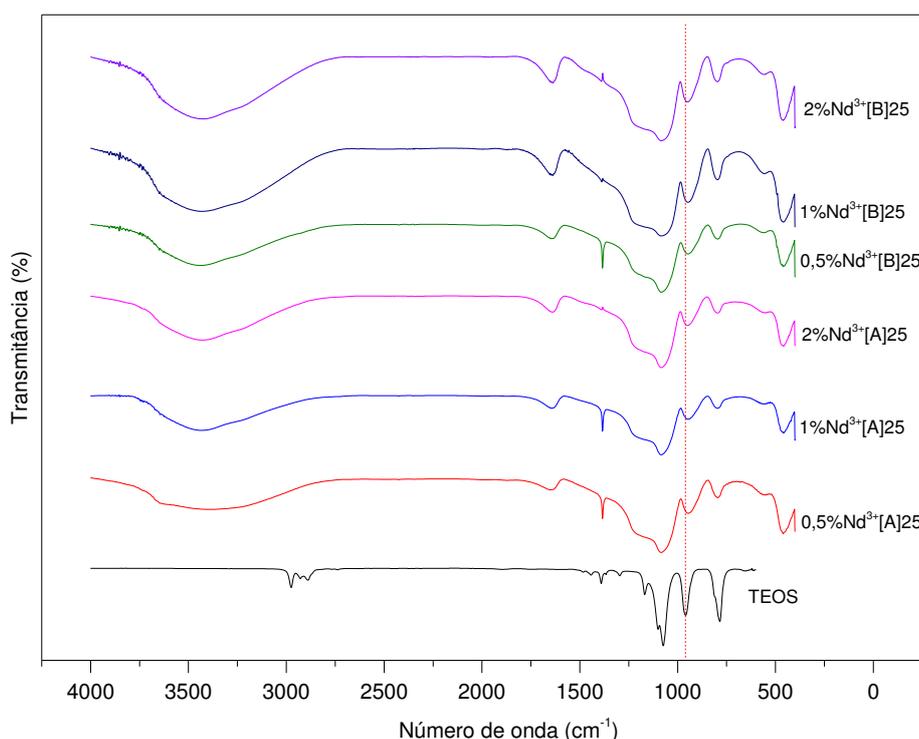


Figura 48 – Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio (obtidos após secagem a 25°C) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).
Fonte: Própria (2016).

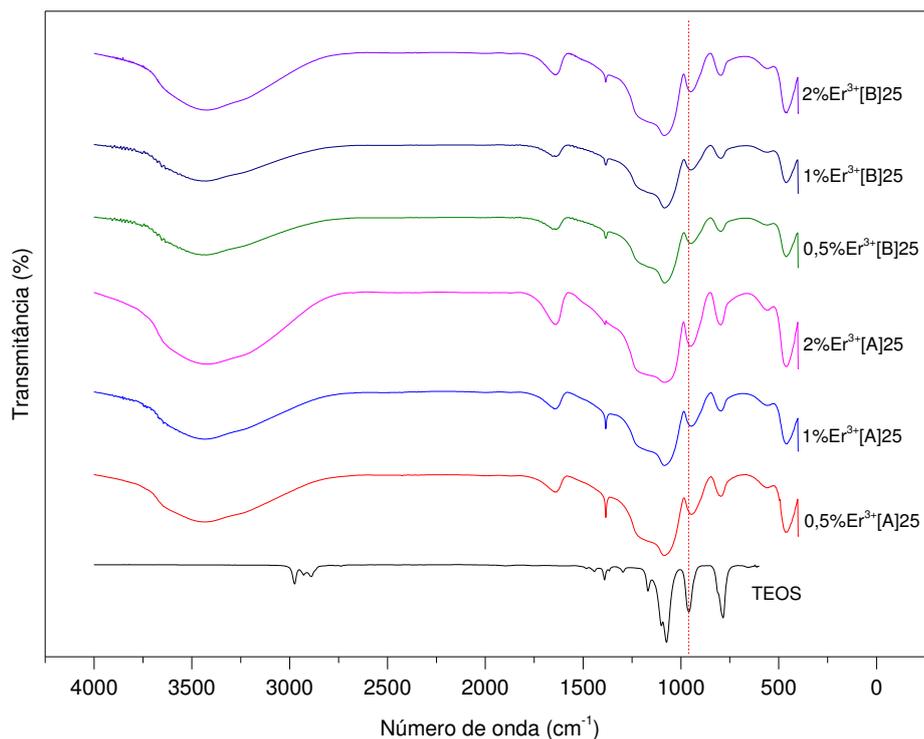


Figura 49 – Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio (obtidos após secagem a 25°C) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).
Fonte: Própria (2016).

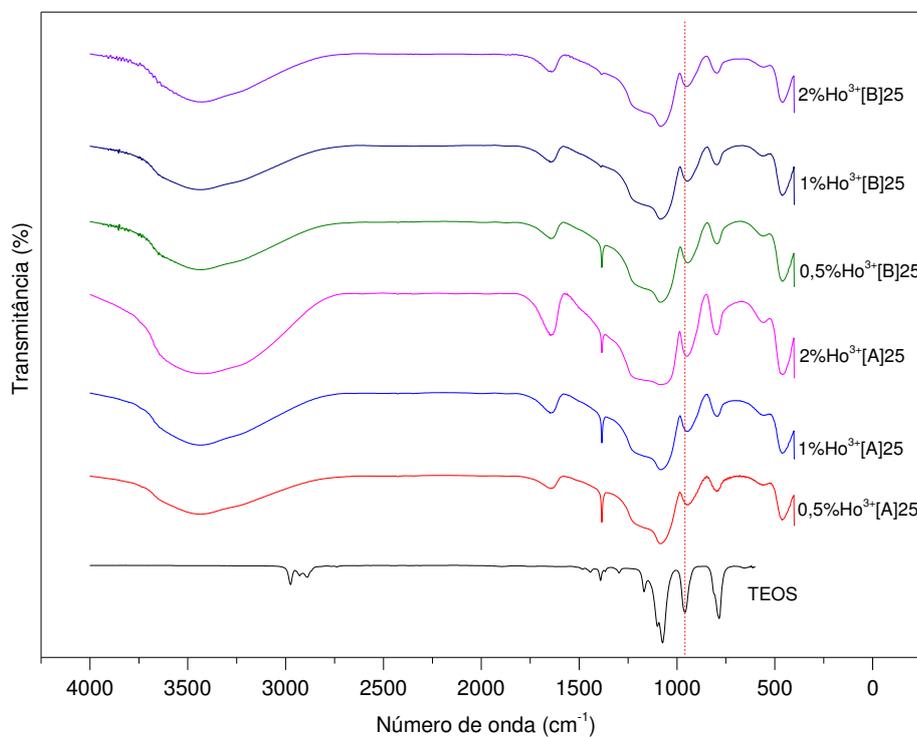


Figura 50 – Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio (obtidos após secagem a 25°C) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).
Fonte: Própria (2016).

Na Tabela 14, pode-se verificar os resultados referente as principais bandas observadas nos espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).

Tabela 14 – Resultados referente as principais bandas observadas nos espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).

Amostra	v_s -OH v_s Si-OH	δ -OH δ Si-OH	δ C-H	v_s Si-O-Si	v_{ass} Si-OH	δ Si-O-Si	δ O-Si-O
0,5%Nd³⁺[A]25	3401	1648	1385	1083	945	795	461
1,0%Nd³⁺[A]25	3434	1647	1385	1082	945	795	458
2,0%Nd³⁺[A]25	3430	1641	1387	1082	946	795	458
0,5%Nd³⁺[B]25	3434	1644	1385	1083	947	796	456
1,0%Nd³⁺[B]25	3432	1647	1387	1083	948	795	458
2,0%Nd³⁺[B]25	3432	1647	1388	1082	947	795	462
0,5%Er³⁺[A]25	3436	1643	1386	1082	945	795	458
1,0%Er³⁺[A]25	3433	1643	1385	1083	945	795	459
2,0%Er³⁺[A]25	3430	1642	1388	1082	947	794	459
0,5%Er³⁺[B]25	3436	1642	1384	1083	947	796	461
1,0%Er³⁺[B]25	3436	1645	1384	1084	947	795	461
2,0%Er³⁺[B]25	3436	1644	1384	1084	948	796	459
0,5%Ho³⁺[A]25	3432	1645	1385	1083	947	795	462
1,0%Ho³⁺[A]25	3432	1644	1385	1082	947	795	462
2,0%Ho³⁺[A]25	3432	1644	1384	1082	948	794	461
0,5%Ho³⁺[B]25	3435	1644	1384	1083	945	794	459
1,0%Ho³⁺[B]25	3435	1644	1386	1083	946	795	462
2,0%Ho³⁺[B]25	3436	1645	1386	1083	947	794	460
TEOS	ND	ND	1388	1078	961	785	ND

v_s (estiramento simétrico); v_{ass} (estiramento assimétrico); δ (vibração de flexão no plano); ND (não detectado). **Fonte:** Própria (2016).

Observa-se nas Figuras de 48 a 50 e Tabela 14 que os espectros FTIR apresentaram bandas de absorção referentes às vibrações ou estiramentos fundamentais da rede de sílica, em torno de 3433, 1644, 1385, 1083, 947, 795 e 460 cm^{-1} . A banda na região de 3433 cm^{-1} , foi atribuída às vibrações do grupo OH livre na superfície, decorrente possivelmente do resíduo de álcool etílico, solvente utilizado na síntese dos monólitos. A banda em torno de 1644 cm^{-1} de vibração de flexão no plano (δ) pode ser atribuída à banda da água adsorvida na estrutura dos monólitos, tendo em vista os mesmos apresentarem água na sua estrutura, conforme verificado nas análises termogravimétricas.

Trabalhos de Brinker e Scherer (1990), Lenza e Vasconcelos, (2001), Lenza e Vasconcelos (2002), Nócun *et al.* (2005), Manuel *et al.* (2012), Jana *et al.* (2015), corroboram as bandas em destaque. A banda de vibração de flexão no plano (δ) em torno de 1385 cm^{-1} está associada com as combinações de movimentos da rede de sílica atribuído ao grupos etoxi proveniente dos solventes usados na síntese pelo processo sol-gel (Kumar *et al.*, 2011).

A banda observada em torno de 1083 cm^{-1} de estiramento simétrico (ν_s) é relativa as vibrações da rede da sílica (Si-O-Si). É importante ressaltar, para esta banda, que o estiramento (Si-O-Al) pode ser considerado, tendo em vista o material ser silicoaluminoso e ser correspondente (Xu, 2006; Bertolini e Zaghete 2009).

Observa-se no espectro do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) uma banda em torno de 961 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico (ν_{ass}) do grupo silanol (Si-OH). Com base no espectro do TEOS, pode-se verificar que houve um deslocamento de banda para aproximadamente 947 cm^{-1} de estiramento assimétrico (ν_{ass}) para os monólitos dopados com 0,5%, 1% e 2%, os quais podem ser atribuídos à dopagem dos lantanídeos na estrutura dos monólitos vítreos.

Trabalho de Manuel *et al.* (2012) verificou essa banda para materiais dopados com neodímio através do processo sol-gel. Kumar *et al.* (2011) fizeram referência a esse estiramento (955 cm^{-1}) quando estudaram as propriedades ópticas de materiais dopados com TEOS e hólmio (estiramento: Ho-OH) usando o processo sol-gel. Duhan *et al.* (2009) e Kuriki *et al.* (2002) em trabalhos com sílica dopada com neodímio e lutécio observaram bandas em torno de 950 cm^{-1} que foram atribuídas à assimetria forte do (Nd-OH) e (Lu-OH), respectivamente.

A banda observada em torno de 795 cm^{-1} de vibração de flexão no plano (δ) é relativa aos modos vibracionais (Si-O-Si) da estrutura do anel (Brinker e Scherer,

1990; Lenza e Vasconcelos, 2002; Milanova *et al.*, 2010). A banda em torno de 460 cm^{-1} de vibração de flexão no plano (δ) é relativa aos modos vibracionais (Si-O-Si). Trabalho de Kumar *et al.* (2011) e Manuel *et al.* (2012) verificaram o mesmo estiramento para materiais obtidos através do processo sol-gel e dopados com hólmio e neodímio, respectivamente, em estudo sobre propriedades ópticas desses materiais.

As Figuras de 51 a 53 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora.

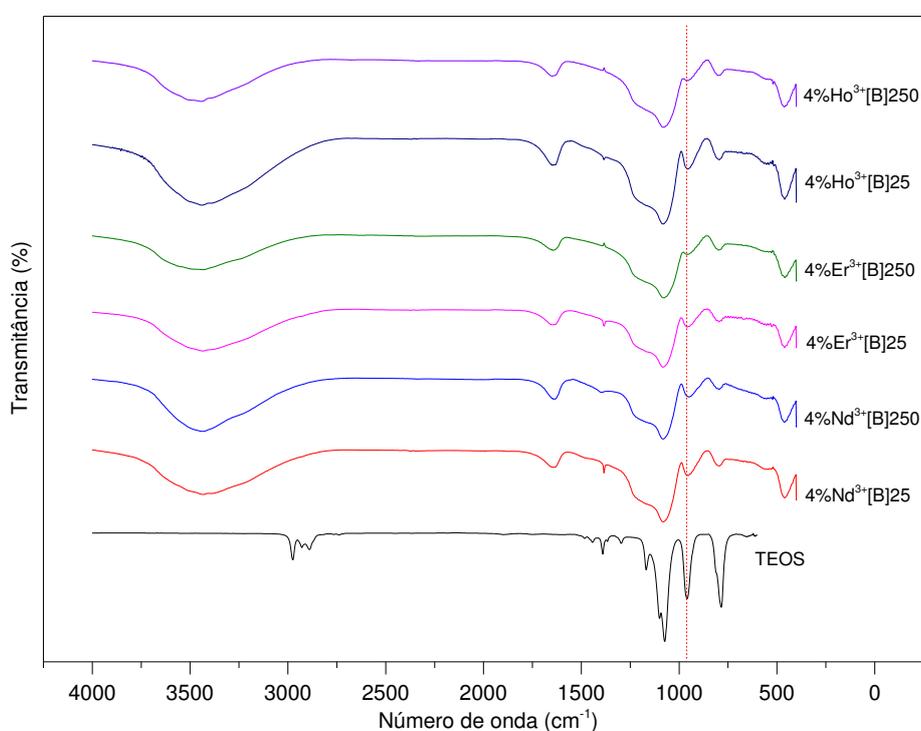


Figura 51 – Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS). **Fonte:** Própria (2016).

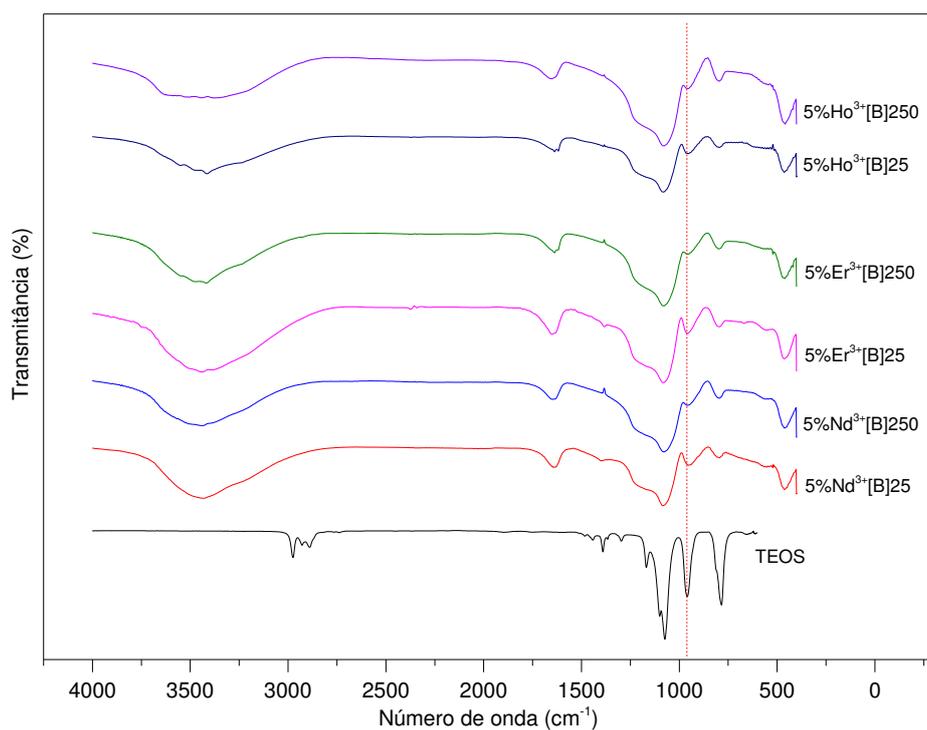


Figura 52 – Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 5% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS). **Fonte:** Própria (2016).

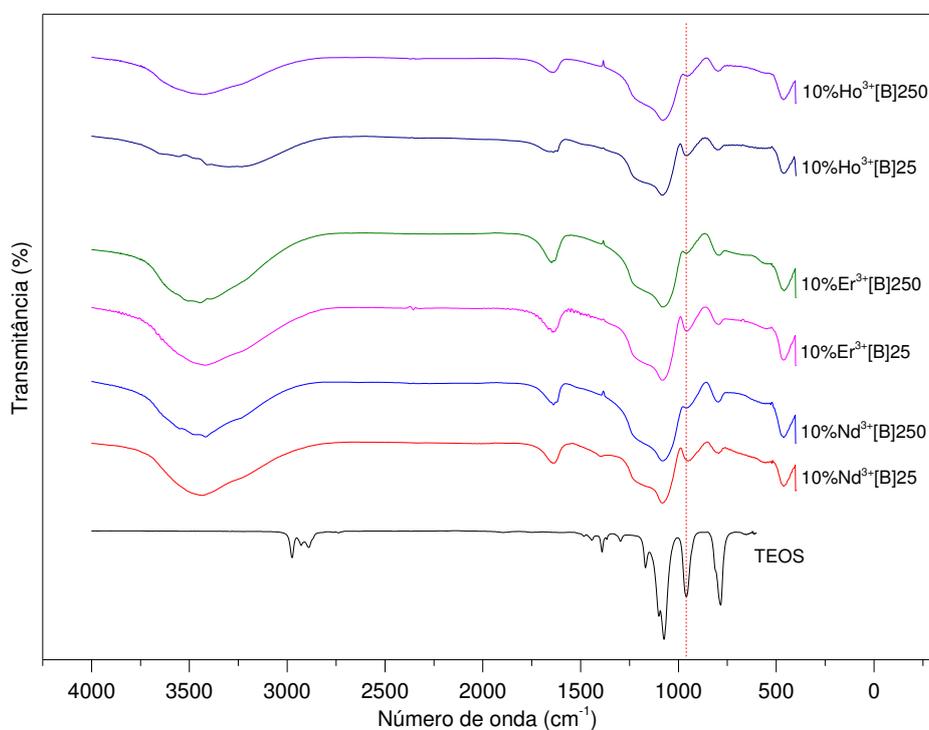


Figura 53 – Espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 10% de neodímio, érbio e hólmio (obtidos após secagem a 25°C e após tratamento térmico a 250°C por uma hora) e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS). **Fonte:** Própria (2016).

Na Tabela 15, pode-se verificar os resultados referente as principais bandas observadas nos espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).

Tabela 15 – Resultados referente as principais bandas observadas nos espectros FTIR dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio e do precursor tetraetilortosilicato (TEOS).

Amostra	ν_s -OH ν_s Si-OH	δ -OH δ Si-OH	δ C-H	ν_s Si-O-Si	ν_{ass} Si-OH	δ Si-O-Si	δ O-Si-O
4%Nd ³⁺ [B]25	3435	1644	1383	1081	949	792	460
5%Nd ³⁺ [B]25	3435	1643	1387	1081	948	792	460
10%Nd ³⁺ [B]25	3436	1640	1391	1080	949	793	461
4%Nd ³⁺ [B]250	3435	1640	1394	1081	948	793	461
5%Nd ³⁺ [B]250	3436	1642	1390	1080	949	793	461
10%Nd ³⁺ [B]250	3433	1640	1391	1081	949	793	461
4%Er ³⁺ [B]25	3433	1644	1384	1081	954	787	460
5%Er ³⁺ [B]25	3432	1646	1384	1080	952	790	461
10%Er ³⁺ [B]25	3431	1640	1390	1080	953	789	461
4%Er ³⁺ [B]250	3442	1642	1389	1079	952	791	460
5%Er ³⁺ [B]250	3440	1638	1389	1078	953	792	460
10%Er ³⁺ [B]250	3441	1646	1388	1078	954	789	460
4%Ho ³⁺ [B]25	3440	1644	1384	1081	953	793	460
5%Ho ³⁺ [B]25	3428	1638	1387	1081	953	792	461
10%Ho ³⁺ [B]25	3431	1638	1388	1080	953	793	460
4%Ho ³⁺ [B]250	3446	1640	1385	1079	952	790	461
5%Ho ³⁺ [B]250	3440	1644	1385	1080	953	793	460
10%Ho ³⁺ [B]250	3434	1640	1388	1079	952	793	461
TEOS	ND	ND	1388	1078	961	785	ND

ν_s (estiramento simétrico); ν_{ass} (estiramento assimétrico); δ (vibração de flexão no plano); ND (não detectado). **Fonte:** Própria (2016).

Observa-se nas Figuras de 51 a 53 e Tabela 15 que os espectros FTIR apresentaram bandas de absorção referentes às vibrações ou estiramentos fundamentais da rede de sílica, em torno de 3435, 1641, 1388, 1080, 952, 792 e 460

cm^{-1} . As atribuições referente a essas bandas de absorção, são as mesmas comentadas e discutidas anteriormente.

Brinker e Scherer (1990) em sua obra, apresentaram vários espectros de infravermelho para monólitos vítreos, obtidos em meio ácido e uso de precursor tetraetilortosilicato a temperaturas de 40, 250, 400, 500, 600, 650, 700 e 800 °C. Conforme os resultados verificados por esses autores, foram verificadas bandas características que corroboram as observadas neste trabalho. Os autores afirmam que somente na temperatura maior ou igual a 800°C não foi possível observar o estiramento simétrico ν_{OH} relacionado com a banda OH em torno 3500 cm^{-1} , como também não foi observado a vibração de flexão no plano (δ) relacionada com a água adsorvida (Si-OH) de aproximadamente 1640 cm^{-1} para os xerógeis obtidos a 800°C. Para as outras temperaturas menores que 800°C, observaram maiores transmitâncias com a diminuição da temperatura.

Observa-se no espectro do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) uma banda em torno de 961 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento assimétrico (ν_{ass}) do grupo silanol (Si-OH). Com base no espectro do TEOS, pode-se verificar que houve, também, um deslocamento de bandas para aproximadamente 952 cm^{-1} de estiramento assimétrico (ν_{ass}), para os monólitos dopados com 4%, 5% e 10%, os quais podem ser atribuídos à dopagem dos lantanídeos.

4.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL (UV-VIS)

As Figuras de 54 a 56 apresentam os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível das soluções contendo os íons de neodímio, érbio e hólmio. As medidas foram realizadas sem diluição e o solvente utilizado como referência foi o álcool etílico absoluto (99,5%).

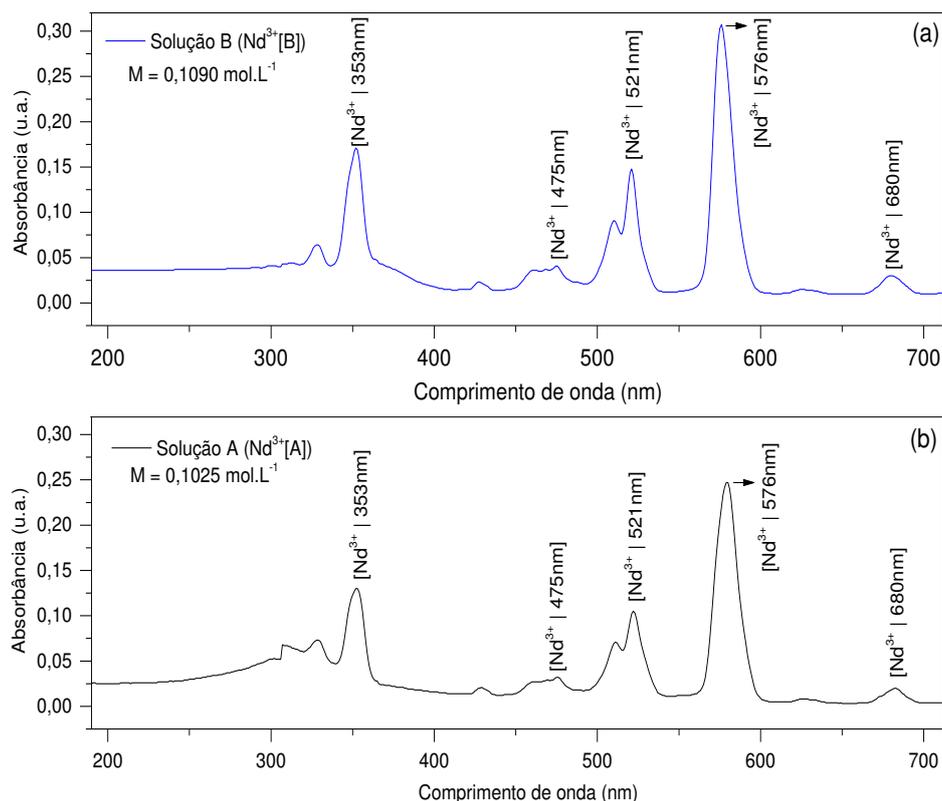


Figura 54 – Espectros de absorção UV-visível; (a) solução A de neodímio; (b) solução B de neodímio. **Fonte:** Própria (2016).

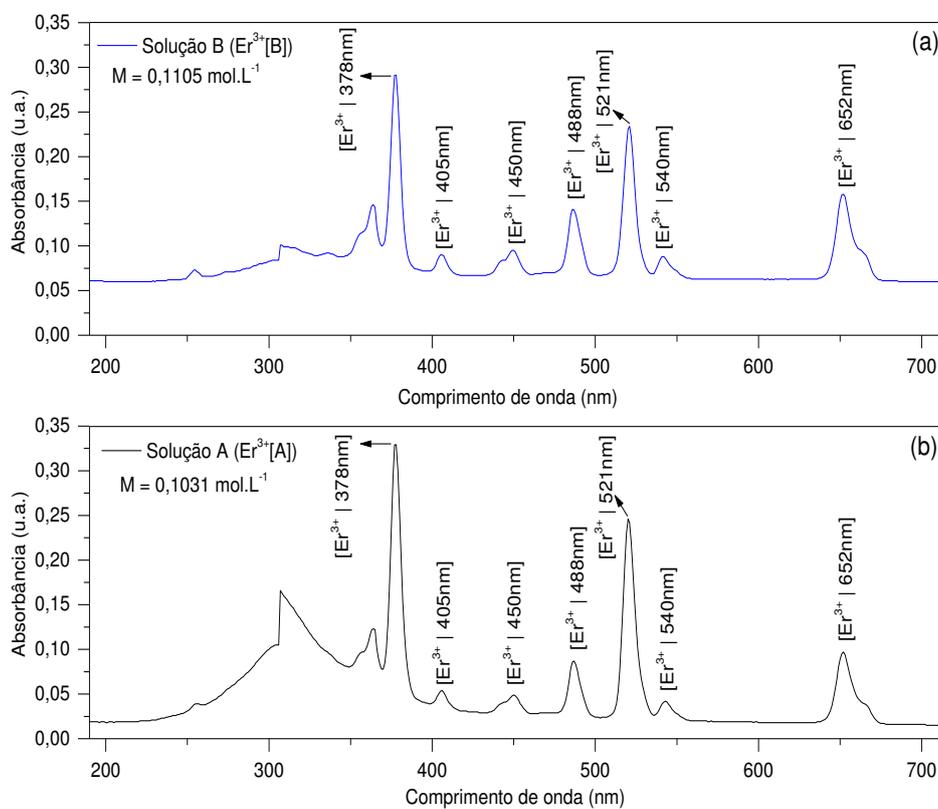


Figura 55 – Espectros de absorção UV-visível; (a) solução A de érbio; (b) solução B de érbio. **Fonte:** Própria (2016).

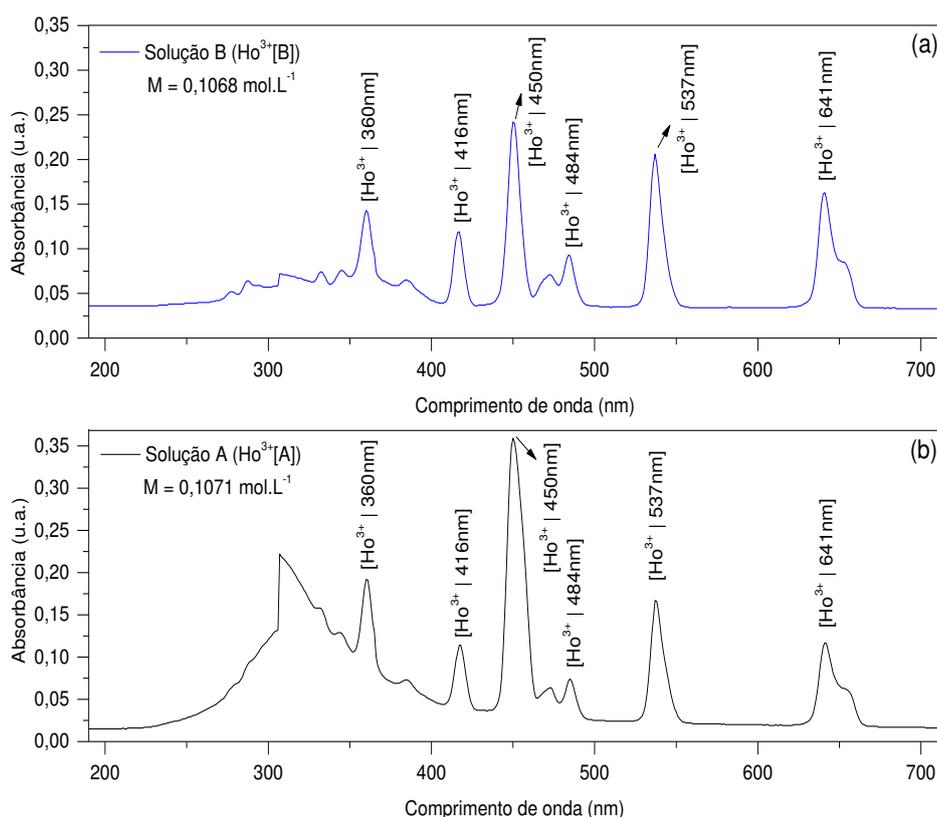


Figura 56 – Espectros de absorção UV-visível; (a) solução A de hólmio; (b) solução B de hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

A Tabela 16 apresenta as concentrações das soluções A e B (NdA, ErA, HoA, NdB, ErB e HoB) e os comprimentos de onda máximo das principais bandas de absorção eletrônica das soluções dos íons lantanídeos.

Tabela 16 – Concentrações das soluções e comprimentos de onda máximo das principais bandas de absorção eletrônica das soluções dos íons lantanídeos.

Solução	Concentração (mol.L⁻¹)	$\lambda_{\text{máx}}(\text{nm})^1$
NdA	0,1025	576
ErA	0,1031	378
HoA	0,1071	450
NdB	0,1090	576
ErB	0,1105	378
HoB	0,1068	450

¹ $\lambda_{\text{máx}}$: comprimento de onda máximo. **Fonte:** Própria (2016).

As concentrações molares das soluções dos lantanídeos determinadas por titulação complexométrica apresentaram valores próximos, com desvio padrão (σ) de

0,0032 mol.L⁻¹, com concentrações individuais próximas da média (0,1065 mol.L⁻¹). Os picos máximos de absorção das soluções de neodímio, érbio e hólmio foram em 576, 378 e 450 nm, respectivamente.

As Figuras de 57 a 62 apresentam os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível (UV-VIS) dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.

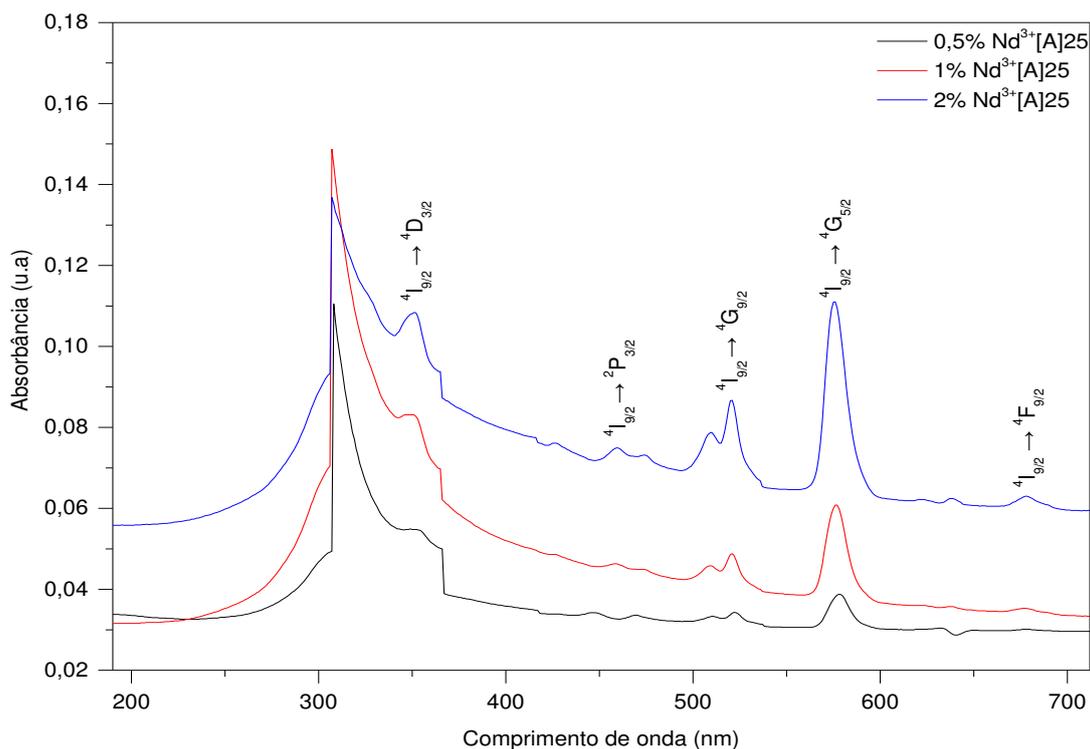


Figura 57 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, utilizando solução A do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

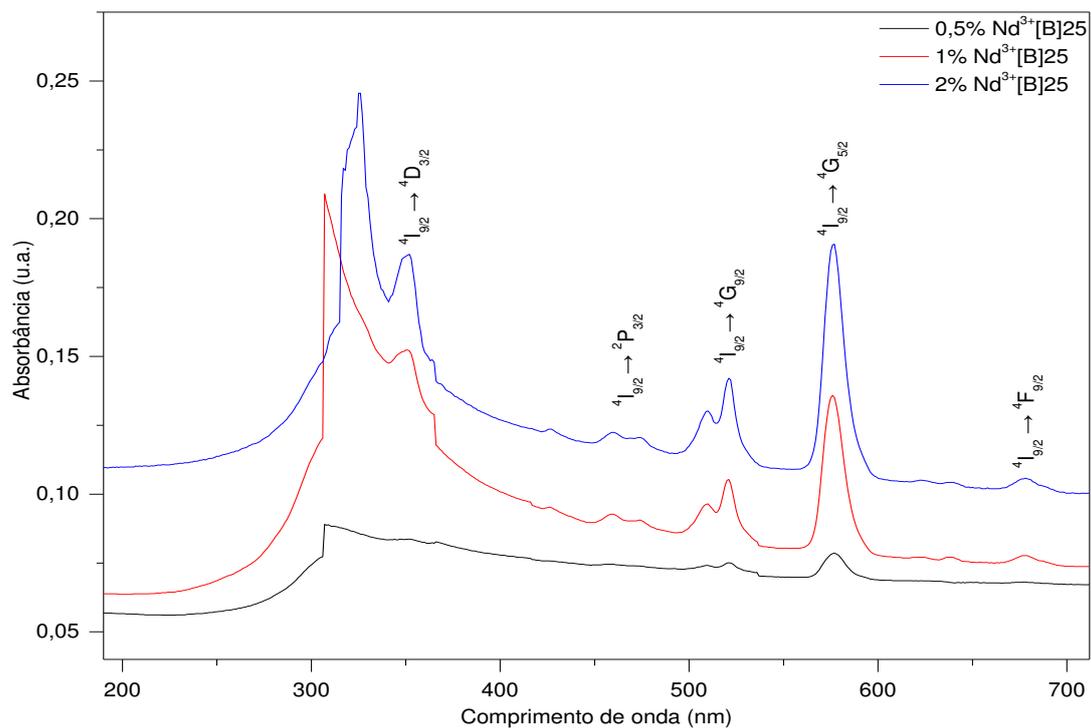


Figura 58 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, utilizando solução B do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

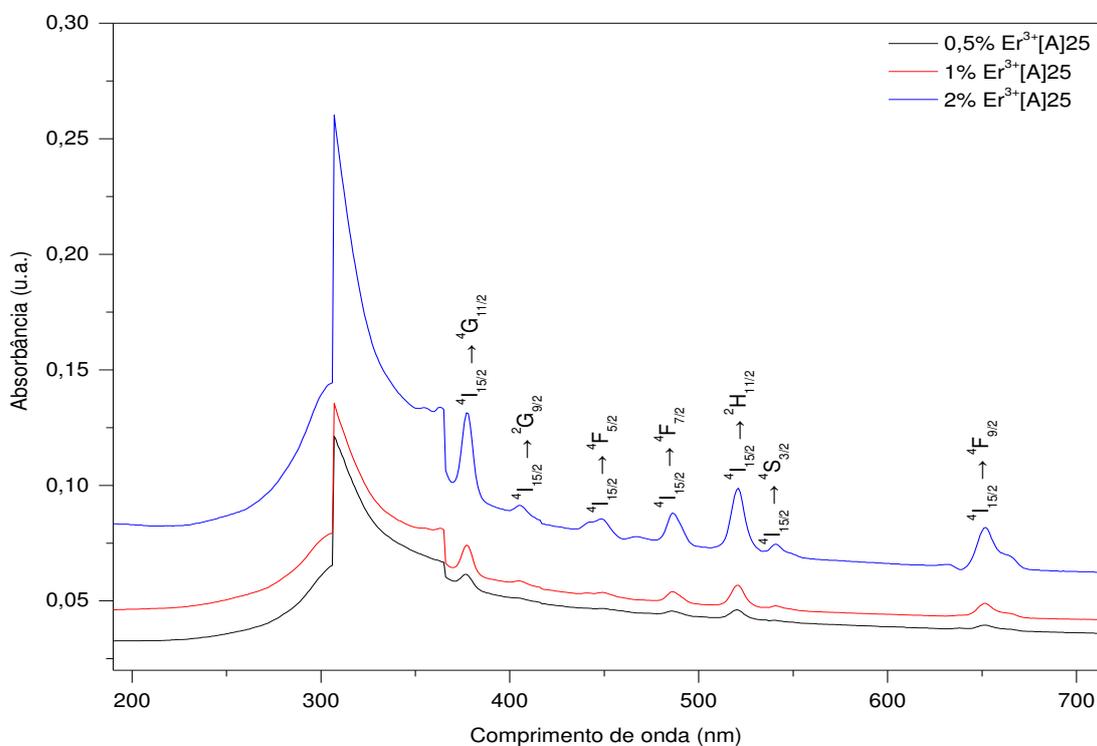


Figura 59 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio, utilizando solução A do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

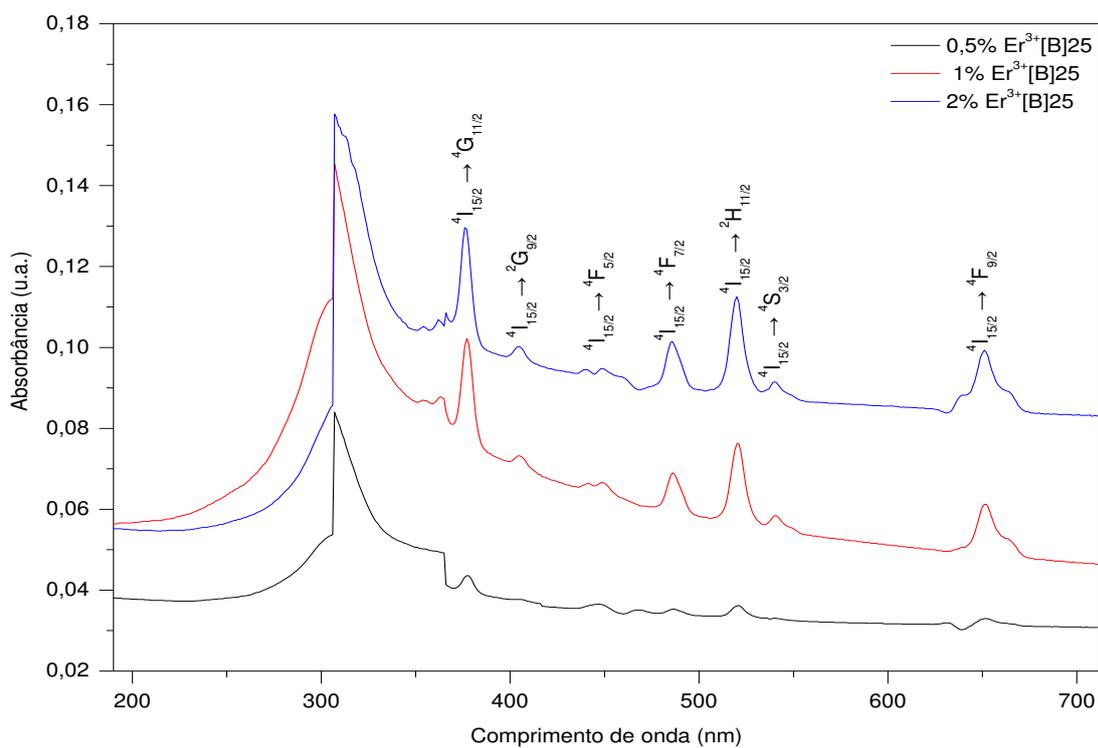


Figura 60 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio, utilizando solução B do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

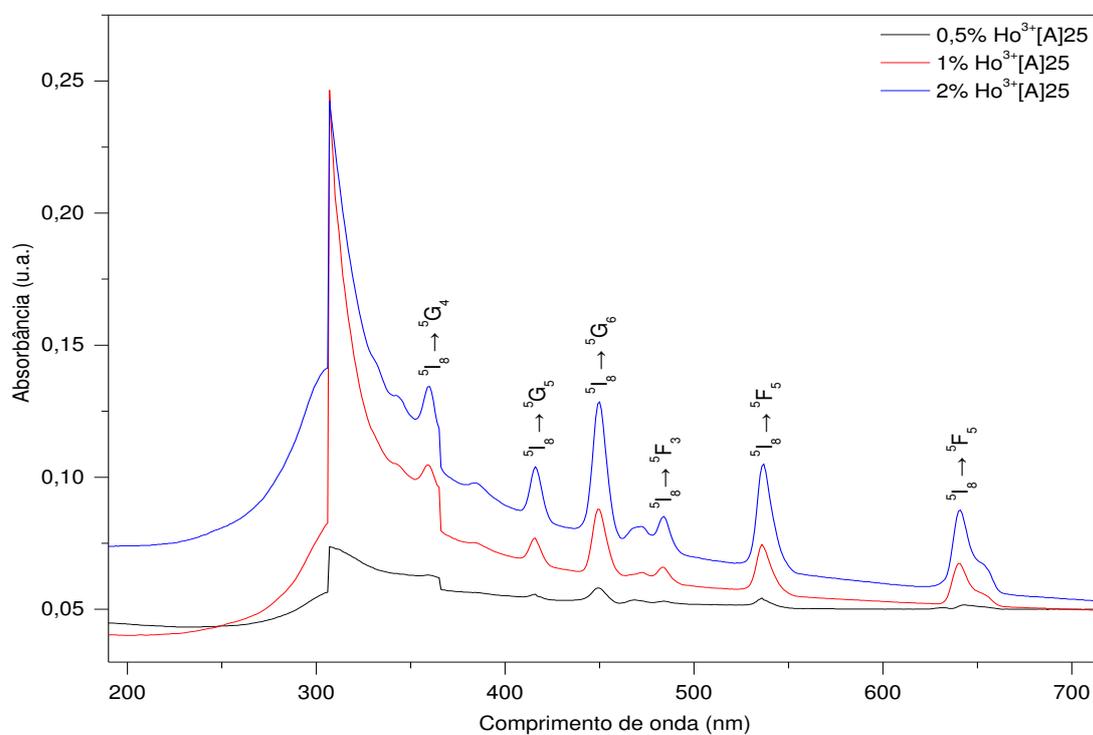


Figura 61 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio, utilizando solução A do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

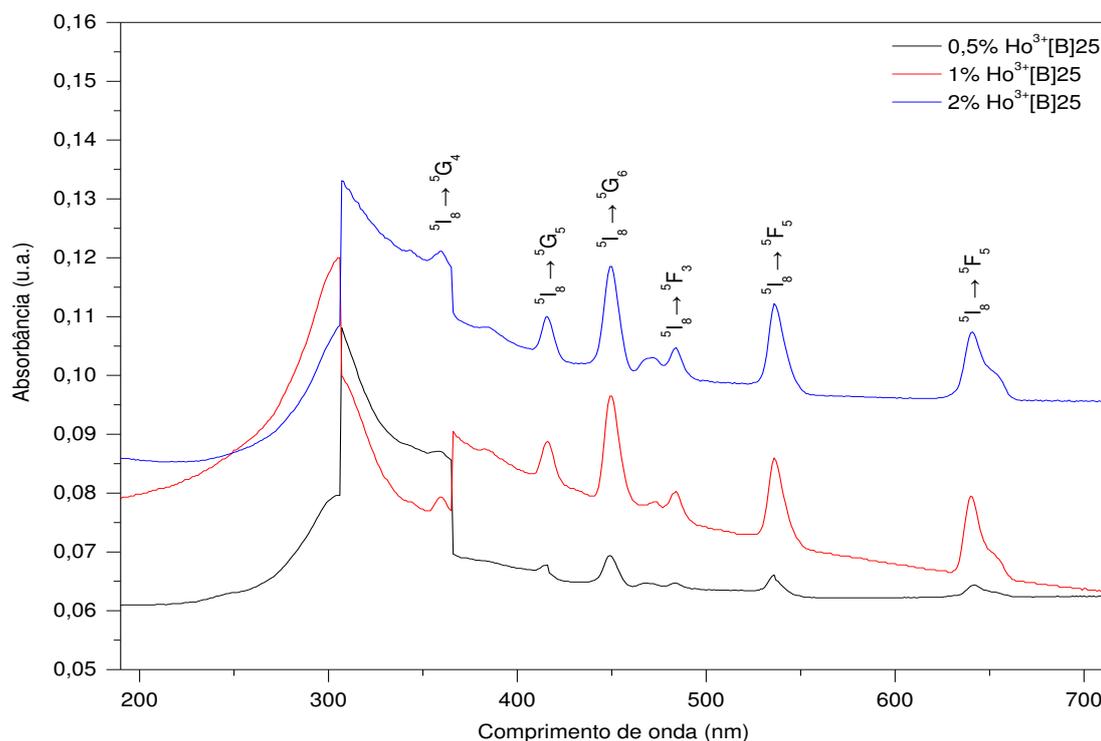


Figura 62 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de hólmio, utilizando solução B do íon lantanídeo. **Fonte:** Própria (2016).

Conforme as Figuras 57 e 58, verifica-se bandas de absorção dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% do neodímio, centradas em 351, 475, 520, 574 e 677 nm (para os monólitos dopados com solução A de neodímio) e em 351, 474, 521, 575 e 680 nm (para os monólitos dopados com solução B de neodímio), correspondentes às transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4D_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, respectivamente.

Estudo de Manuel *et al.* (2012), o qual investiga as propriedades térmicas e ópticas do vidro de sílica dopado com íons de neodímio, corrobora os valores encontrados para as transições neste trabalho. Estudos de Chen *et al.* (2011), Eslami *et al.* (2013) e Bouras *et al.* (2014) também confirmam as transições energéticas envolvidas, os quais investigaram as propriedades de materiais vitrocerâmicos em sistema sílica-calcio-magnésio dopado com íons de neodímio; do pó de vidro dopado com neodímio e das propriedades ópticas e estruturais do pó de dióxido de estanho dopado com íons de neodímio, respectivamente. Para todos os trabalhos citados o método de síntese utilizado foi o sol-gel. Todos utilizaram o óxido de neodímio

dissolvido em ácido nítrico, com exceção do trabalho de Bouras *et al.* (2014) os quais utilizaram o acetato de neodímio.

Nas Figuras 59 e 60, verifica-se bandas de absorção dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% do érbio, centradas em 377, 405, 448, 486, 520, 540 e 651 nm (para os monólitos dopados com solução A de érbio) e em 376, 404, 448, 485, 521, 539 e 651 nm (para os monólitos dopados com solução B de érbio), correspondentes às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2G_{9/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, respectivamente.

Estudo de Castañeda (2011), em investigação das propriedades de luminescência dos pós de sílica-titânio dopados com íons de érbio através do processo sol-gel, confirma os valores encontrados para as transições neste trabalho. Pesquisas de Cacciotti *et al.* (2011), Zhao *et al.* (2011), Oladeji *et al.* (2013) e Lukowiak *et al.* (2015) também confirmam as transições energéticas envolvidas, os quais investigaram as propriedades térmicas e luminescentes de fibras de titânio dopados com íons de érbio; a luminescência do sistema sílica-titânio dopado com érbio; as propriedades do óxido de silício dopado com érbio e estudo luminescente de sistemas de sílica dopados com íons de érbio, respectivamente. O método de síntese utilizado foi o sol-gel para todos os trabalhos citados. Com relação às soluções precursoras, Cacciotti *et al.* (2011) utilizaram o nitrato de érbio comercial, Zhao *et al.* (2011) usaram o óxido dissolvido em ácido nítrico, Oladeji *et al.* (2013) utilizou o trifluorometanosulfonato de érbio e Lukowiak *et al.* (2015) dissolveram o óxido de érbio em ácido clorídrico.

Verifica-se nas Figuras 61 e 62 bandas de absorção dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% do hólmio, centradas em 360, 416, 450, 484, 537 e 641 nm (para os monólitos dopados com solução A de hólmio) e em 359, 415, 449, 483, 536 e 640 nm (para os monólitos dopados com solução B de hólmio), correspondentes às transições $^5I_8 \rightarrow ^5G_4$, $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$, $^5I_8 \rightarrow ^5G_6$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_3$, $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$ e $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$, respectivamente.

Trabalhos de Wei *et al.* (2011) e Rai e Fanai (2014) os quais tiveram como objetivo estudar a luminescência do óxido de ítrio co-dopado com hólmio e itérbio e avaliar a dopagem com hólmio do sistema sílica-titânio, respectivamente, corroboram os resultados deste trabalho quanto às transições de energia observadas na região de absorção UV-visível para os monólitos dopados tanto com soluções de cloreto quanto de óxido de hólmio em diferentes composições. No trabalho de Wei *et al.*

(2011), os mesmos utilizaram o óxido de hólmio dissolvido em ácido nítrico, enquanto Rai e Fanai (2014) utilizaram o cloreto de hólmio como precursor do íon lantanídeo. A síntese utilizada para os trabalhos citados foi o método sol-gel.

Analisando as Figuras 57 a 62, observa-se que os picos máximos dos monólitos dopados com neodímio, érbio e hólmio foram em torno de 574, 376 e 450 nm, respectivamente. Praticamente, os picos de absorção foram os mesmos para os monólitos dopados com soluções A e B do lantanídeo.

Na Figura 63 são apresentadas as imagens dos monólitos vítreos puro e dopados com 2% do lantanídeo com as cores complementares, quando submetidos à radiação ultravioleta com lâmpada germicida UV. Os testes de radiação UV foram realizados em todos os monólitos obtidos, porém as imagens observadas são dos monólitos vítreos puro e dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.

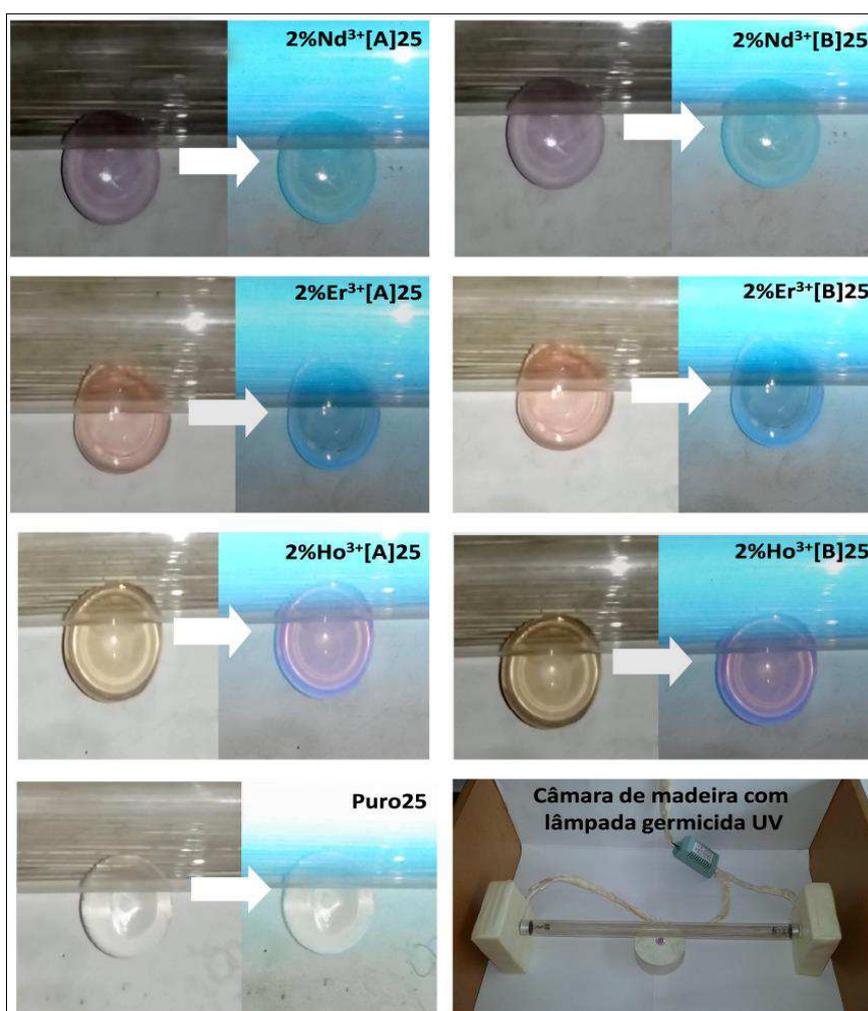


Figura 63 – Imagens dos monólitos vítreos puro e dopados com 2% do lantanídeo, sob radiação ultravioleta com lâmpada germicida UV com as respectivas cores complementares. **Fonte:** Própria (2016).

Observa-se na Figura 63 que as cores complementares dos monólitos dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio foram verde (violeta → verde); verde-azulado (rosa → verde-azulado) e violeta (amarela → violeta), respectivamente.

É importante ressaltar que as ondas eletromagnéticas, dependendo da sua energia, possuem características diferentes, principalmente no que se refere a sua interação com a matéria, sendo utilizados para os mais diversos fins. Vale salientar que as propriedades de ondas eletromagnéticas permanecem inalteradas por todo o espectro de energia (Lenz, 2007).

As ondas eletromagnéticas que podem ser detectadas na região do visível, ocupam uma pequena faixa de todo o espectro. Dentro do visível, existem várias cores as quais apresentam diferentes comprimentos de ondas (λ). Na Tabela 17 são mostradas as cores, as cores complementares verificados quando submetidos à radiação UV, os comprimentos de onda e as frequências dos monólitos vítreos dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio. O monólito puro continuou transparente, não foi verificada cor característica.

Tabela 17 – Cores, cores complementares, comprimentos de onda e as frequências dos monólitos vítreos dopados com 2% do lantanídeo.

Amostra	Cor	Cor Complementar	λ(nm)¹	ν(THz)²
2%Nd³⁺[A]25	Violeta	Verde	380-435	790-690
2%Nd³⁺[B]25				
2%Er³⁺[A]25	Rosa	Verde-azulado	650-780	462-385
2%Er³⁺[B]25				
2%Ho³⁺[A]25	Amarela	Violeta	580-595	517-504
2%Ho³⁺[B]25				

¹ λ : comprimento de onda (nm); ² ν : frequência (THz). **Fonte:** Própria (2016).

Vale salientar que quando se realiza uma medida fotométrica deve-se utilizar uma faixa do espectro na qual a energia radiante seja absorvida ao máximo ou aproximadamente ao máximo a fim de se obter o mais alto grau de sensibilidade. Um material amarelo (como exemplo o dopado com o íon hólmio) absorve o violeta com maior intensidade e, portanto deve ser escolhida a porção violeta para medida do material amarelo. Na maioria das determinações colorimétricas utiliza-se sempre uma faixa espectral cuja cor é complementar à da solução a ser medida.

As Figuras de 64 a 66 apresentam os espectros de absorção eletrônica na região do UV-visível dos monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com 4%, 5% e 10% de neodímio, érbio e hólmio, obtidos após secagem a 25°C.

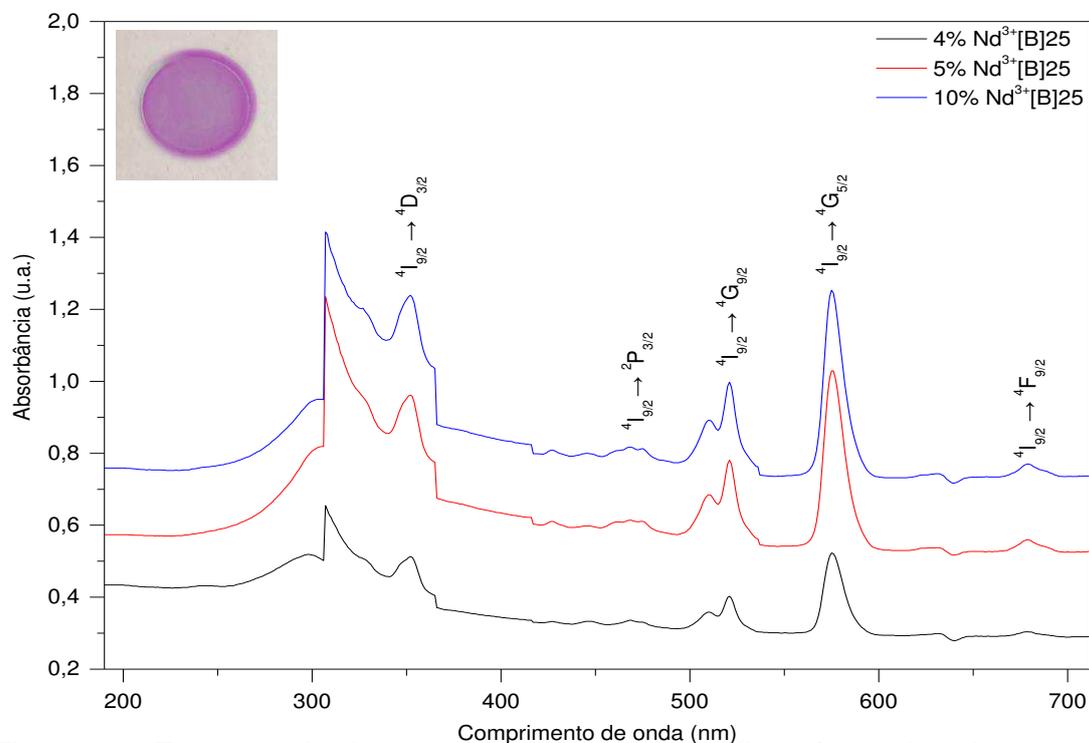


Figura 64 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% do neodímio. **Fonte:** Própria (2016).

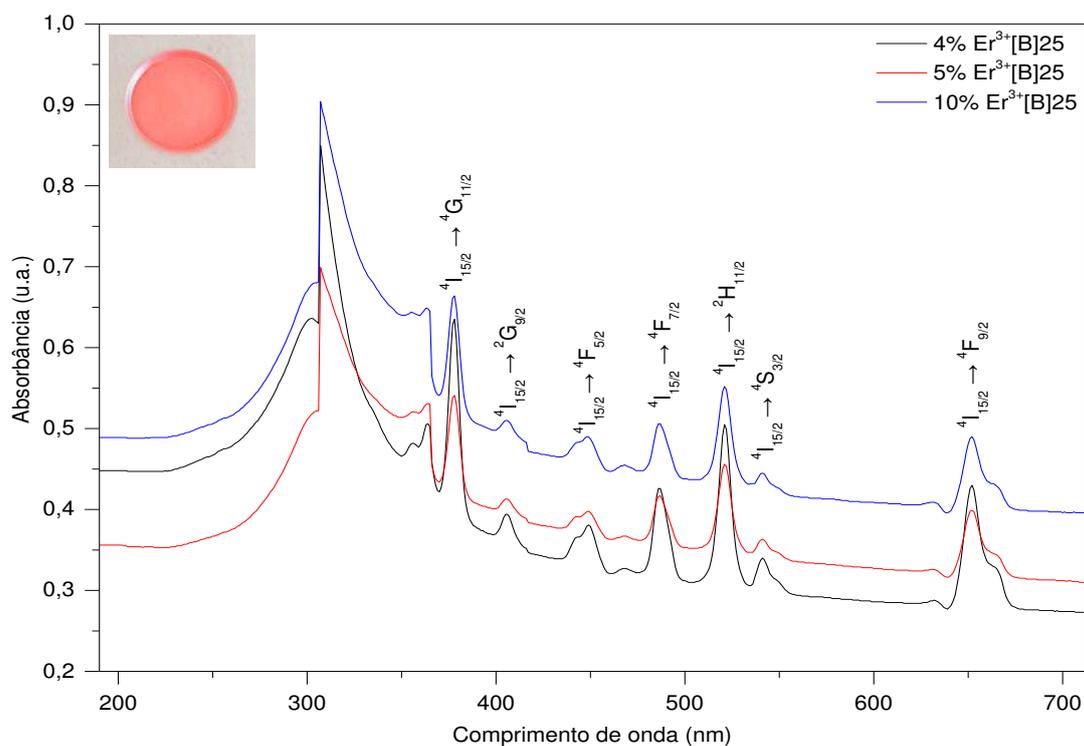


Figura 65 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% do érbio. **Fonte:** Própria (2016).

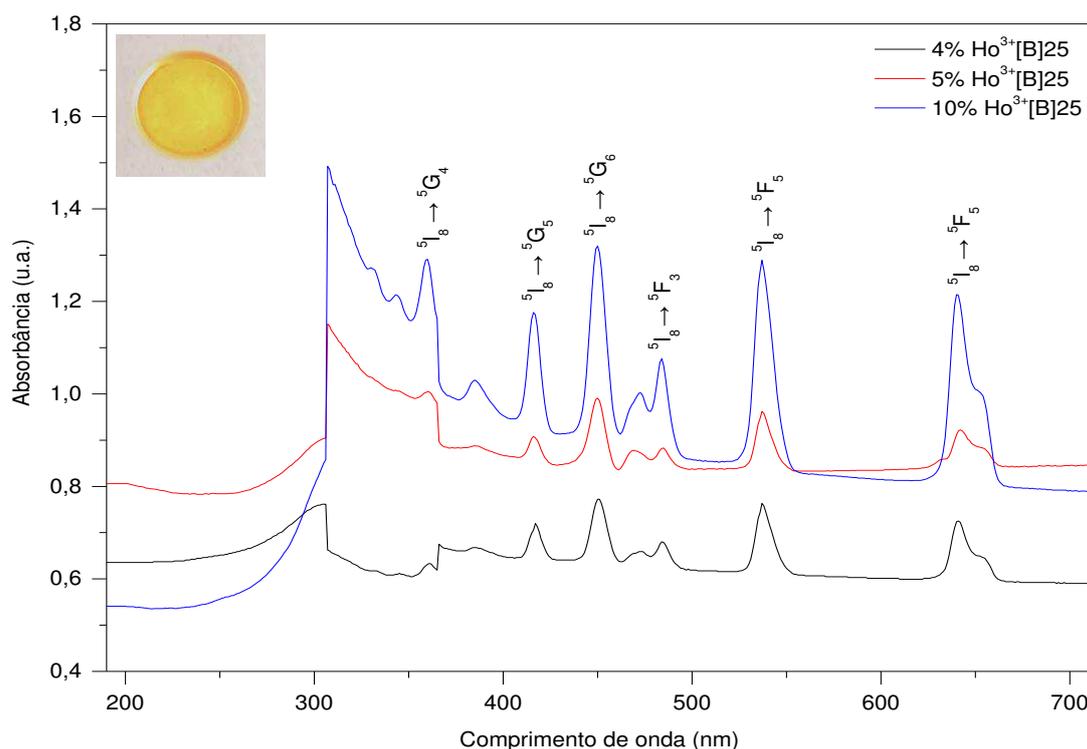


Figura 66 – Espectros de absorção UV-visível dos monólitos vítreos dopados com 4%, 5% e 10% do hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

Observa-se na Figura 64 bandas de absorção dos monólitos dopados com 4%, 5% e 10% do neodímio, centradas em 351, 470, 520, 575 e 677 nm, correspondentes às transições $4I_{9/2} \rightarrow 4D_{3/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 2P_{3/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{9/2}$, $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$ e $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{9/2}$, respectivamente.

Verifica-se na Figura 65 as bandas de absorção dos monólitos dopados com 4%, 5% e 10% do érbio, centradas em 378, 405, 448, 487, 521, 540 e 652 nm, correspondentes às transições $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 2G_{9/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{5/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$ e $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$, respectivamente.

Observa-se na Figura 66 as bandas de absorção dos monólitos dopados com 4%, 5% e 10% do hólmio, centradas em 360, 416, 450, 483, 537 e 640 nm, correspondentes às transições $5I_8 \rightarrow 5G_4$, $5I_8 \rightarrow 5G_5$, $5I_8 \rightarrow 5G_6$, $5I_8 \rightarrow 5F_3$, $5I_8 \rightarrow 5F_5$ e $5I_8 \rightarrow 5F_5$, respectivamente.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA (EL)

A Figura 67 apresenta os espectros de excitação na região do ultravioleta dos monólitos vítreos dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio.

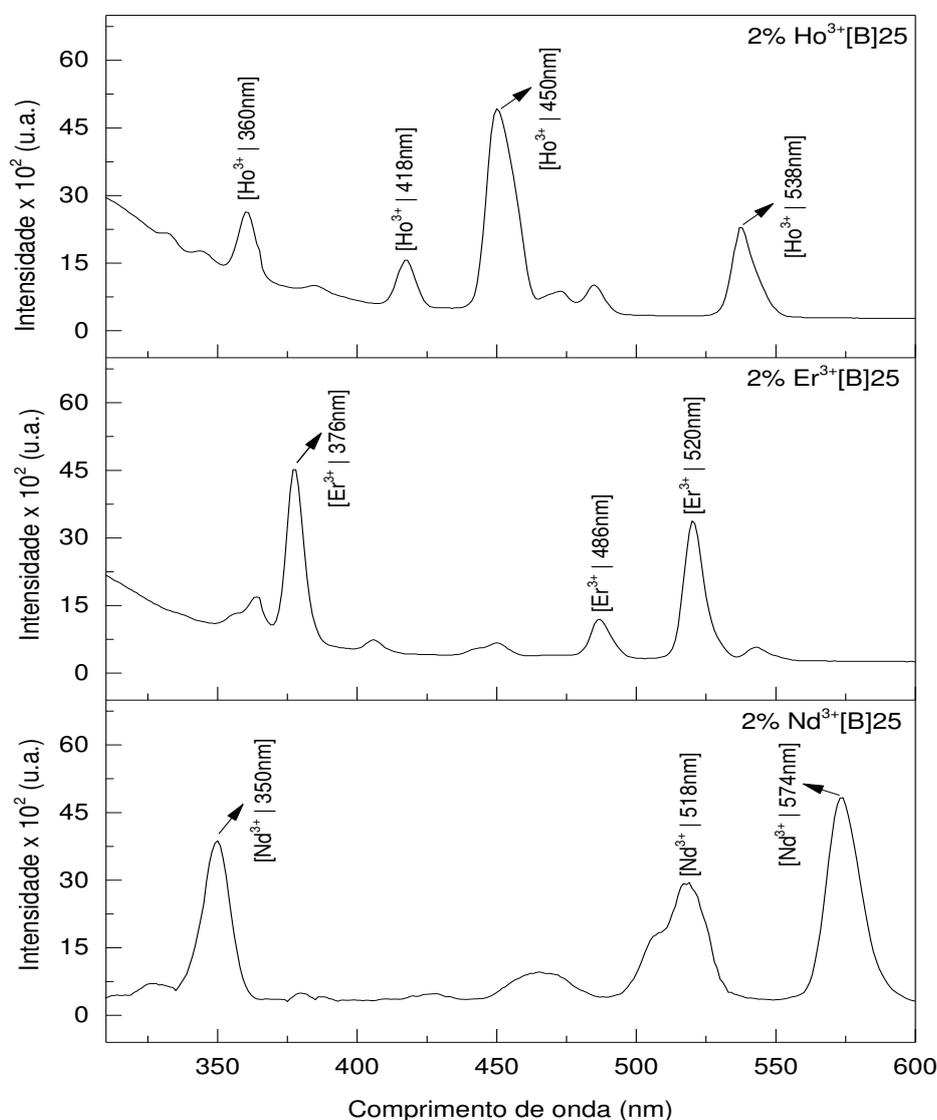


Figura 67 – Espectros de excitação na região do ultravioleta dos monólitos vítreos dopados com 2% de neodímio, érbio e hólmio. **Fonte:** Própria (2016).

Pode-se observar nos espectros de excitação que as transições observadas nos espectros de absorção (UV-VIS) corroboram os resultados. O comprimento de onda máximo de excitação foi de 574, 376 e 450 nm para neodímio, érbio e hólmio; com transições $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$, $4I_{15/2} \rightarrow 4G_{11/2}$ e $5I_8 \rightarrow 5G_6$, respectivamente.

As Figuras 68 e 69 apresentam os espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio, obtidos após secagem a 25°C.

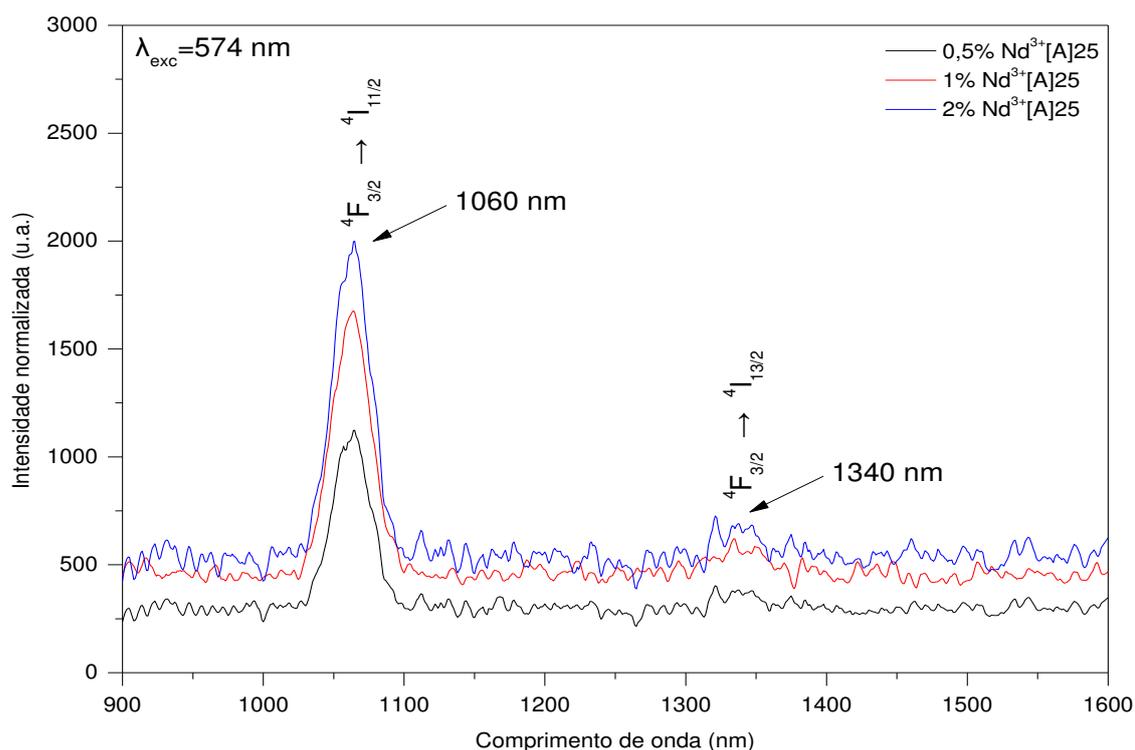


Figura 68 – Espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio – solução A. Comprimento de excitação de 574 nm. **Fonte:** Própria (2016).

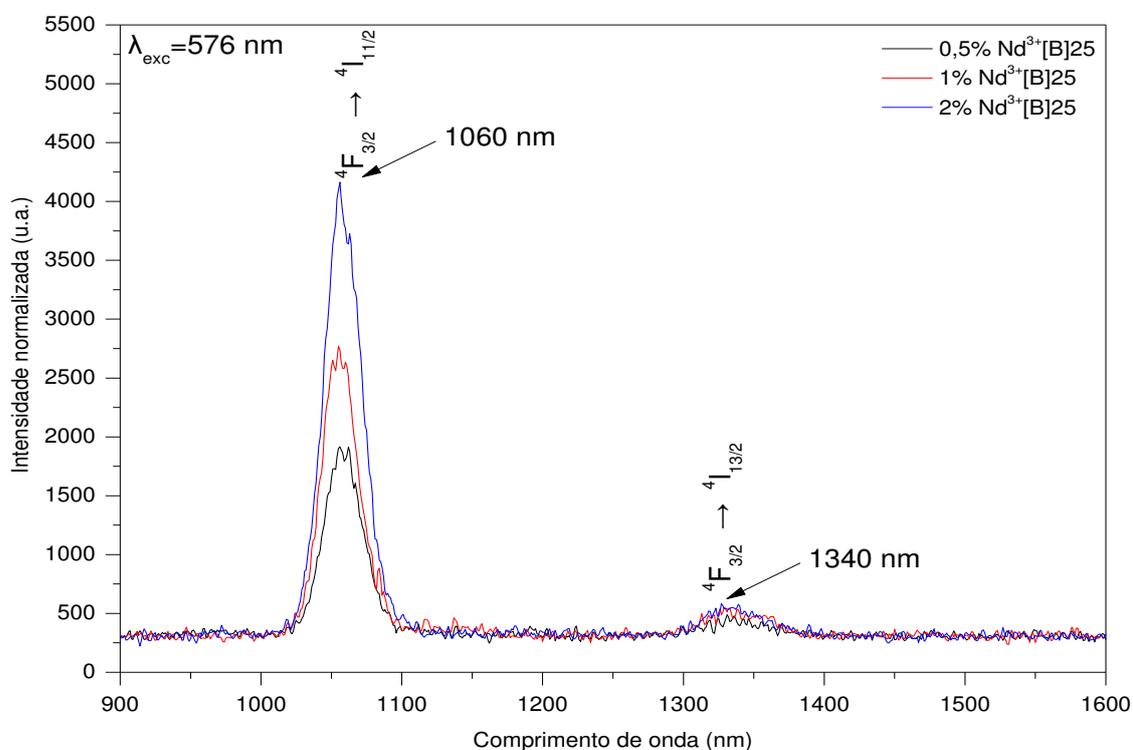


Figura 69 – Espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de neodímio – solução B. Comprimento de excitação de 574 nm. **Fonte:** Própria (2016).

Pode-se observar nas Figuras 68 e 69 que a intensidade de emissão dos monólitos dopados com neodímio foi maior quando utilizada solução B de neodímio. Verifica-se duas bandas características de emissão Nd^{3+} , para os monólitos $0,5\%\text{Nd}^{3+}[\text{A}]25$, $1\%\text{Nd}^{3+}[\text{A}]25$, $2\%\text{Nd}^{3+}[\text{A}]25$, $0,5\%\text{Nd}^{3+}[\text{B}]25$, $1\%\text{Nd}^{3+}[\text{B}]25$ e $2\%\text{Nd}^{3+}[\text{B}]25$ em 1060 nm ($9,43 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$) e 1340 nm ($7,46 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), referente às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente.

O interesse pelo íon Nd^{3+} está atrelado ao fato deste elemento possuir uma configuração eletrônica envolvendo o nível 4f com transições de alta eficiência quântica e emissão de luz na transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, principalmente em vidros, onde a linha de emissão em 1060 nm é uma eficiente transição laser (Henderson e Imbusch, 1989).

O íon Nd^{3+} é muito empregado como meio ativo de lasers na região do infravermelho e como fonte de sinal para materiais de sílica dopados com esse íon. Sua distribuição simplificada de níveis (quatro níveis atômicos) possui absorção na região de 574 nm (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$) e as emissões de maior interesse tecnológico são em torno de 1060 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$) e 1340 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$). Para a primeira emissão citada, encontra-se várias aplicações médicas e odontológicas (lasers de baixa potência), em espectroscopia óptica e processamento de materiais como lasers de média e alta potência; e a segunda pode ser usada em amplificação óptica de telecomunicações, em associação com amplificadores de érbio. Porém, estas emissões podem ser comprometidas por absorções de estado excitado, que constituem canais de perda para o nível metaestável (Camargo e Nunes, 2008).

Na Figura 70 é apresentado o diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} , indicando as transições correspondentes a excitação em 574 nm, com absorções de estado excitado a partir do ${}^4\text{I}_{9/2}$ e emissões a partir do ${}^4\text{F}_{3/2}$.

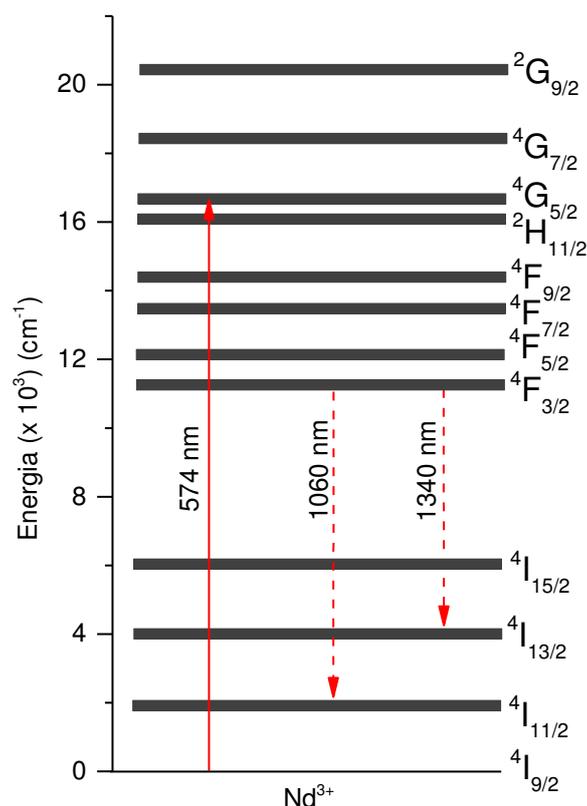


Figura 70 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} com transição correspondente a excitação em 574 nm e absorção de estado excitado a partir do nível $4I_{9/2}$ (seta contínua) e emissões a partir do nível $4F_{3/2}$ (setas tracejadas). **Fonte:** Própria (2016).

O diagrama parcial de níveis de energia do íon Nd^{3+} (Figura 70), indica a absorção de estado excitado em 574 nm referente à transição $4I_{9/2} \rightarrow 4G_{5/2}$, e emissões com energias menores referentes às transições $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ e $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$, em 1060 e 1340 nm, respectivamente.

Trabalho de Garskaite *et al.* (2013) ao estudar as propriedades fotoluminescentes de dióxido de titânio dopado com neodímio e de Bouras *et al.* (2014) ao estudar as propriedades ópticas e estruturais de pó de dióxido de estanho dopado com neodímio, todos pelo método de sol-gel, atribuem a emissão do neodímio em aproximadamente 1060 e 1340 nm às transições $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ e $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$, respectivamente. Trabalho de Ramteke *et al.* (2014) ao estudar as propriedades espectroscópicas dos vidros de borato de lítio dopados com neodímio e de Alcaraz *et al.* (2015) ao investigar nanopós dopados com neodímio, todos pelo método sol-gel, também identificaram as emissões em aproximadamente 1060 nm ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{11/2}$) e 1340 nm ($4F_{3/2} \rightarrow 4I_{13/2}$), os quais comprovam os resultados encontrados neste trabalho.

A Figura 71 apresenta os espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio, obtidos após secagem a 25°C.

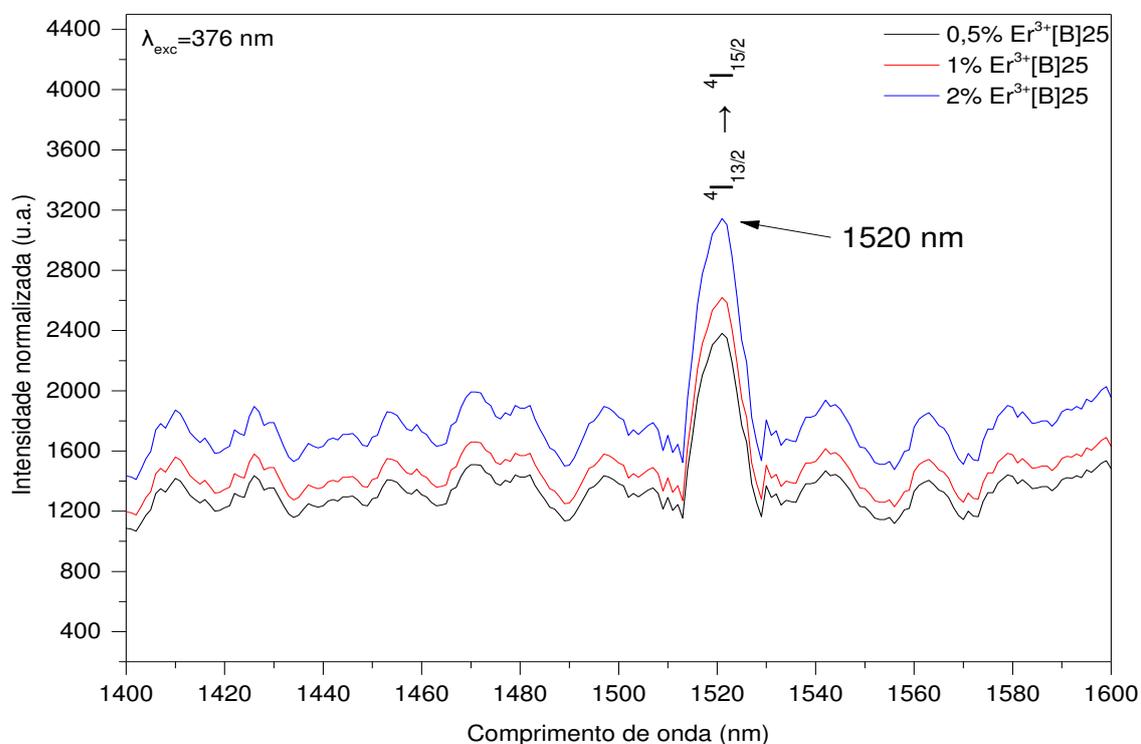


Figura 71 – Espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com 0,5%, 1% e 2% de érbio. Comprimento de excitação de 376 nm. **Fonte:** Própria (2016).

Pode-se observar na Figura 71 que existe uma banda característica de emissão Er^{3+} , para os monólitos $0,5\%\text{Er}^{3+}[\text{B}]25$, $1\%\text{Er}^{3+}[\text{B}]25$ e $2\%\text{Er}^{3+}[\text{B}]25$ em 1520 nm, referente à transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$.

Quando o érbio é incorporado em um sólido, o material deste perturba as funções de onda da camada 4f. Esta perturbação causa duas importantes consequências na qual a matriz receptora induz uma paridade ímpar nas funções de onda da camada 4f tornando as transições parcialmente possíveis e a matriz causa desdobramento Stark dos diferentes níveis de energia que resultam num alargamento das transições ópticas.

Quando o érbio é excitado até altos níveis de energia ele relaxa rapidamente para níveis mais baixos via emissão não-radiativas, porém, a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ é uma exceção a essa regra, pois o decaimento radiativo é muito eficiente, com emissão de luz em 1520 nm ($6,57 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$), resultando em um tempo de vida de algumas dezenas de milissegundos. Com estas características a dopagem com érbio em certos

materiais pode, então, ser estratégica para determinadas áreas. Assim, a dopagem de monólitos vítreos com érbio fica mais sustentável, principalmente, se for possível usar algum mecanismo de bombeio eficiente para favorecer o acesso aos níveis permitidos desse lantanídeo.

Esta transparência, somada ao seu alto índice de refração, o faz um excelente candidato para a formação de guias de onda em regiões espectrais de interesse, tendo alto confinamento eletromagnético e permitindo o desenvolvimento de circuitos fotônicos de alta densidade.

Na Figura 72 é apresentado o diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} , indicando as transições correspondentes a excitação em 376 nm, com absorções de estado excitado a partir do $^4\text{I}_{15/2}$ e emissões a partir do $^4\text{I}_{13/2}$.

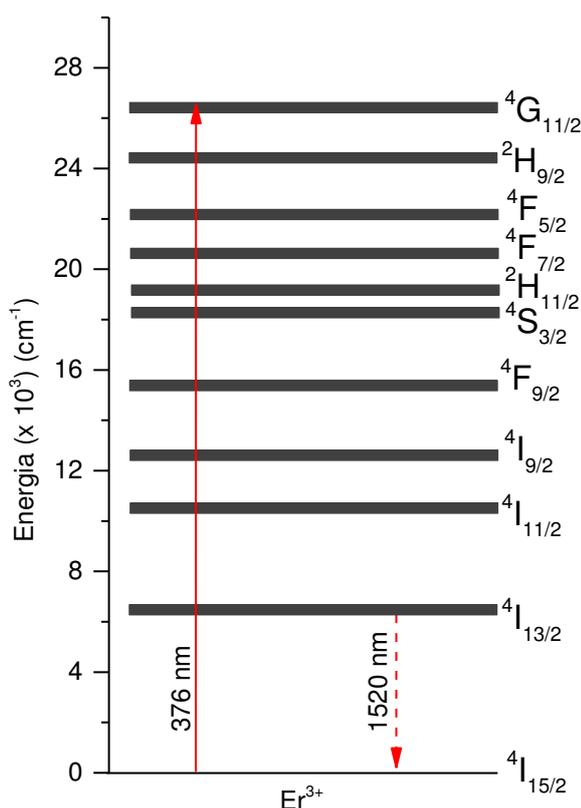


Figura 72 – Diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} com transição correspondente a excitação em 376 nm e absorção de estado excitado a partir do nível $^4\text{I}_{9/2}$ (seta contínua) e emissão a partir do nível $^4\text{I}_{13/2}$ (seta tracejada). **Fonte:** Própria (2016).

O diagrama parcial de níveis de energia do íon Er^{3+} (Figura 72), indica a absorção de estado excitado em 376 nm referente à transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$, e emissão com energia menor referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, em 1520 nm.

Trabalhos de Lukowiak *et al.* (2015) e de Caixeta *et al.* (2016) ao estudar as propriedades luminescentes de vidros dopados com érbio pelo método sol-gel, atribuem a emissão do érbio em aproximadamente 1520 nm com transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Trabalhos de Fei *et al.* (2016) em estudo das propriedades luminescentes de complexos coordenados com íon de érbio, de Silva *et al.* (2016) ao abordar os avanços recentes em espectroscopia de lantanídeos no Brasil e de Morea *et al.* (2016) em investigação das propriedades de luminescência de filmes fluoroteluritos dopados com érbio, também identificaram a emissão em aproximadamente 1520 nm ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), os quais corroboram os resultados encontrados neste trabalho.

Vale salientar que não foram obtidos os espectros de emissão na região do infravermelho dos monólitos vítreos dopados com hólmio, pois a varredura da análise de emissão foi entre 900 e 1600 nm e conforme a literatura, a emissão de monólitos vítreos dopados com hólmio é verificada no comprimento de onda de 2100 nm e energia de $4,76 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$, atribuídas à transição de $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$.

Trabalhos de Yang *et al.* (2015) ao estudar as propriedades ópticas de materiais cerâmicos transparentes policristalinos dopadas com hólmio (Ho:YAG), de Librantz *et al.* (2007) em estudo de vidros de fluoretos dopados com hólmio e de Lather *et al.* (2015) que estudaram a absorção óptica e análise de fluorescência de vidros de borato dopado com hólmio, atribuem a emissão do lantanídeo em aproximadamente 2100 nm, com transição $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$. Da mesma forma, trabalhos de Wang *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2016) destacaram a transição, ao estudar materiais vítreos silicoaluminosos dopados com hólmio pelo método sol-gel.

5 CONCLUSÃO

O processo sol-gel demonstrou ser eficaz na obtenção de monólitos vítreos silicoaluminosos puro e dopados com íons de neodímio, érbio e hólmio com percentuais de 0,5%, 1%, 2%, 4%, 5% e 10% do lantanídeo, via catálise ácida. Foram obtidos 28 monólitos vítreos após secagem a 25°C e 28 tratados termicamente a 250°C por uma hora.

Após as sínteses e caracterizações dos monólitos vítreos, conclui-se que:

- ✓ O tempo mínimo e máximo de secagem dos monólitos vítreos foram de 17 e 25 dias, respectivamente. Os monólitos dopados com 0,5% de hólmio a partir da solução A (0,5%Ho³⁺[A]25) e da solução B (0,5%Ho³⁺[B]25), apresentaram os menores tempos de secagem, com percentuais de remoção de 28,6% e 37,8%, respectivamente;
- ✓ Pelas curvas TG/DTG, verificou-se que a estabilidade térmica dos monólitos vítreos diminuiu com o aumento do percentual do íon lantanídeo, verificado pela elevação da perda de massa total, atribuído a maior desordem no sistema. Com base nas curvas DTA foi possível verificar um evento endotérmico entre 1160 e 1220°C atribuído a transformação de fase dos monólitos vítreos;
- ✓ Pelos difratogramas de raios-X, foram observadas bandas com intensidade máxima próximas a 23°(2θ), atribuídas à estrutura sem ordenamento de longo alcance, característicos de materiais amorfos. As micrografias dos monólitos vítreos obtidos após o tratamento térmico se mostraram mais densas, devido à redução de aglomerados em sua superfície, tornando-os mais regulares.
- ✓ Com base nas microdurezas Vickers, os monólitos vítreos puro e dopados com 0,5% do íon lantanídeo apresentaram os maiores resultados, sendo o dopado com érbio a partir da solução A (0,5%Er³⁺[A]25) o maior valor verificado;
- ✓ Pelos espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR), verificou-se no espectro do precursor tetraetilortosilicato (TEOS) uma banda em torno de 961 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento assimétrico do grupo silanol. Nos monólitos dopados

com neodímio, érbio e hólmio, observou-se um deslocamento de banda para aproximadamente 950 cm^{-1} , atribuído à dopagem dos íons lantanídeos;

- ✓ Pela espectroscopia de absorção na região do UV-visível (UV-VIS) dos monólitos vítreos dopados com neodímio, érbio e hólmio, foram obtidos espectros com picos máximos em torno de 574, 376 e 450 nm, respectivamente. Praticamente, os picos de absorção dos monólitos vítreos dopados com soluções A e B dos íons lantanídeos foram os mesmos;
- ✓ A partir da espectroscopia de luminescência dos monólitos vítreos dopados com neodímio, verificou-se absorção de estado excitado em 574 nm referente à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$, e emissões referentes às transições $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, em 1060 e 1340 nm, respectivamente. As intensidades das emissões foram maiores para os dopados com neodímio a partir da solução B do íon lantanídeo, com maior valor para o dopado com 2% ($2\%Nd^{3+}[B]25$);
- ✓ Pela espectroscopia de luminescência dos monólitos vítreos dopados com érbio, verificou-se a absorção de estado excitado em 376 nm referente à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$, e emissão referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, em 1520 nm. A maior intensidade de emissão foi observada para o dopado com 2% ($2\%Er^{3+}[B]25$);

Assim, os monólitos vítreos silicoaluminosos dopados com neodímio e érbio em diferentes percentuais, possui grande potencial para aplicações em dispositivos fotônicos, como lasers de estado sólido usados na espectroscopia óptica e em procedimentos médico-cirúrgicos e odontológicos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Sintetizar monólitos vítreos dopados com íons lantanídeos com outros percentuais de sílica e alumínio, como também utilizar o tetrametilortossilicato (TMOS) como precursor de silício e o metanol como solvente na síntese sol-gel;
- ✓ Obter monólitos vítreos na forma de aerogéis com uso de autoclave, visando uma melhor organização estrutural e menor tempo de secagem;
- ✓ Preparar monólitos vítreos co-dopados com neodímio e itérbio ($\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), érbio e itérbio ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) e, hólmio e túlio ($\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$), com o objetivo de aumentar a intensidade e tempo de duração de luminescência persistente, como também a produção de defeitos de maior energia;
- ✓ Estudar o perfil de emissão dos monólitos obtidos pela técnica de termoluminescência. A termoluminescência é a emissão de luz em resultado do aquecimento dos monólitos vítreos após absorção prévia de energia de fonte ionizante;
- ✓ Investigar as propriedades ópticas não-lineares dos monólitos vítreos obtidos, com geração de novas frequências, através de processos de geração de harmônicos, soma e diferença de frequências ou auto-modulação de fase, visando determinar a eficiência quântica de luminescência.

REFERÊNCIAS

- AEGERTER, M.A.; JAFELICCI JR.; M.; SOUZA, D.F.; ZANOTTO, E.D. **Sol-Gel Science and Thecnology**. World Scientific, Singapura, 1989.
- AELION, R.; LOEBEL, A.; EIRICH, F.J. **Am. Chem. Soc**, 72, 5705, 1950.
- ALCARAZ, L.; ISASI, J.; CABALLERO, A.C.; IZQUIERDO, J.G.; BAÑARES, L. Nanopowders $Y_{1-y}Nd_yV_1-xCr_xO_4$ with $y^{1/40}$ and $x^{1/40}$, 0.1, 0.2 and 0.5 synthesized by a sol-gel process. Relationship between morphological characteristics and optical properties. **Journal of Luminescence**, 161, p.110–116, 2015.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v.25, n.5, p.835-841, 2002.
- ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. **Vidros, Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola**, São Paulo, v.24, n.2, p.9-19, 2001.
- BERTOLINI, M.J.; ZAGHETE, M. A. Uso das técnicas de infravermelho e de ressonância magnética nuclear na caracterização da reação ácido-base de um cimento odontológico experimental. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 5, 1231-1234, 2009.
- BITENCOURT, J.F.S.; VENTIERI, A.; GONÇALVES, K.A.; PIRES, E.L.; MITTANI, J.C.; TATUMI, S.H. A comparison between neodymium doped alumina samples obtained by Pechini and sol-gel methods using thermo-stimulated luminescence and SEM. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p.2956-2959, 2010.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**, Ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- BOURAS, K.; REHSPRINGER, J.L; SCHMERBER, G.; RINNERT, H.; COLIS, S.; FERBLANTIER, G.; BALESTRIERI, M.; IHIWAKRIM, D.; DINIA, A.; SLAOU, A. Optical and structural properties of Nd doped SnO_2 powder fabricated by the sol-gel method. **J. Mater. Chem. C**, 2, 8235–8243, 2014.
- BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM, 141p, 2014. ISSN: 0101 2053.
- BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. **Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel Processing**. Harcourt Brace Jovanovich Academic Press, Inc, Boston, 1990. ISBN-13: 978-012-134970-7. ISBN-10: 0-12-134970-5.
- BUCKLEY, A.; GREENBLATT, M. The Sol-Gel preparation of silica gels. **Journal of Chemical Education**, v.71, n.7, 1994.
- BUIJS, M.; MEYERINK, A.; BLASSE, G. **J. Lumin.**, 37 (1987).

CACCIOTTI, I.; BIANCO, A.; PEZZOTTI, G.; GUSMANO, G. Synthesis, thermal behaviour and luminescence properties of rare earth-doped titania nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, 166, 751–764, 2011.

CAIXETA, F.J.; AQUINO, F.T.; PEREIRA, R.R.; GONÇALVES, R.R. Broad and intense NIR luminescence from rare earth doped SiO₂–Nb₂O₅ glass and glass ceramic prepared by a new sol gel route. **Journal of Luminescence**, 171, p.63–71, 2016.

CAMARGO, A.S.S.; NUNES, L.A.O. Técnica de bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras. **Quim. Nova**, Vol. 31, n°. 8, 2083-2090, 2008.

CASTAÑEDA, J. Saturation effect of up-conversion luminescence from erbium-doped, silicatitania sol-gel powders. **Journal of Rare Earths**, Vol. 29, No. 5, P. 420, 2011.

CHANG, R.; GOLDSBY, K.A. **Química**, 11^a edição. McGraw-Hill Education, 2013. ISBN 0073402680 / 9780073402680.

CHATZISTAVROU, X.; TSIGKOU, O.; AMIN, H.D.; PARASKEVOPOULOS, K.M.; SALIH, V.; BOCCACCINI, A.R. Sol-gel based fabrication and characterization of new bioactive glass-ceramic composites for dental applications. **Journal of the European Ceramic Society**, 32, p.3051-3061, 2012.

CHEN, J.; HUANG, X.; WANG, L.; ZHANG, Q. Preparation and properties of Nd:YAG ultra-fine powders. **Journal of Rare Earths**, Vol. 29, No. 1, p. 44, 2011.

CHEN, W.; LI, F.; LIU, L.; LI, Y. Synthesis of Nano-sized Yttria via a Sol-Gel Process Based on Hydrated Yttrium Nitrate and Ethylene Glycol and Its Catalytic Performance for Thermal Decomposition of NH₄ClO₄. **Journal of Rare Earths**, 24, 543 – 548, 2006.

CHIU, C.K. **Polymer-Silica Nanocomposites: a Versatile Platform for Multifunctional Materials**. 2012. 180f. A dissertation submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University, Raleigh, North Carolina.

CONNELLY, N.G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R.M.; HUTTON, A.T. **Nomenclature of Inorganic Chemistry – IUPAC Recommendations**, RSC, Publishing Cambridge, 2005.

CORRIU, R.; ANH, N.T. **Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials**, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**, Wiley Chichester, 2006.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico] – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007. ISBN: 978-85-7430-702-2.

DELUCA, J.A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **J. Chem. Educ.**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.

DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. M. The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. **Applied Optics**, v.2, p. 675, 1963.

DOREMOS, R.H. **Glass Science**, John Wiley & Sons, Inc, NY, 1973.

DRESSLER, M.; NOFZ, M.; KLOBES, P.; DÖRFEL, I.; REINSCH, S. Differences between films and monoliths of sol-gel derived aluminas. **Thin Solid Films**, 519, p.42-51, 2010.

DUHAN, S.; DEVI, S.; SINGH, M. Structural characterization of Nd-doped in silica host matrix prepared by wet chemical process, **Journal of Rare Earths**, vol. 27, n.1, p. 83, 2009.

EBELMEN, M. **Ann. Chemie Phys.** v .16, p. 129, 1846.

ESLAMI, M.; HAMNABARD, Z.; NEMATI, A. Synthesis and spectral properties of Nd-doped glass-ceramics in SiO₂-CaO-MgO system prepared by sol-gel method. **Journal of Rare Earths**, v.31, n.6, p.595, 2013.

FARIA, E.H.; NASSAR, E.J.; CIUFFI, K.J.; VICENTE, M.A.; TRUJILLANO, R.; RIVES, V. e CALEFI, P.S. New Highly Luminescent Hybrid Materials: Terbium Pyridine-Picolinate Covalently Grafted on Kaolinite. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v.3, p.1311-1318, 2011.

FEI, B.; YAN, P.; Liu, T.; Yang, F.; Li, G. Synthesis and NIR luminescence of a series of salen type erbium complexes. **Journal of Luminescence**, 177, p.380–386, 2016.

FOKIN, V. M.; ZANOTTO, E. D.; YURITSYN, N. S.; SCHMELZER, J.W.P. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 year perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.274, p.2681, 2006.

FONSECA, F. R. A. ; MORAIS, C. R. S. ; OLIVEIRA, F.C ; OLIVEIRA, N. M. S. . Morphological and Spectrometric Properties of Glass Matrix Silicoaluminates doped with Neodymium oxide and chloride by the sol-gel Route. **In: 17 th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials**, Program and Abstracts, Zurich, 2010.

FUJITA, F.; TOKUDOME, Y.; NAKANISHI, K.; MIURA, K.; HIRAO, K. Cr³⁺-doped macroporous Al₂O₃ monoliths prepared by the metal-salt-derived sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354, p.659-664, 2008.

GALEMBECK, A.; Aluminum polyphosphate gels structural evolution probed by NMR spectroscopy. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v.14, n.6, 2003.

GARCIA-HERAS, M.; JIMENEZ-MORALES, A.; CASAL, B.; GALVAN, J.C.; RADZKI, S.; VILLEGAS, M.A. Preparation and electrochemical study of cerium-silica sol-gel thin films, **Journal of Alloys and Compounds**, 380, 219–224, 2004.

GARSKAITE, E.; FLØ, A.S.; HELVOORT, A.T.J.V.; KAREIVA, A.; OLSEN, E. Investigations of near IR photoluminescence properties in TiO₂:Nd,Yb materials using hyperspectral imaging methods. **Journal of Luminescence**, 140, p.57–64, 2013.

GEFFCKEN, W.; BERGER, E. Verfahren zur Änderung Reflexionsvermögens Optischer Gläser, Deutsches Reichspatent 736 411, **Assigned to Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Jena**, 1939.

GHOUL, J.E.; MIR, L.E. Sol–gel synthesis and luminescence of undoped and Mn-doped zinc orthosilicate phosphor nanocomposites. **Journal of Luminescence**, 148, p.82–88, 2014.

GONZALEZ, R.D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts. **Catalysis Today**, v.35,n.3, p.293-317, 1997.

GUIMARÃES, A.P.; VIANA, A.P.P.; LAGO, R.M.; MOHALLEM, N.D.S. The effect of thermal treatment on the properties of sol–gel palladium–silica catalysts. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 304, 1-3, 70–75, 2002.

GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, p. 158-164, 1996.

HAN, X.; LIN, J.; LI, Z.; QI, X.; LI, M.; WANG, X. Photoluminescent properties of Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂: Dy³⁺ phosphor films prepared by sol-gel process. **Journal of Rare Earths**, 26, n.6, p. 904, 2008.

HELSEN, L.; BULCK, E.V.; HERY, J.S. Total recycling of CCA treated wood waste by low-temperature pyrolysis. **Waste Management**, v.18, n.6-8, p.571-578, 1998.

HENCH, L. L. **Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing**. In: Hench, L. L., Ulrich, D. R. (Editores). *Science of Ceramic Chemical Processing*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2^a Ed. p.52-65, 1985.

HENCH, L. L.; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chem. Ver**, 90, p.33-72, 1990.

HENDERSON, B. AND IMBUSCH, G. F., **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**, Oxford Science Publications, 1989.

HIRATSUKA, R.S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S.H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**, v.18, n 2, p.171-180, 1995.

IBRAHEM, S.; IBRAHEM, H. Synthesis and Study the Effect of H₂O/TEOS ratio of the Silica xerogel by Sol-Gel method. **Int. Arch. App. Sci. Technol**, V.5, 2014.

ISSLER, S.L.; TORARDI, C.C. Solid state chemistry and luminescence of Xray phosphors. **J. Alloys Compd.**, v. 229, p. 54-65, 1995.

JANA, P.; JAYAN, P.S.; MANDAL, S.; BISWAS, K. Microstructural design of neodymium-doped lanthanum–magnesium hexaaluminate synthesized by aqueous sol–gel process. **J Mater Sci**, 50:344–353, 2015.

JIWEI, Z.; BO, S.; XI, Y.; LIANGYING, Z. Preparation and spectral properties of Nd₂O₃-doped silica-based glasses prepared by the sol–gel process. **Ceramics International**, 28, p.737-40, 2002.

JOHNSON, A.M.; SIMPSON, W.M. Continuous-wave mode-locked Nd:YAG-pumped subpicosecond dye lasers. **Opt Lett.**, 8, p.554, 1983.

JOSÉ, N.M.; PRADO, L.A.S.A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: preparação e algumas aplicações, **Química nova**, Vol. 28, nº 2, p. 281-288, 2005.

KAJIHARA, K. Recent advances in sol–gel synthesis of monolithic silica and silica-based glass. **Journal of Asian Ceramic Societies**, 1, p.121-133, 2013.

KELLER, C. Application of centrifuging to heavy metal studies in soil solutions. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.26, p.1621-1636, 1995.

KOAO, L.F.; SWART, H.C.; DEJENE, F.B. Effects of aluminum co-doping on photoluminescence properties of Ce³⁺-doped SiO₂ glasses. **Journal of Rare Earths**, v28, p. 206, 2010.

KOECHNER, W. **Solid-State Laser Engineering**, 2 Ed., Germany, Springer,1988.

KUMAR, B.R.; BASHEER, N.S.; MANUEL, A.; KURIAN, A.; GEORGE, S.D. Effect of Annealing Temperature on the Thermo-Optic Properties of Holmium Doped Silica Glasses Prepared by Sol-Gel Method. **AIP Conf. Proc**, 1391, 158, 2011.

KURIKI, K.; KOIKE, Y.; OKAMOTO, Y. Plastic optical fiber lasers and amplifiers containing lanthanide complexes. **Chem Rev**, 102(6):2347-56, 2002.

LATELLA, B.A.; SWAIN, M.V.; IGNAT, M. Indentation and Fracture of Hybrid Sol-Gel Silica Films. **Nanoindentation in Materials Science**, Intech, cap8, p.133-160, 2012.

LATHER, M.; AGHAMKAR, P.; SANGHI, S. Optical absorption and fluorescence spectral analysis of Ho³⁺ ions doped zinc bismuth borate glasses. **J Integr Sci Technol**, 3(2), p.28-33, 2015.

LENZ, G. **Métodos Fotométricos**. Biofísica, 1997

LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L. Preparation of Silica by Sol-Gel Method Using Formamide. **Materials Research**, v.4, n.3, 189-194, 2001.

LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L.; Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida. **Química Nova**, v.25, n.6, p.893-896, 2002.

LIBRANTZ, A.F.H.; JACKSON, S.D.; JAGOSICH, F.H.; GOMES, L.; POIRIER, G.; RIBEIRO, S.J.L.; MESSADDEQ, Y. Excited state dynamics of the Ho³⁺ ions in holmium singly doped and holmium, praseodymium-codoped fluoride glasses. **Journal of Applied physics**, 101, 123111, 2007.

LI, P.; ZHANG, H.; CHEN, X.; WANG, Q. Diode-pumped Nd:YAG ceramic laser at 946 nm passively Q-switched with a Cr⁴⁺:YAG saturable absorber. **Optics & Laser Technology**, v.44, n.3, p.578-581, 2012.

LIN, L.; YIN, M.; SHI, C.; ZHANG, W.; YOU, B. Synthesis and Luminescence Properties of Red Phosphors : Mn²⁺ Doped MgSiO₃ and Mg₂SiO₄ Prepared by Sol-Gel Method. **Journal of Rare Earths**, v.24, p.104, 2006.

LUKOWIAK, A.; CHIAPPINI, A.; CHIASERA, A.; RISTIC, D.; VASILCHENKO, I.; ARMELLINI, C.; CARPENTIERO, A.; VARAS, S.; SPERANZA, G.; TACCHEO, S.; PELLI, S.; BATTISHA, I.K.; RIGHINI, G.C.; STREK, W.; FERRARI, M. Sol-gel-derived photonic structures handling erbium ions luminescence. **Opt Quant Electron**, 47:117–124, 2015.

MALDONADO, E.P. **Estudo dos mecanismos de geração de pulsos ultracurtos em lasers de neodímio com bombeamento contínuo longitudinal**. 1995. Tese de doutorado. Ipen - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP. São Paulo-SP.

MANUEL, A.; KUMAR, B.R.; BASHEER, N.S.; KUMARI, B.S.; PAULOSE, P.I. Thermo-optic characterization of neodymium/nickel doped silica glasses prepared via sol-gel route. **Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.98, p.474-478, 2012.

MATOS, M.G.; CALEFI, P.S.; CIUFFI, K.J.; NASSAR, E.J. Synthesis and luminescent properties of gadolinium aluminates phosphors. **Inorganica Chimica Acta**, 375, p.63-69, 2011.

MATZNER, H. **Laser: a ferramenta que é pura energia-I**, Nova Eletrônica. SP: Artes Gráficas Guarú S.A., 74, p.22-29, 1983.

MAURY, O.; D'ALÉO, A.; PICOT, A.; BRASSELET, S.; BALDECK, P.L.; CHAPUT, F.; PAROLA, S.; ANDRAUD, C. Two-photon excited luminescence of lanthanide complex in monolithic sol-gel hybrid material. **Journal of Luminescence**, 133, p.175-179, 2013.

MILANOVA, M.; Zaharieva, J.; Manolov, I.; Getzova, M.; Todorovsky, D. Lanthanide complexes with b-diketones and coumarin derivatives: synthesis, thermal behaviour, optical and pharmacological properties and immobilisation. **Journal of Rare Earths**, v.28, p. 66, 2010.

MITZI, D. B. Thin-film deposition of organic-inorganic hybrid materials. **Chemistry of Materials**, 13(10), 3283-3298, 2001.

MORAIS, C.R.S.; GAMEIRO, C.G.; SANTA-CRUZ, P.A.; A. JUNIOR, S.; SOUZA, A.G.; SOLEDADE, L. E.B. Thermal decomposition of lanthanide(III) complexes with

4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, p. 887-891, 2007.

MOREA, R.; MIGUEL, A.; FERNANDEZ, T.T.; MATÉ, B.; FERRER, F.J.; MAFFIOTTE, C.; FERNANDEZ, F.; BALDA, R.; GONZALO, J. Er³⁺-doped fluorotellurite thin film glasses with improved photoluminescence emission at 1.53 μm . **Journal of Luminescence**, 170, p. 778–784, 2016.

MOSHER, BRIAN PATRICK. **Synthesis and Characterization of Sol-Gel Nanocomposites Demonstrating Enhanced Mechanical Properties**. 2006. 98f. Thesis - Graduate Faculty of North Carolina State University.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**. 2ª edição, São Paulo, Artliber Editora, 2009. ISBN: 9788588098497.

NASSAR E.J.; ÁVILA L.R.; PEREIRA P.F.S.; NASSOR E.C.O.; CESTARI A.; Ciuffi, K.J.; CALEFI P.S. Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 30, p.1567-1572, 2007.

NÓCUN, M.; LEJA, E.; JEDLINSKI, J.; NAJMAN, J. Structure and optical properties of hybrid glasses based on tetraethylorthosilicate-trimethoxyoctylsilane and tetraethylorthosilicate-tetraethylorthotitanate-trimethoxyoctylsilane systems. **Journal of Molecular Structure**, p.744-747, 2005.

OFELT, G.S. J. **Chem. Phys**, v. 37, p. 511, 1962.

OKI, A.; QIU, X.; ALAWODE, O.; FOLEY, B. Synthesis of organic–inorganic hybrid composite and its thermal conversion to porous bioactive glass monolith. **Materials Letters**, 60, p.2751-2755, 2006.

OLADEJI, A.; ARNOLD, P.L.; ALI, M.I.; SUJECKI, S.; PHILLIPS, A.; SAZANOVICH, I.V.; WEINSTEIN, J.A. Numerical and experimental investigation of NIR-to-visible energy up-conversion in Er³⁺-doped sol–gel SiO₂ powders. **J. Mater. Chem. C**, 1, 8075, 2013.

RAHMAN, I.A.; MASUDI, S.M.; LUDDIN, N.; SHIEKH, R.A. One-pot synthesis of hydroxyapatite–silica nanopowder composite for hardness enhancement of glass ionomer cement (GIC). **Bull. Mater. Sci.**, v.37, n.2, p.213–219, 2014.

RAI, S.; FANAI, A. L. Effect of annealing and dopants concentration on the optical properties of Nd³⁺:Al³⁺ co-doped sol–gel silica glass. **Journal of Luminescence**, 170, p.325–329, 2016.

RAI, S.; FANAI, A. L. Spectroscopic studies of Ho³⁺ doped SiO₂-TiO₂ nanoparticle for photonic applications. **Science Vision**, 14(3), 112-117, 2014.

RAKOV, N. **Avalanche de fótons em vidros fluorindatos dopados com Er³⁺**. 1997. Dissertação de mestrado. UFPE–Departamento de física, Recife-PE.

RAMTEKE, D.D.; ANNAPURNA, K.; DESHPANDE, V.K.; GEDAM, R.S. Effect of Nd³⁺ on spectroscopic properties of lithium borate glasses. **Journal of Rare Earths**, vol. 32, n°12, p.1148, 2014.

RANGANATHAN, V.; KLEIN, L.C. Sol-gel synthesis of erbium-doped yttrium silicate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 354, p.567-3571, 2008.

REISFELD, R. **Rare Earth ions, their spectroscopy of cryptates and related complexes in glasses, Structure and Bonding**, v.106 in Optical Spectra and Chemical Bonding, Ed. Schonherr, 2003.

RESZCZYNSKA, J.; GRZYB, T.; SOBCZAK, J.W.; LISOWSKI, W.; GAZDA, M.; OHTANI, B.; ZALESKA, A. Lanthanide co-doped TiO₂: The effect of metal type and amount on surface properties and photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, 307, p.333-345, 2014.

ROSA, H.G. **Estudo de um laser à fibra dopada com érbio em regime de acoplamento passivo de modos com o uso de nanotubos de carbono como absorvedores saturáveis**. 2010. 70f. Dissertação de mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Presbiteriana Mackenzie. São Paulo/SP.

SAMIEY, B.; CHENG, C.H.; WU, J. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, 7, 673-726, 2014.

SANCHEZ, C.; RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. **New J. Chem.**, 18, p.1007-1047, 1994.

SCHERER, G.W. Aging and Drying of Gels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 100, p.77-92, 1988.

SCHMIDT, H. Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 100, p.51-64, 1988.

SHARMA, A.; VINOD, Y.; RAO, R. Optimization of kerfqualitycharacteristics during Nd: YAG laser cutting of nickel based superalloy sheet for straight and curved cut profiles. **Optics and Lasers in Engineering**, v.48, n.9, p.915-925, 2010.

SHELBY, J.E. **Introduction to glass science and technology**. RCS Paperbacks, 1997.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLE, M.T.; ARMSTRONG, F.A. **Química Inorgânica**. 4ª ed.; Bookman Porto Alegre, 2008. ISBN: 9788577801992.

SIEGMAN, A. E. **Lasers**, University Science Books, Califórnia, 1a Ed., 1986.

SILVA, F.R.G.; CAPELO, R.G.; ALBUQUERQUE, R.Q. Recent advances in lanthanide spectroscopy in Brazil. **Journal of Luminescence**, 170, p.472–483, 2016.

SILVA, H.C.; MORAIS, C.R.S. ; MORAIS, S.A. ; LIRA, B.F. Synthesis, Characterization and Thermal Properties of an Europium (III) Nanocomplex. **Materials Science Forum (Online)**, v. 727-728, p.1913-1918, 2012.

SILVERSMITH, A.J.; BOYE, D.M.; BREWER, K.S.; GILLESPIE, C.E.; LU, Y.; CAMPBELL, D.L. 5D3-7FJ emission in terbium-doped sol-gel glasses. **Journal of Luminescence**, 121, p.14-20, 2006.

SILVERSMITH, A.J.; NGUYEN, N.T.T.; SULLIVAN, B.W.; BOYE, D.M.; ORTIZ, C.; HOFFMAN, K.R. Rare-earth ion distribution in sol-gel glasses co-doped with Al³⁺. **Journal of Luminescence**, 128, p.931-933, 2008.

SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006. ISBN: 85-221-0436-0.

SOUSA FILHO, P.C.; Serra, O.A. Terras Raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, vol. 37, n°.4, p.753-760, 2014.

SOUZA, J.P. **Estudo da Sinterização de Vidros Aluminossilicatos por Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2015. 74f. Dissertação de mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen). Universidade de São Paulo-SP.

STEINKAMP, T.; KARST, U. Review: Detection strategies for bioassays based on luminescent lanthanide complexes and signal amplification. **Anal. Bioanal. Chem.**, v.380, p.24-30, 2004.

SUN, J.; AKDOGAN, E.K.; KLEIN, L.C.; SAFARI, A. Characterization and optical properties of sol-gel processed PMMA/SiO₂ hybrid monoliths. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 353, p.2807-2812, 2007.

SVELTO, O. **Principle of Lasers**, Plenum Press, 4ª Ed., 1998.

TAKATO, N.; JINGUJI, K.; YASU, M.; TOBA, H.; KAWASHI, M. Silica based single mode waveguides on silicon and their application to guided wave optical interferometers. **Journal Light Technology**, v.6, p.1010, 1988.

TANG, A.; HASHIMOTO, T.; NASU, H.; KAMIYA, K. Sol-gel preparation and properties of TiO₂-P₂O₅ bulk glasses. **Materials Research Bulletin**, 40, p.55-66, 2005.

THE WEATHER CHANNEL. Temperatura média e a umidade relativa do ar. Campina Grande, 2016. Disponível em: <www.weather.com>. Acesso em: 15 de julho de 2016.

THOMAS, B.J.C.; SHAFFER, M.S.P.; BOCCACCINI, A.R. Sol-gel route to carbon nanotube borosilicate glass composites. **Composites: Part A**, 40, p.837-845, 2009.

TIAN, C.; JI, B.; XIE, J.; BAO, W.; LIU, K.; CHENG, J.; YIN, Q. Preparation and characterization of Ce_{0.8}La_{0.2-x}Y_xO_{1.9} as electrolyte for solid oxide fuel cells. **Journal of Rare Earths**, v.32, n.12, p.1162, 2014.

VARSHNEYA, A.K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. New York, New York, USA: Academic Press, 1993.

VASCONCELOS, H.C.; MEIRELLES, M.G.; RIVERA-LÓPEZ, F. Erbium photoluminescence response related to nanoscale heterogeneities in sol-gel silicates. **Journal of Rare Earths**, v.31, n.1, p.18, 2013.

VETTUMPERUMAL, R.; KALYANARAMAN, S.; Thangavel, R. Optical constants and near infrared emission of Er doped ZnO sol-gel thin films. **Journal of Luminescence**, 158, p.493–500, 2015.

VINOD, P.M.; BAHNEMANN, D.; RAJAMONHANAN, R.B.; VIJAYAMOHANAN, K. A novel luminescent functionalized siloxane polymer. **Journal Physics and Chemistry B**, v.107, n.42, p.11583-11588, 2003.

WANG, X.; HU, L.; XU, W.; WANG, S.; ZHANG, L.; YU, C.; CHEN, D. Spectroscopic properties of Ho³⁺ and Al³⁺ co-doped silica glass for 2- μ m laser materials. **Journal of Luminescence**, 166, p.276–281, 2015.

WANG, X.; XU, W.; WANG, S.; YU, C.; CHEN, D.; HU, L. Aluminum effects on structure and spectroscopic properties of holmium-doped sol-gel silica glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, 657, p.478-482, 2016.

WEI, X.; LI, Y.; CHENG, X.; CHEN, Y.; YIN, M. Strong dependence of upconversion luminescence on doping concentration in holmium and ytterbium co-doped Y₂O₃ phosphor. **Journal of Rare Earths**, Vol. 29, No. 6, P. 536, 2011.

WYBOURNE, B.G. **Spectroscopy properties of rare-earth**. Wiley-Interscience, New York, 1965.

XU, C. Luminescent and Thermal Properties of Sm³⁺ Complex with Salicylate and o-Phenanthroline Incorporated in Silica Matrix. **Journal of Rare Earths**, 24, 429-433, 2006.

YANES, A.C.; DEL-CASTILLO, J.; Méndez-Ramos, J.; RODRÍGUEZ, V. D.; TORRES, M.E.; ARBIOL, J. Luminescence and structural characterization of transparent nanostructured Eu³⁺-doped LaF₃-SiO₂ glass-ceramics prepared by sol-gel method. **Optical Materials**, 29, p.999-1003, 2007.

YANG, H.; ZHANG, L.; LUO, D.; QIAO, X.; ZHANG, J.; ZHAO, T.; SHEN, D.; TANG, D. Optical properties of Ho:YAG and Ho:LuAG polycrystalline transparent ceramics. **Optical materials express**, 142, v.5, n°1, 2015.

YANG, H.; ZANG, K.; SHI, R.; LI, X.; DONG, X.; YU, Y. Sol-gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspension, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 413, p.302-306, 2006.

YANG, W.; YOU LI, Q.; YOU GIUN, M.A.; LI, X.; GUO, J.; CHEN, M. Synthesis of Nd₂O₃ nanopowders by sol-gel auto-combustion and their catalytic esterification activity. **Materials Chemistry and Physics**, v.84, n.1, p.52-57, 2004.

ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, n.10, p. 3841-3851, 1932.

ZADLO, M.; SZPIKOWSKA-SROKA, B.; ZUR, L.; CZOIK, R.; PISARSKI, W.A. Emission of Eu³⁺ in sol-gel oxyfluoride glass materials obtained by different preparation methods. **Journal of Rare Earths**, v.32,n.3, p.269, 2014.

ZAITOUN, M.A.; MOMANI, K.; JARADAT, Q.; QURASHI, I.M. Synthesis and luminescence properties of encapsulated sol-gel glass samarium complexes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 115, p.810-814, 2013.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: Cambridge University Press, 505 p, 1991.

ZHANG, M.; GUO, H.; HAN, J.; ZHANG, H.; XU, C. Distribution of Neodymium and properties of Nd:YAG crystal by horizontal directional solidification. **Journal of Crystal Growth**, v.340, n.1, p.130-134, 2012.

ZHAO, J.; FENG, J.; XIE, E.; ZHAO, A.; LIU, Z. Visible erbium luminescence in Er³⁺-doped SiO₂-TiO₂ films prepared by films sol-gel method. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, Vol. 13, No. 5, p.466-470, 2011.