



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



Dissertação de Mestrado

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS FOTÔNICOS A PARTIR DE MATRIZES
SILICOALUMINOSAS DOPADAS COM NEODÍMIO COM PERSPECTIVAS
DE USO EM ODONTOLOGIA**

Fátima Roneiva Alves Fonseca

CAMPINA GRANDE
MARÇO/2010

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

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS FOTÔNICOS A PARTIR DE MATRIZES
SILICOALUMINOSAS DOPADAS COM NEODÍMIO COM PERSPECTIVAS
DE USO EM ODONTOLOGIA**

Fátima Roneiva Alves Fonseca

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção de título de **MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.**

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

Co-Orientador: Prof. Dr. Francisco Carlos Oliveira

Campina Grande
Março/2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F676d

2010 Fonseca, Fátima Roneiva Alves

Desenvolvimento de sistemas fotônicos a partir de matrizes silicoaluminosas dopadas com neodímio com perspectivas de uso em odontologia / Fátima Roneiva Alves Fonseca. — Campina Grande, 2010. 75 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Referências.

Orientadores : Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais e Prof. Dr. Francisco Carlos Oliveira.

1. Vidro Sol-Gel 2. Neodímio 3. Laser Odontológico I. Título.

CDU – 616.314-744(043)

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS FOTÔNICOS A PARTIR DE MATRIZES
SILICOALUMINOSAS DOPADAS COM NEODÍMIO COM PERSPECTIVAS
DE USO EM ODONTOLOGIA**

Fátima Roneiva Alves Fonseca

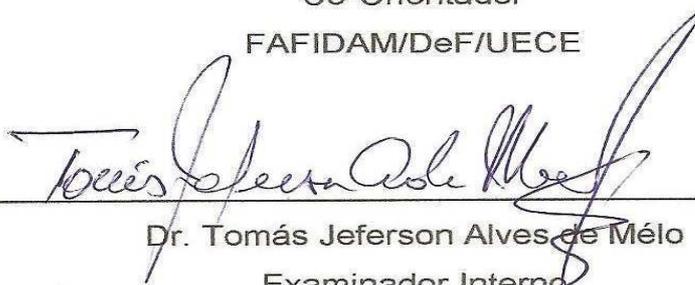
Dissertação Aprovada em 02/03/2010 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



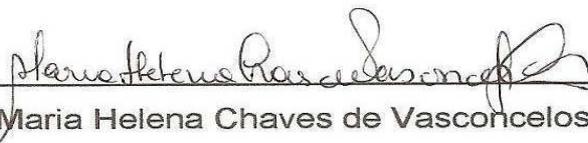
Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Moraes
Orientadora
UAEMa – UFCG



Dr. Francisco Carlos Oliveira
Co-Orientador
FAFIDAM/DeF/UECE



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Examinador Interno
UAEMa – UFCG



Dr^a. Maria Helena Chaves de Vasconcelos Catão
Examinadora Externa
CCBS – UEPB

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **Pimenta e Carmem**, a quem hoje posso fazer retornar o fruto de alicerces inocentes que contribuíram na formação desta filha determinada, que brinca com os sonhos por si somente, mas que os transformam em objetivos concretos. Vocês são o meu regaço acolhedor.

Ao meu marido, **Davson**, cuja companhia carinhosa burilou minha sensibilidade fazendo com que a força e a curiosidade pelo conhecer se tornassem um marco no meu aprendizado. Viver o ontem preencheu o meu hoje, fazendo de mim uma mulher que busca o bem, cativa o belo e anseia pelo novo, mesmo aquele mais distante, mas atingível.

Aos meus filhos, **Davson Filho e Ana Beatriz**, ao ser eu graciosamente presenteada por Deus, desde a concepção até o momento presente, aceitei o desafio de ser mãe, tendo vocês dois ao meu lado, fazendo-me provar o doce sabor da maternidade. Vocês foram aos poucos se tornando o incentivo constante de ser cada dia melhor, como mãe e pesquisadora.

Aos meus irmãos, **Rogério, Rochânia, Romélia e Ronie**, somos todos frutos daquele alicerce inocente, que deixaram-nos voar, trilhar nossos caminhos e termos a certeza de que haverá “sempre” um chão forte e o nosso regaço acolhedor.

Aos meus sobrinhos, **Víctor, Enzo, Mariana, Gustavo, Gabriel e Francisco Neto**, espero ser o incentivo e o entusiasmo na vida acadêmica e sucesso no futuro que os esperam.

Aos meus tios e tias, **José Olavo e Maria das Graças, Carlos José e Francisca**, por existirem em minha vida.

VITAE DO CANDIDATO

- Odontóloga graduada pela Universidade Estadual da Paraíba – UEPB – CAMPINA GRANDE - PB (1994).
- Especialista em Ortodontia pela Universidade Camilo Castelo Branco – UNICASTELO – SÃO PAULO - SP (2001).

Artigos submetidos e aceitos:

FONSECA, F. R. A.*; MORAIS, C. R. S.; OLIVEIRA, N. M. S.; OLIVEIRA, F. C.; COQUEIRO, C. R. S.; DANTAS, S. A. S.; **Neodymium doped silicaluminates thin glasses prepared by the sol-gel route.** ICG 2010 – International Congress in Glass. Salvador, 20 a 25 de Setembro de 2010.

FONSECA, F. R. A.*; MORAIS, C. R. S.; OLIVEIRA, N. M. S.; OLIVEIRA, F. C.; ALTIDIS, M. E. D.; **Synthesis and characterization of glass silicoaluminate $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ doped with neodymium by the sol-gel for use in laser dentistry.** IMETI 2010 – The 3rd International Multi-Conference on Engineering and Technological Innovation. Orlando, 29 a 2 de Julho de 2010.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, fonte inesgotável em minha vida, de coragem, fé e, sobretudo confiança.

À Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), na pessoa de seu Reitor, Prof. Dr. **Thompson Fernandes Mariz**.

À Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais PPGCEMat-UFCG, Profa. Dra. **Luciana da Gama Vieira Ferraz**.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. **Crislene Rodrigues da Silva Moraes**, pela amizade e carinho e pela paciência em ensinar os caminhos entre a engenharia e a odontologia, pela confiança em mim depositada e também pelo constante estímulo na busca dos meus conhecimentos.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. **Francisco Carlos Oliveira**, pelas suas contribuições durante a realização desta pesquisa.

Aos membros da Banca Examinadora de Seminário e Defesa, professores Doutores: **Francisco Carlos Oliveira, Tomás Jefferson Alves de Melo e Maria Helena Chaves de Vasconcelos Catão**, pela disponibilidade de contribuírem com as correções e sugestões para este trabalho.

A **Márcia**, secretária da pós-graduação, pela sua carinhosa disponibilidade em atender a todos.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida – UFPB, na pessoa do Prof. Dr. **Severino Jackson**, pela realização das análises de MEV e DRX.

Ao Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, na pessoa do Prof. Dr. **Antônio Gouveia**, pela realização das análises térmicas e espectrométricas.

Ao Prof. Dr. **Marcus Vinícius Lia Fook**, responsável pelo estímulo que precisava para entrar no mestrado, no momento em que achei que não conseguiria e consegui e também pela realização das análises de infravermelho.

A todos os meus colegas de mestrado, que na singularidade de cada um, possibilitou a troca e a comunhão em toda esta trajetória. Com certeza, foi uma contribuição para o meu crescimento para a vida.

À minha irmã de coração, **Germana**, por sua presença constante em minha vida e pela nova caminhada que começamos juntas desde a graduação. Obrigada pela nossa intensa e verdadeira amizade.

Ao **CNPq** pelo suporte financeiro para realização desta dissertação.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram e caminharam ao meu lado para a realização deste sonho

MENSAGEM

Aprender é descobrir aquilo que você já sabe.

Fazer é demonstrar que você já o sabe.

Ensinar é lembrar aos outros que eles sabem tanto quanto você.

Nós somos todos aprendizes, fazedores, professores.

A sua única obrigação em qualquer vida é ser sincero consigo mesmo.

Ser sincero com outra pessoa ou outra coisa não só é impossível, como ainda é a marca do falso messias.

As perguntas mais simples são as mais profundas.

Onde você nasceu? Onde é o seu lar? Para onde vai? O que está fazendo?

Devemos pensar sobre isto de vez em quando e observar as respostas se modificarem.

Nós ensinamos melhor aquilo que mais precisamos aprender.

Richard Bach, em
*Ilusões (As aventuras de
um messias indeciso)*

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS FOTÔNICOS A PARTIR DE MATRIZES SILICOALUMINOSAS DOPADAS COM NEODÍMIO COM PERSPECTIVAS DE USO EM ODONTOLOGIA

RESUMO

A síntese de vidros silicoaluminosos dopados com óxidos de terras raras é atualmente um dos principais desafios para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, tais como lasers de alta intensidade utilizados na odontologia. Neste trabalho, monólitos de vidros silicoaluminosos dopados com neodímio foram sintetizados pela rota sol-gel. Foram utilizados como precursores dos óxidos para formação dos vidros, o TEOS, como fonte de sílica, sendo formador de vidro, o acetato de alumínio, como fonte de Alumínio, sendo estruturante da rede vítrea e o óxido de Neodímio e cloreto de Neodímio, como dopante, com propriedades luminescentes. A razão molar dos alcoóxidos foi de 2:0,5 e 2:0,2 respectivamente. As reações de hidrólise ocorreram à 60°C sob agitação constante, o processo se deu através da catálise ácida. Após a formação do gel e posterior secagem que ocorreram à temperatura ambiente, em recipientes hermeticamente fechados, os vidros obtidos foram tratados termicamente à 200°C por duas horas. Os vidros foram caracterizados por espectrometria de infravermelho (IR), Difração de Raio-X (DRX), Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), espectrometria no ultravioleta visível (UV-Vís) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A caracterização estrutural, através de DRX mostra uma banda intensa com pico central de 23,5° (2θ), comprovando-se a natureza amorfa do material. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrando um vidro amorfo e homogêneo, comprovando a catálise ácida na formação das partículas do gel. Os espectros de absorção no infravermelho (IR) mostraram picos característicos de impurezas residuais orgânicos e hidroxila que permaneceram nas matrizes vítreas. Monólitos de alta pureza e homogeneidade foram obtidos, caracterizados pela uniformidade na composição.

Palavras-chave: Vidro sol-gel. Neodímio. Laser odontológico.

DEVELOPMENT PHOTONIC SYSTEMS FROM MATRIX SILICOALUMINATES DOPED NEODYMIUM WITH PROSPECTS FOR USE IN DENTISTRY

ABSTRACT

The synthesis of silicoaluminates glasses doped with rare earth oxides is currently one of the main challenges for the development of optical devices such as high-intensity used in lasers dentistry. In this work, monoliths glasses silicoaluminates doped with neodymium were synthesized by route sol-gel. Were used as precursors for the formation of oxide glasses, TEOS as a source of silica, and forming glass, aluminum acetate as a source of aluminum, and glass structural network of neodymium oxide and neodymium chloride as dopant with luminescent properties. The molar ratio of alcoxides was 2:0,5 and 2:0,2 respectively. The hydrolysis reactions occurred at 60° C under constant agitation, the process occurred by acid catalysis. After the formation of the gel and subsequent drying that occurred at room temperature in airtight containers, glass obtained were heat-treated to 200°C for two hours. The glasses were characterized by infrared spectrometry (IR), X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), ultraviolet visible spectroscopy (UV-Vis) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). The structural characterization by XRD shows an intense band with a peak central 23,5° (2θ), demonstrating the amorphous nature of the material. Morphological characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM), showing an amorphous glass and homogeneous, confirming the acid catalysis in the formation of gel particles. The spectra of infrared (IR) showed characteristic peaks of impurities and residual organic hydroxyl who remained in the glass matrix. Monoliths of high purity and homogeneity were obtained, characterized by uniformity in the composition.

Keywords: Sol-gel glass. Neodymium. Laser dentistry.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
MENSAGEM	ii
RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
SUMÁRIO	v
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	x
CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO	2
CAPÍTULO II	5
2 OBJETIVOS	6
2.1 Geral.....	6
2.2 Específicos.....	6
CAPÍTULO III	7
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	8
3.1 Vidros.....	8
3.2 Processo Sol-Gel.....	10
3.2.1 Etapas do processo Sol-Gel.....	11
3.2.1.1 Hidrólise e Condensação.....	12
3.2.1.2 Secagem.....	15
3.3 O vidro como meio ativo em lasers de estado sólido.....	17
3.3.1 Meios ativos.....	17
3.3.2 A Luz Laser.....	18
3.3.2.1 A interação do Laser com os tecidos.....	20
3.4 Os lantanídeos.....	21
3.5 Lasers integrados em vidros.....	22
3.5.1 Vidros dopados com Neodímio Nd ³⁺	23

CAPÍTULO IV	26
4 METODOLOGIA	27
4.1 Composições das matrizes vítreas	27
4.2 Preparações das soluções para a síntese das matrizes vítreas silicoaluminosas pelo processo Sol-Gel.....	29
4.3 Técnicas de caracterização.....	31
4.3.1 Difração de Raios-X (DRX)	31
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
4.3.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	33
4.3.5 Espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)	34
4.3.6 Espectrometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)	35
CAPÍTULO V	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1 Caracterizações das matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com Nd ³⁺	37
5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	38
5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	48
5.1.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG)	53
5.1.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV) ...	57
5.1.6 Espectrofotometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)	61
CAPÍTULO VI	64
6 CONCLUSÕES	65
CAPÍTULO VII	67
7 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Os principais meios ativos de lasers e algumas de suas características.....	18
Tabela 3.2 - Dados gerais das Terras Raras.....	22
Tabela 4.1 - Nomenclaturas e razões molares das matrizes vítreas sintetizadas e estudadas.....	28
Tabela 5.1 - Nomenclatura, com as razões molares das matrizes e as respectivas características físicas.....	37
Tabela 5.2 - Dados da perda de massa das matrizes vítreas SA5ON, SA2ON e SA5CN.....	56
Tabela 5.3 - Comparação das perdas de massa total na razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	56
Tabela 5.4 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho das matrizes vítreas.....	61
Tabela 5.5 - Principais bandas na região do ultravioleta das matrizes vítreas.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Representação Bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição “ A_2O_3 ”; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade	9
Figura 3.2 - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo Sol-Gel.....	12
Figura 3.3 - Variação da acidez do Silício e basicidade do Oxigênio	14
Figura 3.4 - Microscopia eletrônica de varredura com zoom de 60.000 vezes: a) meio ácido e b) meio básico	15
Figura 3.5 - Representação das etapas do processo sol-gel, com as vias de catálise básica e ácida	16
Figura 3.6 - Representação do elevado grau de divergência da luz comum em comparação com a luz laser	19
Figura 3.7 - Resposta foto-reativa do tecido após a irradiação com laser.....	21
Figura 3.8 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Nd^{3+}	24
Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa	27
Figura 4.2 - Moldes cilíndricos sobre placas de vidro.....	29
Figura 4.3 - Mistura dos precursores para síntese das matrizes vítreas, sob aquecimento e agitação	30
Figura 4.4 - Amostras das matrizes durante o processo de condensação	30
Figura 4.5 - Matrizes após o tratamento térmico	31
Figura 5.1 - Difractogramas de Raios-X das matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON e SA2ON-F	38
Figura 5.2 - Difractogramas de Raios-X das matrizes vítreas SA5CN e SA5CN-F.....	40
Figura 5.3 - Micrografias eletrônicas de varredura das matrizes vítreas SA5ON (a) e SA5ON-F(b).....	43
Figura 5.4 - Micrografias das matrizes vítreas SA2ON e SA2ON-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados	45

Figura 5.5 - Micrografias das matrizes vítreas SA5CN e SA5CN-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados	46
Figura 5.6 - Micrografias das matrizes vítreas SA2CN e SA2CN-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados	47
Figura 5.7 - Curvas DSC das matrizes SA5ON e SA5ON-F, obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de N_2	48
Figura 5.8 - Curva DSC da matriz SA2ON e SA2ON-F obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2	50
Figura 5.9 - Curva DSC da matriz SA5CN e SA5CN-F obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2	51
Figura 5.10 - Curva DSC das matrizes SA2CN e SA2CN-F obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2	52
Figura 5.11 - Curvas TG/DTG da matriz SA5ON, em atmosfera de N_2 , com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	53
Figura 5.12 - Curvas TG/DTG da matriz SA2ON, em atmosfera de N_2 , com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	54
Figura 5.13 - Curvas TG/DTG da matriz SA5CN, em atmosfera de N_2 , com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	54
Figura 5.14 - Espectros de infravermelho das matrizes SA5ON e SA5ON-F...	57
Figura 5.15 - Espectro de infravermelho das matrizes SA2ON e SA2ON-F	58
Figura 5.16 - Espectro de infravermelho das matrizes SA5CN e SA5CN-F.....	59
Figura 5.17 - Espectro de infravermelho das matrizes SA2CN e SA2CN-F	60
Figura 5.18 - Espectros de absorção eletrônica no UV-Visível das matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON e SA2ON-F	62
Figura 5.19 - Espectros de absorção eletrônica no UV-Visível das matrizes vítreas SA5CN, SA5CN-F, SA2CN e SA2CN-F	62

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Derivada da termogravimetria
FDA	Food and Drug Administration - É o órgão governamental dos Estados Unidos da América que faz o controle dos alimentos e medicamentos.
HILT	High Intensity Laser Treatment
IV	Infravermelho
LILT	Low Intensity Laser Treatment
Ln³⁺	Lantanídeos trivalentes
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Nd³⁺	Íon trivalente neodímio
SA2CN	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com cloreto de neodímio sem tratamento térmico. Si:Al:0,2
SA2CN-F	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com cloreto de neodímio com tratamento térmico. Si:Al:0,2
SA2ON	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com óxido de neodímio sem tratamento térmico. Si:Al 2:0,2
SA2ON-F	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com óxido de neodímio com tratamento térmico. Si:Al 2:0,2
SA5CN	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com cloreto de neodímio sem tratamento térmico. Si:Al:0,5
SA5CN-F	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com cloreto de neodímio com tratamento térmico. Si:Al:0,5
SA5ON	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com óxido de neodímio sem tratamento térmico. Si:Al 2:0,5

SA5ON-F	Matriz vítrea silicoaluminosa dopada com óxido de neodímio com tratamento térmico. Si:Al 2:0,5
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Termogravimetria
TMOS	Tetrametilortosilicato
UV-Vis	Ultravioleta Visível
YAF	Feldspato/Ítrio/Alumínio
YAG	Granada/Ítrio/Alumínio
YLF	Feldspato/Ítrio/Lítio
Z	Número atômico

CAPÍTULO I
Introdução

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho de mestrado é o primeiro, do que se espera ser uma série, no PPGCEMat, na área de desenvolvimento de materiais pelo método sol-gel. Esta área, implantada na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais pela Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais com a colaboração do Prof. Dr. Francisco Carlos Oliveira, da Universidade Estadual do Ceará, vem trazendo para Campina Grande o que acontece em grandes laboratórios de pesquisas de materiais no Brasil e no mundo. A razão de tal interesse nesse processo é a diversificação aliada à alta pureza e homogeneidade do produto final sem utilização de equipamentos ou tecnologia sofisticada para sua fabricação.

O vidro é um material conhecido pelo homem desde a mais remota antiguidade. A produção de materiais vítreos vem se consolidando como um próspero campo para a tecnologia de materiais, em especial por permitirem variações composicionais quase contínuas entre dopantes e componentes das matrizes resultando em propriedades que estejam em concordância com as aplicações requeridas.

Portanto, o surgimento da técnica sol-gel possibilitou obter vidros com alta pureza, controle químico adequado, menor gasto energético no processo que utiliza precursores organometálicos e possibilitou um enorme ganho para a óptica refrativa. Acrescente-se a isso a possibilidade de controle estrutural a nível nanométrico e, em conseqüência, tem-se uma grande possibilidade de obter vidros com características ópticas controladas desde o início do processo produtivo. Um dos grandes campos de aplicação da metodologia sol-gel são as aplicações ópticas.

O processo sol-gel de síntese, onde o sólido é obtido a partir de reações de hidrólise e policondensação de alcóxidos de silício, geralmente tetraetilortosilicato (TEOS) ou tetrametilortosilicato (TMOS), tem sido muito usado na síntese de híbridos à base de sílica, pois, sendo realizado à

temperatura ambiente ou próximo da ambiente, ele permite o aprisionamento de moléculas orgânicas sem degradação térmica.

De todos os grupos da tabela periódica, um dos mais requisitados pelas propriedades luminescentes é aquele chamado de lantanídeos, que correspondem aos elementos desde o Lantânio ao Lutécio, e com a inclusão do Ítrio (Y) e Scândio (Sc) também chamados de terras raras. Há um grande interesse no estudo de seus íons, pois exibem a propriedade de luminescência, quando coordenados às moléculas orgânicas ou espécies inorgânicas. Isto permite que estes íons possam ser utilizados na fabricação de lasers, em tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, como sonda em sistemas biológicos e como diodos emissores de luz.

A aprovação da utilização do laser Nd:YAG em cirurgias odontológicas em tecido mole (gengiva, lábio, palato mole, entre outros) e duro (dentes, osso maxilar, osso mandibular, entre outros) em 1990 pela FDA (*Food and Drug Administration*), é um exemplo do reconhecimento dos benefícios desta tecnologia. Existem vários tipos de laser, que, de acordo com suas características (comprimento de onda, potência, forma de emissão, entre outras) interagem de maneira diferente com os tecidos. Atualmente dentre estes lasers os que mais se destacam são aqueles cujo meio ativo são matrizes vítreas dopadas com íons terras raras. Isto devido ao fato desses íons apresentarem emissões em vários comprimentos de ondas nas regiões do visível e infravermelho, e possuírem tempos de vida longos nos estados metaestáveis.

Dentre os íons de terras raras, o neodímio tem sido o mais estudado, por constituir um sistema quase ideal de quatro níveis que resulta em limiares de potência mais baixos para a ação laser. O princípio básico de funcionamento dos primeiros lasers é baseado no bombeamento dos níveis de energia do íon emissor por uma radiação proveniente de uma lâmpada flash e o meio ativo normalmente é um cristal, e a subsequente emissão em um comprimento de onda maior. Porém a utilização destas lâmpadas associado ao material hospedeiro desta emissão, ou seja, um cristal provoca aquecimento no

sistema, fazendo-se necessário então o uso de refrigeração. Esta refrigeração normalmente é feita usando a circulação de água em um suporte envolvendo o meio ativo. Com isso a dimensão total de um sistema laser tende a ser muito grande. Desta forma a geração de calor acaba tornando-se algo não desejável, elevando os custos para a produção de sistemas lasers utilizados.

Com o avanço nos estudos em relação à importância tecnológica que os dispositivos vítreos possuem atualmente, espera-se que os lasers odontológicos possam adquirir melhor qualidade e maior desempenho associados a um baixo custo. Assim este trabalho consiste na obtenção dessas matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com o íon Nd^{3+} pelo método Sol-Gel e sua caracterização espectrométrica, estrutural, morfológica e térmica.

CAPÍTULO II

Objetivos

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Este projeto teve como objetivo sintetizar pelo processo Sol-Gel, matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com neodímio (Nd^{3+}), com propriedades fotônicas para uso em Odontologia.

2.2 Específicos

- Sintetizar matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com íons trivalentes de neodímio pelo processo Sol-Gel, utilizando como precursores o TEOS (Tetraetilortosilicato), o acetato de alumínio e o óxido ou cloreto de neodímio, em diferentes proporções com perspectivas de uso na odontologia;
- Obter um conhecimento sólido acerca do processo sol-gel, assim como a química envolvida neste processo;
- Avaliar as características visuais das matrizes vítreas silicoaluminosas produzidas, com e sem tratamento térmico;
- Caracterizar estruturalmente as matrizes vítreas obtidas, através da técnica de Difração de Raios-X (DRX);
- Caracterizar morfologicamente as matrizes vítreas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Estudar o comportamento térmico e entálpico das matrizes vítreas, usando para tanto as técnicas de Termogravimetria e Derivada da Termogravimetria (TG/DTG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC);
- Caracterizar espectrometricamente as matrizes através das técnicas da Espectrometria Vibracional na Região do Infravermelho (IV) e Espectrometria Eletrônica na Região do UV-Visível (UV-Vis).

CAPÍTULO III

Fundamentação Teórica

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Vidros

Mesmo sendo um dos materiais mais comuns do nosso dia-a-dia, como definir os vidros? Que parâmetros, propriedades físicas ou químicas definem este material? No meio científico, há muita controvérsia quanto à definição dos vidros. No entanto uma definição muito usada classifica o vidro como um sólido amorfo, não cristalino, que exhibe o fenômeno de transição vítrea ou de transformação vítrea (T_g), determinando em qual intervalo de temperatura o material líquido passa para o estado vítreo, propriedade que diferencia o vidro de um cristal. Por vezes, esse material é referido como um líquido super-resfriado (TIEGA, 2009).

O vidro, material milenar, tem acompanhado o homem durante toda a sua história. Entretanto, só nos últimos decênios tem-se conseguido entender a complexidade da sua estrutura, explicar suas propriedades peculiares e fabricar uma ampla gama de composições, formas e combinações com outros materiais para aplicações diversas (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Os vidros apresentam dois aspectos estruturais característicos: (1) relações de primeira vizinhança ou ordem em pequenas distâncias e (2) uma estrutura (normalmente tridimensional) contínua de ligações primárias fortes.

O vidro é uma substância que se olharmos sob um aspecto macroscópico ele se apresenta como um típico material sólido. Entretanto, sob o ponto de vista molecular o vidro não se comporta de tal forma, já que o mesmo necessita da estrutura cristalina bem organizada e definida que caracteriza e define os materiais sólidos, apresentando desta forma uma rede não cristalina bastante aleatória e não periódica típica de materiais amorfos (GUPTA, 1996).

Os vidros são tipos particulares de materiais cerâmicos caracterizados essencialmente por uma estrutura não cristalina a longa distância, já que

historicamente o vidro tem se originado a partir das cerâmicas (MARI, 1982). Mas do ponto de vista tecnológico os materiais cerâmicos diferem dos vítreos, pois os primeiros se obtêm por sinterização de uma mistura de substâncias em pó conformacionada à temperatura ambiente e submetida à ação do calor, dando origem a um material cristalino (ARMELAO et al., 2005).

Os vidros “clássicos” são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas, sobretudo por passarem progressiva e reversivelmente a um estado cada vez mais fluído à medida que ocorre aumento da temperatura. No decorrer desta mudança ocorre uma modificação de propriedades denominada transição vítrea (ZARZYCKI, 1991). Na Figura 3.1 pode-se visualizar uma representação esquemática das estruturas cristalina e vítrea para uma mesma composição.

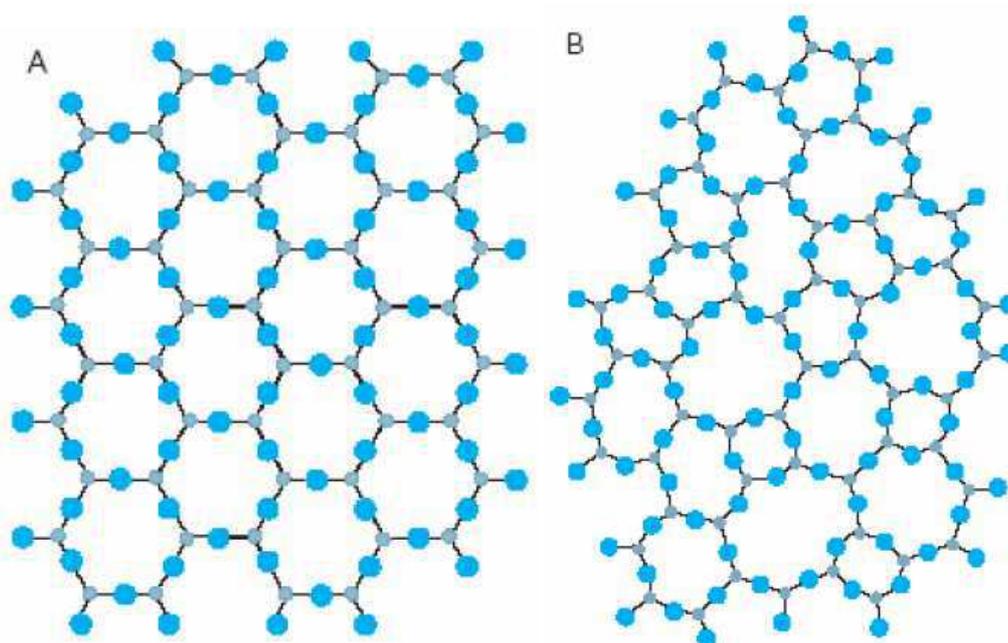


Figura 3.1 - Representação Bidimensional: (A) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição “ A_2O_3 ”; (B) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. **Fonte:** Zarzycki (1991).

Assim para que um óxido de fórmula geral A_mO_n seja um formador de vidro, Zachariesen, em 1932, propôs um conjunto de regras, que seguem descritas abaixo:

- Nenhum dos oxigênios deve se unir a mais que dois cátions A;
- O número de oxigênios que rodeiam o átomo A deve ser pequeno (provavelmente 3 ou 4);
- Os diferentes poliedros de coordenação (definidos pelos ânions de oxigênio que se situam no vértice do poliedro) devem se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces;
- Cada poliedro de coordenação deve compartilhar ao menos três vértices com outros poliedros.

Desta forma as três primeiras condições permitem que os poliedros se orientem livremente, podendo gerar uma estrutura assimétrica e a quarta condição assegura que a estrutura seja tridimensional (ZACHARIASEN, 1932).

3.2 Processo Sol-Gel

O processo Sol-Gel é um método conveniente e versátil para a preparação de materiais ópticos transparentes a baixas temperaturas (BRINKER; SCHERER, 1990). A utilização do processo Sol-Gel na produção de materiais teve início no século XIX, por Ebelmen, em 1846 que preparou um metal alcoóxido a partir de SiCl_4 e álcool. No entanto, não foi muito utilizado até o final da 2ª Guerra Mundial, quando voltou a ser usado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass, em 1939, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros, passando a ser empregado com maior frequência a partir de 1950 (GEFFCKEN; BERGER, 1939). Depois do século XX, novos métodos de sínteses e elaboração de vidros foram pesquisados e encontraram aplicações no mundo industrial. Sob o nome genérico de “Processo Sol-Gel”, esta técnica permite por uma simples polimerização de precursores moleculares em solução, obter materiais vítreos sem passar pela etapa de fusão (BRINKER; HURD; SHUNRK, 1992).

O processo Sol-Gel consiste em uma metodologia de preparação de vidros e cerâmicas, partindo-se originalmente de precursores moleculares, no qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização inorgânica (DUHAN; AGHAMKAR; LAL, 2009). Estas reações ocorrem em solução, e o termo “Sol-Gel” é utilizado para descrever a síntese de óxidos inorgânicos por métodos de via úmida. Durante os últimos anos, houve um

crescimento significativo no interesse pelo processo sol-gel. Esta motivação deve-se ao fato de que os materiais obtidos por este método apresentam alta pureza, homogeneidade, e temperaturas de processamento muito inferiores, quando comparados com aqueles formados pelos métodos tradicionais de obtenção de vidros e cerâmicas (BRINKER; SCHERER, 1990).

O processo Sol-Gel permite sintetizar materiais vítreos de alta pureza e homogeneidade como alternativa ao processo tradicional de fusão de óxidos. São poucas as limitações em relação a outros métodos, como a grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, e um tempo prolongado para a conclusão do processo (ALFAYA; KUBOTA, 2002; NAITO et al., 1997; LIMA et al., 1996).

3.2.1 Etapas do processo Sol-Gel

Os precursores, compostos iniciadores que consistem de um metal ou um elemento metalóide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação do Sol: hidrólise e condensação ou polimerização (transição sol-gel), tipicamente com um ácido ou uma base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou “cluster” em um líquido, que pode ser orgânico ou um solvente aquoso (BRINKER; HURD; SHUNRK, 1992). As partículas sólidas são tão pequenas (1 a 1000 nm) que forças gravitacionais são desprezíveis e interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como, atrações de Van der Waals e cargas superficiais (ILER, 1979). As transições que ocorrem podem ser mais bem visualizadas através da Figura 3.2, apresentada por Hiratsuka et al. (1995).

Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas na solução (a), dependendo das condições do meio (temperatura e pH, por exemplo) estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b, c) e regiões de microgel. O sistema passa a apresentar um comportamento elástico (d) quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade

tende ao infinito, o sistema atinge o ponto gel (AIROLD; FARIAS, 2004). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e,f) (FONSECA; AIROLD, 2003; HIRATSUKA et al., 1995).

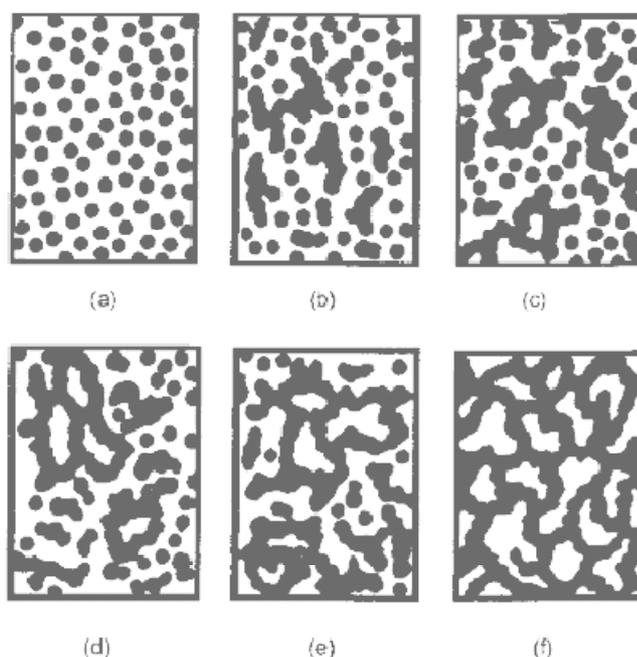


Figura 3.2 - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo Sol-Gel.

Fonte: Hiratsuka et al. (1995).

3.2.1.1 Hidrólise e Condensação

A hidrólise é a primeira reação sobre o grupamento alcoóxido precursor. A água introduzida na solução alcoólica de TEOS, por exemplo, hidrolisa os grupamentos etóxi em grupamentos silanóis (Si-OH) e produz etanol. Esta reação é catalisada em meio básico ou ácido e sua velocidade mínima acontece a um pH 7. A equação 1 apresenta uma reação de hidrólise.



A etapa de condensação forma uma ponte siloxana (Si-O-Si) de dois grupamentos silanóis e libera uma molécula de água. Para o TEOS, a reação de condensação apresenta uma velocidade mínima para um pH de 2 ou 3. Para um pH elevado, a reversibilidade da reação pode se tornar importante (BRINKER; SCHERER, 1990).

A Equação 2 apresenta uma reação de condensação.



Portanto, existem dois tipos de reações para o processo Sol-Gel: hidrólise e condensação. O que ocorre é uma competição entre estas duas reações que vai condicionar o equilíbrio entre o crescimento de partículas densas e suas ligações. Ela determina também a escala nanométrica e a geometria das estruturas formadas.

Esta competição pode ser controlada através do pH ou da salinidade. O pH por sua vez vai influenciar na formação da estrutura final, como tamanho e forma, volume e distribuição de tamanhos de poros, área superficial específica e velocidade de reação, repercutindo nas propriedades do material (BENVENUTTI et al., 2009).

Com o pH ácido ocorre o ataque do ácido ao oxigênio ligado ao silício (Si-OH ou Si-OR), isto resulta em cadeias que se unem para formar uma matriz compacta com baixo volume de poros (2 nm). Mas, com o pH básico ocorrerá o ataque nucleofílico ao silício (OH⁻ ou Si-O⁻), este ataque se dará no silício mais ácido (reticulado) formando partículas esféricas com poros aumentados (2 a 50 nm) (BENVENUTTI et al., 2009). A Figura 3.3 apresenta as características das variações da acidez do silício e basicidade do oxigênio (NASSAR; MESSADDEQ; RIBEIRO, 2002; SING, 1998).

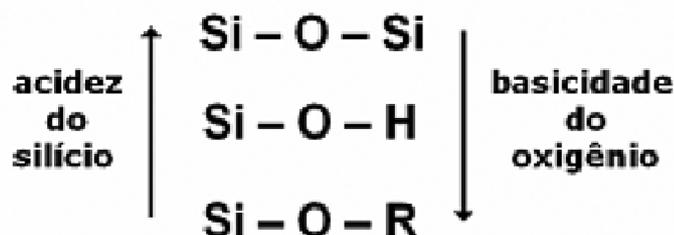


Figura 3.3 - Variação da acidez do Silício e basicidade do Oxigênio.

Fonte: Nassar, Messaddeq e Ribeiro (2002); Sing (1998).

Portanto, a geleificação em meio ácido resultará em cadeias que se unem para formar géis poliméricos como representados na Figura 3.4a, que após a secagem dão origem a uma matriz compacta com baixo volume de poros e cujo tamanho é, geralmente, menor que 2 nm de diâmetro, chamados microporos (BENVENUTTI et al., 2009). A imagem de microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 3.4a, foi obtida de um híbrido à base de sílica, sintetizado em presença de um catalisador ácido. Nota-se que a amostra apresenta-se compacta. A imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, Figura 3.4b, foi obtida do mesmo híbrido, sintetizado com um catalisador básico. Nota-se que a amostra apresenta-se constituída de partículas primárias esféricas.

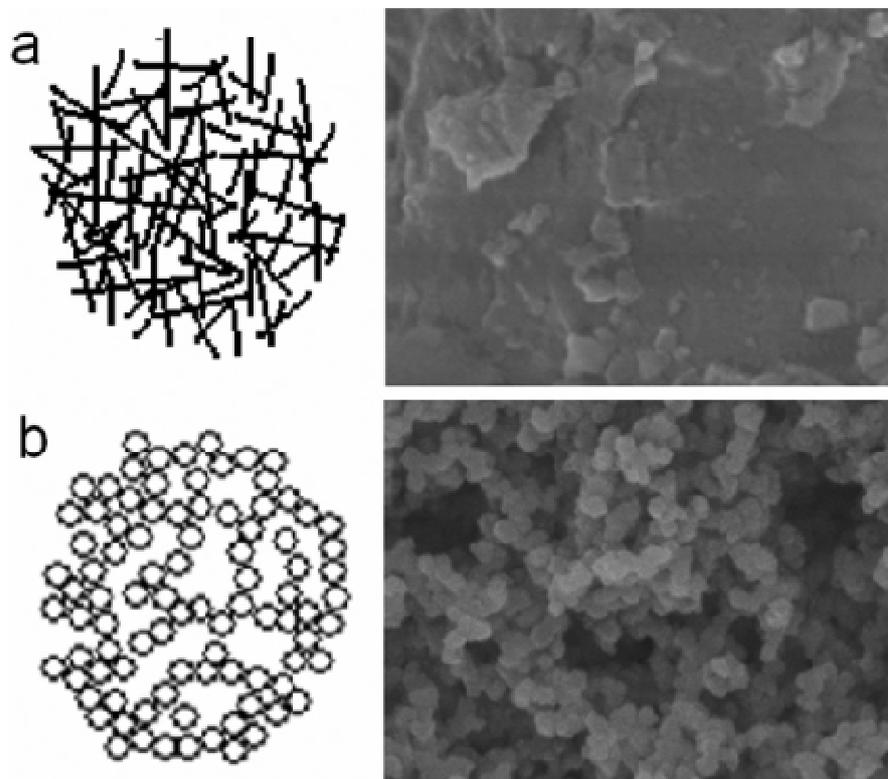


Figura 3.4 - Microscopia eletrônica de varredura com zoom de 60.000 vezes: a) meio ácido e b) meio básico.

Fonte: Benvenuti et al. (2009).

3.2.1.2 Secagem

Uma das etapas mais importantes do processo Sol-Gel é a secagem. Existem dois tipos de secagem: a natural e a hipercrítica.

- Secagem Natural

Neste tipo de secagem a eliminação do solvente é delicada e tem que ser conduzida muito lentamente, pois forças capilares entre o líquido-vapor são introduzidas no interior dos poros do gel, criando tensões internas que a estrutura pode não suportar causando fissuras. Os materiais resultantes deste processo apresentam alta densificação e conseqüentemente uma baixa porosidade, e são denominados de XEROGÉIS (PAVAN et al., 2002).

▪ Secagem Hipercrítica

O princípio da extração do solvente sob condição hipercrítica é baseado no fato que, acima do ponto crítico de um sistema puro, não existe nenhuma descontinuidade entre a fase líquida e a fase gasosa. Assim, os problemas ligados a aparição de forças capilares e interfaciais que agem sobre as superfícies curvadas líquido-gás e sobre as linhas de contatos líquido-sólido-gás – empurrando ou puxando as partículas vizinhas de sílica. Géis de grandes dimensões, sem trincas, podem assim, ser obtidos (SANTOS et al., 1986).

A Figura 3.5 mostra todas as etapas de forma simplificada do processo sol-gel, mostrando as duas vias de catálise: Básica e Ácida.

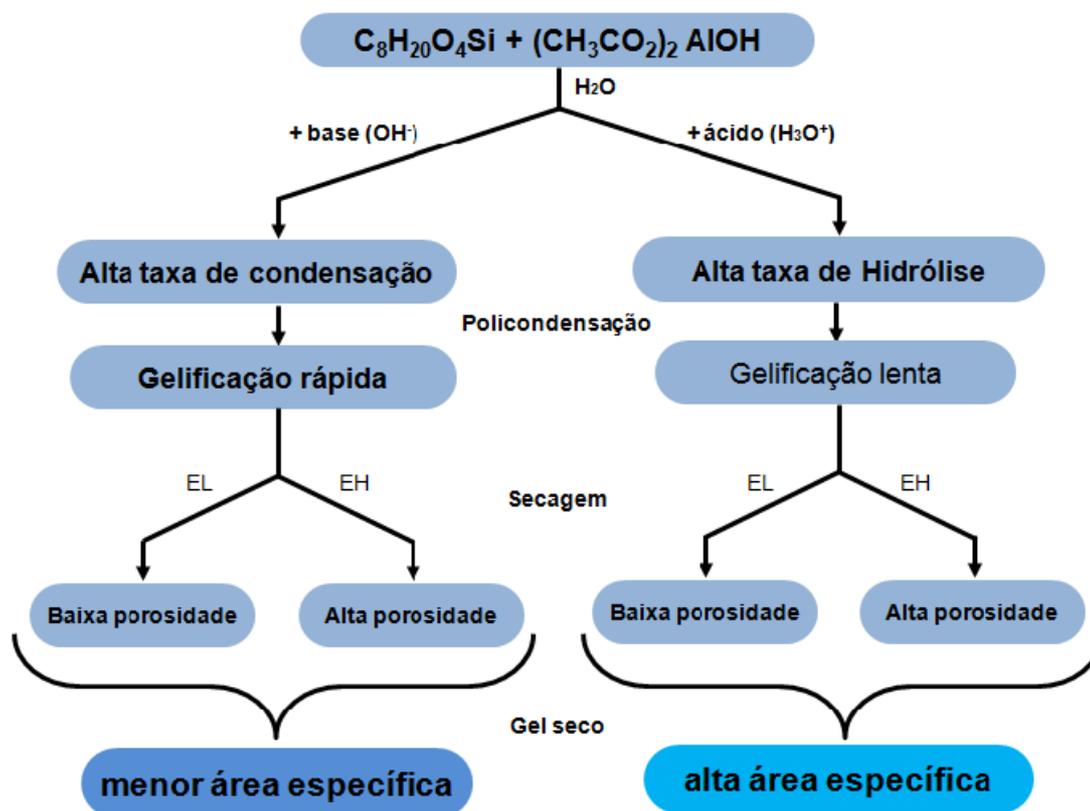


Figura 3.5 - Representação das etapas do processo sol-gel, com as vias de catálise básica e ácida.

Fonte: Pesquisa direta (2009).

3.3 O vidro como meio ativo em lasers de estado sólido

Os materiais hospedeiros ou matrizes no estado sólido podem ser agrupados, de maneira geral, entre sólidos cristalinos e vidros (ARMELAO et al., 2005; SAMPAIO, 2001; LENZA; VASCONCELOS, 2002). O hospedeiro deve ter boas propriedades ópticas, mecânicas e térmicas, para suportar as condições extremas de sistemas laser. Propriedades desejáveis incluem dureza, inércia química, ausência de stress interno e de variação do índice de refração, resistência à formação de centros de cor induzida por radiação, e facilidade de fabricação (KOECHNER, 1986). Muitas interações entre a matriz hospedeira e o íon-impureza restringem ainda mais o número de combinações úteis de materiais. Isso inclui disparidade de tamanhos dos íons, valências e propriedades espectroscópicas (LOPES et al. 2008; MARTINS; ISOLAMI, 2005; KAMINSKI, 1989; LIN; LIU; CHEN, 2002; MAZZOLDI et al., 1994).

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 lasers ativos disponíveis, 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 (WETTER; MALDONADO; VIEIRA JR., 1993).

3.3.1 Meios ativos

Várias são as possibilidades de uso de materiais no interior da cavidade óptica (WANG, 2006). Atualmente existe um crescente número de meio ativos, os quais sejam:

- Sólidos: São lasers nos quais a radiação proveniente de uma lâmpada de flash ou uma lâmpada de arco excita opticamente a emissão de átomos introduzidos na forma de íons metálicos (Cr^{3+} , V^{2+} e outros) ou de terras raras (Nd^{3+} , Sm^{3+} e outros) em uma matriz sólida isolante de cristal ou vidro (Nd:YAG, rubi, Er:YAG, Ho:YAG);
- Gasosos: Funcionam normalmente com base em uma excitação por energia elétrica e ocasionalmente de natureza química de meios

gasosos atômicos neutros, ionizados ou moleculares para produzir energia laser (CO₂, Argônio, Criptônio, Hélio-Neônio);

- Líquidos: São corantes orgânicos diluídos em solvente líquido, que, quando ativados por outros lasers, produzem um amplo gama de comprimentos de onda (rodamina 6G, cumarina 2);
- Semicondutores: A radiação laser é emitida no interior de uma junção p-n (positivo-negativo) de um diodo semiconductor (diodos com diversos comprimentos de onda de saída) (CAO, 2004; WETTER; MALDONADO; VIEIRA JR., 1993).

A Tabela 3.1 apresenta um panorama geral sobre os principais meios ativos de lasers utilizados em odontologia e suas características.

Tabela 3.1 - Os principais meios ativos de lasers e algumas de suas características.
Fonte: Pesquisa direta (2009).

Meios Ativos	Matriz Hospedeira	Potência Luminosa	Eficiência	Exemplos
Sólido	Vidro ou Cristal dopado com íons lantanídeos	<0,1 W a >1GW	Até 10%	Neodímio Nd:YAG
Gasoso	Gás atômico Gás molecular Gás ionizado	0,1 a 10 W 1,0 a 100KW 20W a 1KW	0,1 a 1% 10 a 30% 0,1%	He-Ne CO ₂ Neônio, Argônio
Líquido	Corantes de Solução	>1KW	0,1 a 10%	Rodamina
Semicondutores	Diodos	1 a 10W	Até 10%	AlGaAs, GaAs

3.3.2 A Luz Laser

A luz laser consiste de ondas que possuem um comprimento específico e que corresponde à distância entre dois máximos e dois mínimos, medida na direção em que a onda está se movimentando. A freqüência é a quantidade total de ondas que passam por um determinado ponto durante o período de um segundo (MAIMAN, 1960).

As ondas eletromagnéticas são caracterizadas por sua freqüência, comprimento de onda e energia. A radiação eletromagnética é mais facilmente caracterizada pela freqüência f ou pelo comprimento de onda λ , que podem ser relacionados pela relação $f = c/\lambda$, onde c é a velocidade da luz (GORDON; ZEIGLER; TOWNES, 1955).

A luz branca comum é uma mistura de cores e, quando projetada através de um prisma, forma um espectro visível ao olho humano que varia do vermelho ao violeta. Cada uma das cores possui um comprimento de onda específico. O violeta possui o menor comprimento de onda e o vermelho possui o maior. A luz visível a olho nu está num espectro que varia entre 400 e 700 nm e cobre as emissões luminosas do violeta ao vermelho. Os lasers que emitem radiação com comprimentos de onda acima ou abaixo desses valores são invisíveis ao olho humano. Devido ao fato de que cada fóton emitido possui o mesmo comprimento de onda, cada raio laser possui a mesma direção e o mesmo sentido (coerência) e é paralelo por conta do pequeno ângulo de divergência, sendo também unidirecional (INABA, 1989). A Figura 3.6 ilustra o elevado grau de divergência da luz comum em comparação com a luz laser.

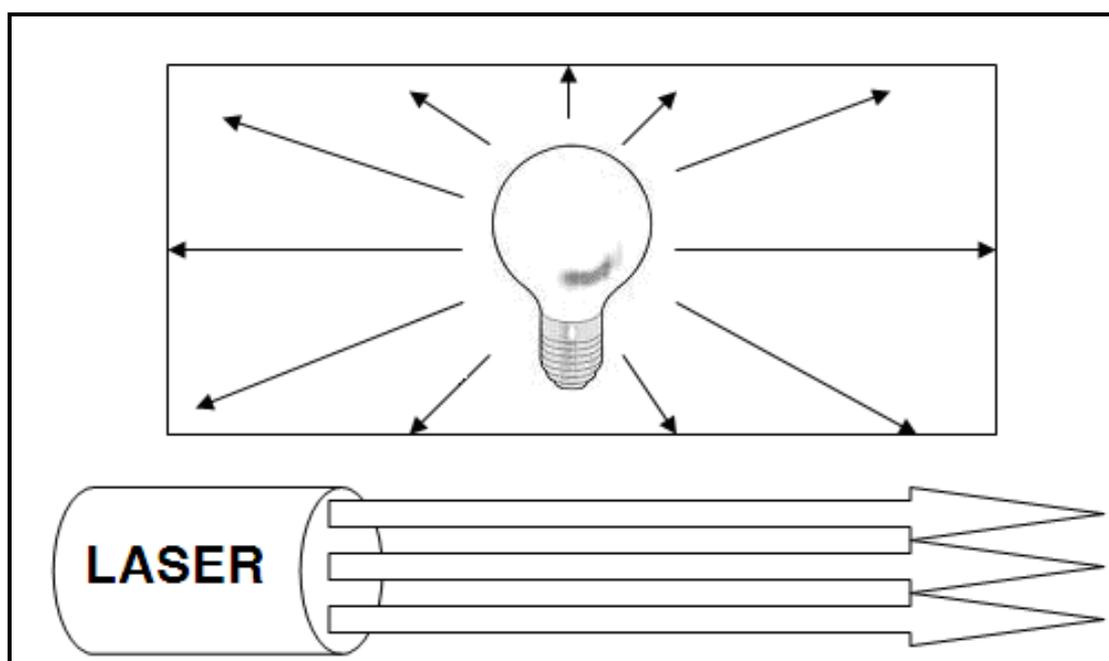


Figura 3.6 - Representação do elevado grau de divergência da luz comum em comparação com a luz laser.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

Com as características peculiares como coerência, monocromaticidade e unidirecionalidade, o laser se diferencia totalmente da luz natural (BRUGNERA et al., 2007).

3.3.2.1 A interação do Laser com os tecidos

Os lasers têm seu uso crescente na odontologia. Nos mais diversos comprimentos de onda, meios ativos e potências que permitem ao operador uma grande opção de utilizações de acordo com as afinidades teciduais específicas para cada laser (WANG; YAN, 2006; PARKINS et al., 1996; MOREIRA, 2002).

A absorção e a difusão do laser no tecido resultam numa resposta foto-reativa. Esta é consequência de uma fotodestruição ou uma fotoativação tecidual, determinadas pelo efeito fotoquímico, fotoelétrico, fototérmico e fotomecânico do laser (BARDER, 2000; HIDA et al., 1995). Dessa maneira, ocorre o desenvolvimento de basicamente duas “famílias” de lasers:

- Os lasers de alta intensidade de energia (HILT – *Hight Intensity Laser Treatment*): que apresentam potência acima de 1 Watt, e dependendo do coeficiente de absorção do tecido, pode ocasionar carbonização, vaporização, coagulação ou desnaturação de suas proteínas. São utilizados em procedimentos cirúrgicos, também denominado de laser cirúrgico (BRUGNERA; PINHEIRO, 1998);
- Os lasers de baixa intensidade de energia (LILT – *Low Intensity Level Treatment*): usado em procedimentos terapêuticos clínicos, também denominados de laser não cirúrgico ou laser terapêutico, normalmente causa fotobiomodulação, determinada pelos efeitos fotoquímicos e fotoelétricos ou fotofísicos causados pelo laser, não acarreta efeito fototérmico, o ideal é não ultrapassar 1°C, devido ao aumento da atividade metabólica celular na área irradiada. São lasers com potência menor que 1 Watt (BRUGNERA; PINHEIRO, 1998).

A resposta celular é o referencial biológico que diferencia a ação dos lasers operando em diferentes densidades de potência. Tem-se, portanto uma resposta foto-reativa do tecido após a irradiação (GENOVESE et al., 2002; PICK; COLUARD, 1993). A Figura 3.7 representa a resposta foto-reativa do tecido após a irradiação com laser (BRUGNERA et al., 2007).

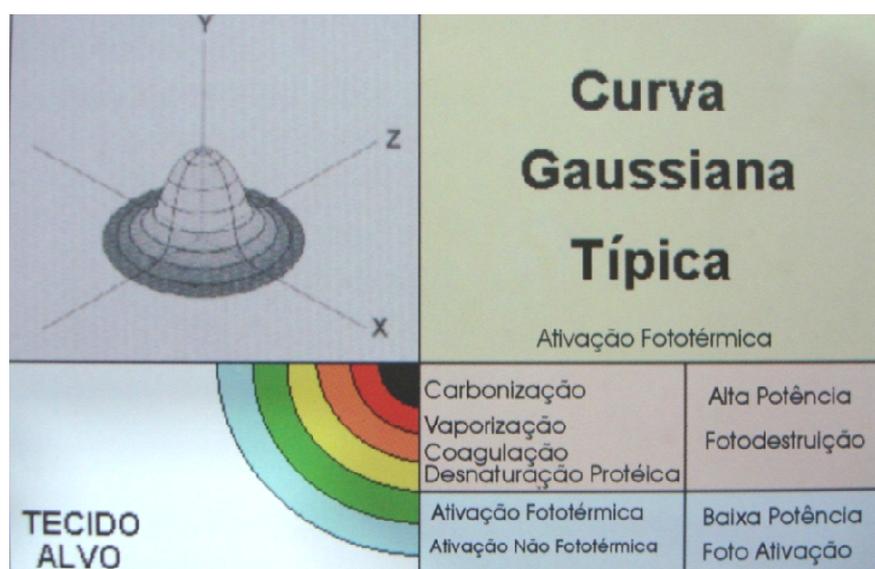


Figura 3.7 - Resposta foto-reativa do tecido após a irradiação com laser.

Fonte: Brugnera et al. (2007).

3.4 Os lantanídeos

Os lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo das subcamadas 4f ou 5f de suas configurações eletrônicas. Na tabela periódica aparece distribuídas em dois grupos, cada um com 15 elementos classificados como Lantanídeos e Actinídeos (JONES, 2002). Quanto à importância, os íons de maior interesse para a ótica são os pertencentes à série dos Lantanídeos. De modo geral, pode-se escrever a configuração eletrônica para o estado fundamental dos Lantanídeos em função do gás nobre Xenônio ($Z=54$) (COTTON, 2006).



Com N variando de 0 a 14 e [Xe] sendo a distribuição eletrônica completa do Xenônio. Os números de oxidação assumidos pelos Lantanídeos são +2, +3 e +4 (NASSAR et al., 2003). A configuração trivalente, na qual os dois elétrons da subcamada **6s** e um elétron da **4f** são removidos, é a mais estável e abundante, os elétrons de valência estão situados no subnível **4f** que se encontram protegidos pelos subníveis **5s** e **5p** totalmente preenchidos,

portanto, são pouco influenciados pelo ambiente químico (GSCHENEIDNER; BUNZLI; PERCHARSKY, 2005; CAO, 2004). Os íons lantanídeos podem ser divididos em duas classes devido às suas propriedades espectroscópicas (MORAIS et al., 2003). A primeira trata dos íons de camada fechada, correspondendo a $N=0$ e $N=14$, formada pelos íons La^{3+} (Lantânio) e Lu^{3+} (Lutécio). A segunda é formada pelos demais íons e possui subcamada **4f** parcialmente preenchida, começa com Ce^{3+} (Cério, $N=1$) e termina com Yb^{3+} (Íterbio, $N=13$), como apresenta a Tabela 3.2. Em razão da sua maior aplicabilidade tecnológica focaremos nossas atenções nos íons de Nd^{3+} (neodímio) que será objeto de estudo neste projeto.

Tabela 3.2 - Dados Gerais das Terras Raras.
Fonte: Pesquisa direta (2009).

Elemento	Representação Química	Z	Configuração Eletrônica	Configuração Eletrônica Ln^{3+}	Estado Fundamental	Raio Iônico (Å)
Cério	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^1 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^0 5s^2 5p^6$	$^2F_{5/2}$	1,11
Praseodímio	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^2 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^1 5s^2 5p^6$	3H_4	1,09
Neodímio	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^3 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2 5s^2 5p^6$	$^4I_{9/2}$	1,08
Promécio	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^4 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^3 5s^2 5p^6$	5I_4	1,06
Samário	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^5 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^4 5s^2 5p^6$	$^6H_{5/2}$	1,04
Európio	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^6 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^5 5s^2 5p^6$	7F_0	1,03
Gadolínio	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^6 5s^2 5p^6$	$^8S_{7/2}$	1,02
Térbio	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^8 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^7 5s^2 5p^6$	7F_6	1,00
Disprósio	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^9 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^8 5s^2 5p^6$	$^6H_{15/2}$	0,99
Érbio	Er	67	$[\text{Xe}]4f^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9 5s^2 5p^6$	5I_8	0,97
Hólmio	Ho	68	$[\text{Xe}]4f^{11} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10} 5s^2 5p^6$	$^4I_{15/2}$	0,96
Túlio	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11} 5s^2 5p^6$	3H_6	0,95
Íterbio	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{13} 5s^2 5p^6 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12} 5s^2 5p^6$	$^2F_{7/2}$	0,94

3.5 Lasers integrados em vidros

Os substratos de vidro são atrativos para a implementação de amplificadores e lasers dadas as suas características físicas, químicas, facilidade de manuseio, disponibilidade comercial a baixo custo e a existência de tecnologias de fabricação que permitem a realização de desenvolvimento de dispositivos complexos, tais como multiplexadores, baseados em guias de onda cujos modos são semelhantes aos das fibras ópticas (MACHADO, 2007; ARMELAO et al., 2005; KITAGAWA et al., 1994; HIBINO et al., 1989).

Os espectros de absorção e de fluorescência das terras-raras em vidros são caracterizados por bandas extensas, devido ao alargamento não-homogêneo da transição, permitindo obter ganho em intervalos relativamente amplos do espectro (SAMPAIO, 2001; MINISCALCO, 1994; PAUL, 1982). Sendo os vidros materiais essencialmente isotrópicos, as suas propriedades, e as dos dispositivos neles fabricados, não dependem, à partida, da polarização da radiação óptica (YEN, 1989). Por outro lado, e devido a essa característica, os coeficientes não-lineares de primeira ordem são nulos, não possuindo propriedades eletro-ópticas e piezo-elétricas. Em Kawachi (1990) encontra-se uma revisão das características de guias em SiO_2 e da sua aplicação em componentes ópticos integrados, e em Malone et al. (1994) é apresentada uma revisão sobre vidros utilizados na implementação de lasers integrados.

3.5.1 Vidros dopados com Neodímio Nd^{3+}

O íon de Neodímio (Nd^{3+}) foi o primeiro dos íons trivalentes de lantanídeos a ser usado em um laser, e permanece largamente como o mais importante elemento nesse grupo (ARMELAO et al., 2005; ARMELAO et al., 1998). Emissão estimulada foi obtida com esse íon incorporado em pelo menos 40 diferentes materiais, sendo que suas principais transições são descritas por um sistema de quatro-níveis de energia, assim representado na Figura 3.8. Além disso, os níveis de potência obtidos com esses lasers são mais altos do que com qualquer outro material de quatro-níveis. A transição utilizada deste íon ocorre em torno de 1060 nm, com pequenas variações dependendo da matriz utilizada (TUMINELLI; HAKIMI; HAAVISTO, 1991).

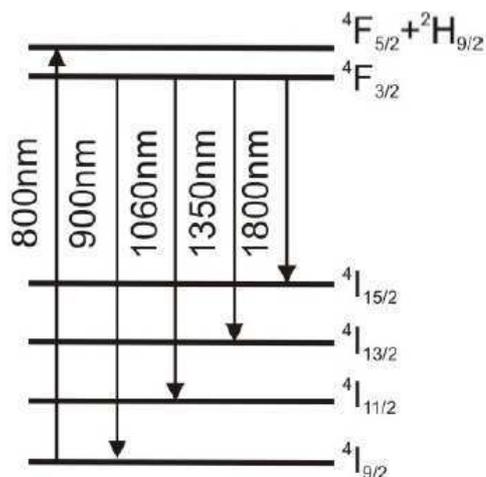


Figura 3.8 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Nd^{3+} .
Fonte: Brugnera et al. (2007).

Do grande número de materiais cristalinos dopados com neodímio, destacam-se dois principais: Nd:YAG, de estrutura cúbica, sendo o mais antigo e comumente usado, por causa de sua boa qualidade óptica, alta condutividade térmica e dureza (HATTORI; KITAGAWA, 1992). Nd:YLF, por causa da sua alta birrefringência natural, que subjuga efeitos de birrefringência termicamente induzida (que são, por sua vez, menos intensos no YLF do que no YAG), eliminando os problemas de despolarização e focalização térmica, que ocorrem em matrizes isotrópicas como o YAG (WETTER; MALDONADO; VIEIRA JR., 1993; MALONE et al., 1994).

Os estudos e aplicações com vidros dopados com elementos lantanídicos nos últimos anos (VINOD et al., 2003; SABATINI; GUARDIGLI; MANET, 1996; SADIKU, 1992) têm aumentado consideravelmente, 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 Nd^{3+} , o interesse por este elemento tem crescido devido ao fato deste apresentar um sistema de laser quatro níveis de energia, tanto em matrizes vítreas como em matrizes cristalinas (LENZA; VASCONCELOS, 2002).

Em um sistema laser de três níveis, pode ocorrer reabsorção do fóton emitido entre o nível metaestável e o nível fundamental. Entretanto um sistema laser de quatro níveis, como apresentado na Figura 3.8, a probabilidade de reabsorção é praticamente nula (SNITZER, 1961).

CAPÍTULO IV
Metodología

4 METODOLOGIA

Este capítulo descreve a metodologia usada para realização de todo o processo de síntese e caracterização das matrizes silicoaluminosas dopadas com Neodímio Nd^{3+} , bem como da composição das matrizes vítreas e preparações das soluções para a síntese das matrizes vítreas silicoaluminosas pelo processo sol-gel.

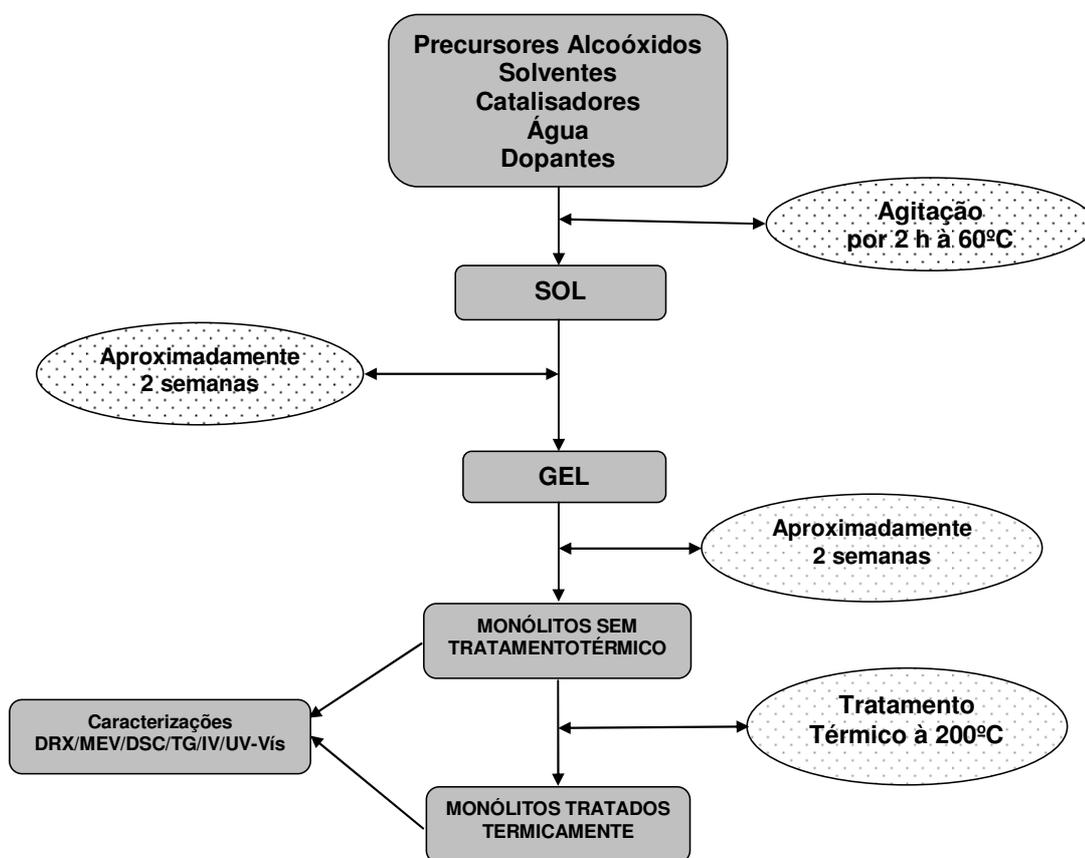


Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.

4.1 Composições das matrizes vítreas

Foram sintetizadas um total de 4 (quatro) composições, sendo (quatro) de matrizes dopadas com óxido de neodímio (Nd_2O_3) e 4 (quatro) dopadas com cloreto de neodímio (NdCl_3) em diversas proporções, com tratamento térmico e sem tratamento térmico.

Para obtenção das matrizes vítreas silicoaluminosas foram utilizados como precursores da sílica, o Tetraetilortosilicato (TEOS) ($C_8H_{20}O_4Si$) diluído em etanol, na proporção 1:5 respectivamente (LENZA; VASCONCELOS, 2002; ARMELAO et al., 2005; ARMELAO et al., 1998) e como precursor de alumina, o acetato de alumínio $(CH_3CO_2)_2 AlOH$. Estas matrizes foram dopadas com óxido de neodímio (Nd_2O_3) ou com cloreto de neodímio ($NdCl_3$). Os precursores, solventes e demais reagentes foram provenientes de diversos fornecedores, sendo assim relacionados:

- Tetraetilortosilicato (TEOS) ($C_8H_{20}O_4Si$) (Sigma-Aldrich) como fonte de Silício;
- Acetato de Alumínio $(CH_3CO_2)_2 AlOH$ (Sigma-Aldrich) como fonte de Alumínio;
- Ácido Nítrico (HNO_3) (Merck, P.A.) como solvente e catalisador;
- Óxido de neodímio (Nd_2O_3) 99,9% e cloreto de neodímio ($NdCl_3$) (Sigma-Aldrich) como dopantes;
- Álcool etanol como solvente (EtOH, P.A.) (Merck);
- Água deionizada.

As composições das matrizes foram estudadas de acordo com as proporções de silício e alumínio e óxido de neodímio ou cloreto de neodímio como estabelecido na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Nomenclaturas e razões molares das matrizes vítreas sintetizadas e estudadas.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

Nomenclatura	Razões Molares
SA5ON	$2,0SiO_2.0,5Al_2O_3.0,01Nd_2O_3$
SA5ON-F	$2,0SiO_2.0,5Al_2O_3.0,01Nd_2O_3$
SA2ON	$2,0SiO_2.0,2Al_2O_3.0,01Nd_2O_3$
SA2ON-F	$2,0SiO_2.0,2Al_2O_3.0,01Nd_2O_3$
SA5CN	$2,0SiO_2.0,5Al_2O_3.0,01NdCl_3$
SA5CN-F	$2,0SiO_2.0,5Al_2O_3.0,01NdCl_3$
SA2CN	$2,0SiO_2.0,2Al_2O_3.0,01NdCl_3$
SA2CN-F	$2,0SiO_2.0,2Al_2O_3.0,01NdCl_3$

4.2 Preparações das soluções para a síntese das matrizes vítreas silicoaluminosas pelo processo Sol-Gel

As matrizes silicoaluminosas foram preparadas através do processo sol-gel, pela adição do alcoóxido TEOS (Aldrich), em etanol e água na razão molar 1:5:2 (AGHAMKAR et al., 2008). Adicionou-se solução de acetato de Alumínio diluído em ácido nítrico, na razão molar TEOS: Acetato de Alumínio: óxido de neodímio/cloreto de neodímio, de 2,0:0,5:0,01 e 2,0:0,2:0,01 respectivamente, como apresentado na Tabela 4.1.

Durante o processo de síntese das matrizes vítreas, foram escolhidos moldes que são compostos por recipientes cilíndricos de acrílico com tampas para fechamento hermético (ARMELAO et al., 2005).

Os moldes foram lavados com acetona para remover impurezas dentro dos mesmos e depois foram lavados com água e detergentes para retirar outras impurezas novamente foram lavadas com etanol (Figura 4.2).



Figura 4.2 - Moldes cilíndricos sobre placas de vidro.
Fonte: Pesquisa direta (2009).

O precursor sólido (acetato de alumínio), foi pesado em balança analítica com precisão de 0,001 g e o precursor líquido (TEOS) , foi medido com o auxílio de pipetas e misturados, respectivamente aos solventes. Posteriormente foi realizada a adição do dopante (óxido de neodímio/cloreto de neodímio), e colocadas em béquer sobre uma chapa aquecida à 60°C (TANGERINO et al.,

2008), sob agitação com agitador magnético por duas horas, como está representado na Figura 4.3.



Figura 4.3 - Mistura dos precursores para síntese das matrizes vítreas, sob aquecimento e agitação.

Fonte: Pesquisa direta (2009).

Depois de decorrido o tempo de duas horas a mistura foi vertida no interior dos moldes. A colocação da mistura dentro dos moldes foi feita lentamente, ficando em repouso até a finalização da fase de condensação, onde inicia o processo de geleificação das matrizes, que ocorre com aproximadamente 2 semanas (YANG et al., 2004; WANG et al., 1997), como apresenta a Figura 4.4.



Figura 4.4 - Amostras das matrizes durante o processo de condensação.

Fonte: Pesquisa direta (2009).

Após o processo de condensação, com aproximadamente 2 semanas, as amostras se apresentaram em forma de géis densos, foram então removidas do interior dos moldes, ficando com a metade do volume inicial devido à evaporação do solvente presente na composição das mesmas (KALKMAN et al., 2006), em seguida foram tratadas termicamente à 200°C por duas horas, em forno tipo Mufla (TANGERINO et al., 2008).

As amostras após o tratamento térmico foram resfriadas à temperatura ambiente, conforme mostra a Fig. 4.5.



Figura 4.5 - Matrizes após o tratamento térmico.

Fonte: Pesquisa direta (2009).

4.3 Técnicas de caracterização

Foram utilizadas diversas técnicas de caracterização das matrizes com tratamento térmico e sem tratamento térmico, com objetivo de melhor identificar suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas e espectroscópicas. Os equipamentos utilizados e as condições de operação adotadas estão descritos abaixo.

4.3.1 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, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , deve satisfazer a Lei de Bragg (Eq. 3).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (3)$$

Onde: n = Ordem de difração
 λ = Comprimento de onda
 d_{hkl} = distância interplanar
 θ = ângulo de difração

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 uma base 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., 1997). Essas análises foram feitas para o acompanhamento da formação de fases.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo D – 5000, na faixa de $2\theta = 20 - 80^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente.

Todas as análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório da Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas com o intuito de verificar a homogeneidade e textura superficial das matrizes. Para as medidas foram utilizados o pó triturado das matrizes vítreas com tratamento térmico e sem tratamento térmico, sendo estes pós-recobertos

com camada condutora eletrônica, neste caso específico, com recobrimento em ouro.

Para as medidas de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura LEO 1430 com feixes de elétrons secundários e tensão de aceleração de elétrons de 10 Kv.

Todas as análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório da Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nas medidas de DSC (*differential scanning calorimetry*) por fluxo de calor obtêm-se a energia absorvida ou liberada por um material durante a transição de fase, investigando os eventos endotérmicos e exotérmicos.

As curvas DSC foram obtidas em um sistema, marca TA Instruments, modelo DSC-2920-Modulated, com o objetivo de medir os fluxos de calor de transições das matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com neodímio Nd³⁺.

As curvas calorimétricas foram obtidas nas condições de atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 50 mL.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre a ambiente até 500 °C, com razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em cadinho de alumínio. A quantidade de massa utilizada foi em torno de 4,0±0,5 mg.

4.3.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

A Termogravimetria é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, dos intermediários formados e sobre a composição dos resíduos (NETZSCH, 1999).

A Termogravimetria Derivada é a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância analisada e o material é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma taxa constante de aquecimento até uma dada temperatura.

As curvas TG/DTG foram obtidas em uma termobalança, marca TA Instruments, modelo SDT 2960 - Simultaneous TGA-DTG, utilizando método não-isotérmico de análise, com o objetivo de se estudar a estabilidade e a cinética da decomposição térmica das matrizes vítreas.

As curvas TG/DTG referentes à decomposição térmica das matrizes vítreas foram obtidas em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 110 mL.min⁻¹, numa faixa de temperatura entre a ambiente até 1000°C, com razões de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em cadinho de alumina. A quantidade de massa utilizada foi em torno de 4,0±0,5mg.

4.3.5 Espectrometria vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectrometria vibracional de absorção no infravermelho pode ser utilizada para identificar os agentes modificadores, dopantes e/ou íons modificadores, impurezas e no caso de sólidos, imperfeições da matéria responsável pelas bandas de absorção uma vez detectados, como também responsáveis pela coloração ou descoloração da matéria (MADEJOVÁ, 2003).

A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Para os sólidos, essa técnica permite analisar a ordem a curta distância entre os átomos. É possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas ou compostos inorgânicos através das bandas de vibrações características.

Os espectros de absorção óptica na região do infravermelho foram obtidos usando o ar como referência.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes vítreas foram obtidos em um espectrofotômetro de marca PERKIM ELMER, modelo Spectrum 400 FT-IR/FT-NIR Spectrometer, na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2cm^{-1} .

Estas análises foram realizadas no Laboratório da Caracterização de Materiais (LCM) do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais/DEMa na UFCG.

4.3.6 Espectrometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)

A intensa absorção na região do ultravioleta, os fótons incidentes são capazes de provocar excitações eletrônicas, como também, as vibrações e torções nas ligações interatômicas dos constituintes intrínsecos e extrínsecos da matéria, são detectados através de espectros de absorção óptica. Esta técnica foi utilizada para constatar a presença de níveis de eletrônicos deslocados, os quais geralmente estão presentes em materiais desordenados, com a intenção de verificar as mudanças na ordem-desordem estrutural (curta e média distância) no material estudado (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000). Estes espectros foram utilizados na identificação das transições eletrônicas em íons de Nd^{3+} .

Para obtenção dos espectros de absorção das matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com neodímio Nd^{3+} , as amostras foram trituradas em almofariz e prensadas em porta amostras, com uso do equipamento 2550 /SHIMADZU, UV-Visible Spectrophotometer.

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

CAPÍTULO V
Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da síntese e caracterizações estruturais, morfológicas, térmicas e espectrométricas das matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com o íon neodímio (Nd^{3+}).

Em um sólido os átomos podem estar distribuídos no espaço de três maneiras: periodicamente arranjados, o que corresponde ao estado cristalino; num arranjo quase periódico, chamado de quasicristal; e num arranjo completamente aleatório, sem nenhuma ordem a longo alcance, que corresponde ao estado amorfo. A capacidade que os materiais apresentam em atingir o estado amorfo depende do tipo de ligação química existente, da estrutura com que os átomos podem se arranjar no espaço e da composição química (SOUZA FILHO, 2002).

5.1 Caracterizações das matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com Nd^{3+}

As matrizes vítreas sintetizadas neste trabalho apresentaram as composições e características físicas expostas na Tabela 5.1, antes de passarem pelo processo de hidrólise, condensação e secagem.

Tabela 5.1 – Nomenclatura, com as razões molares das matrizes e as respectivas características físicas.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

Nomenclatura	Razões Molares	Características Físicas
SA5ON	$2,0\text{SiO}_2.0,5\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{Nd}_2\text{O}_3$	Líquido lilás transparente
SA5ON-F	$2,0\text{SiO}_2.0,5\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{Nd}_2\text{O}_3$	Líquido lilás transparente
SA2ON	$2,0\text{SiO}_2.0,2\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{Nd}_2\text{O}_3$	Líquido lilás transparente
SA2ON-F	$2,0\text{SiO}_2.0,2\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{Nd}_2\text{O}_3$	Líquido lilás transparente
SA5CN	$2,0\text{SiO}_2.0,5\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{NdCl}_3$	Líquido transparente
SA5CN-F	$2,0\text{SiO}_2.0,5\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{NdCl}_3$	Líquido transparente
SA2CN	$2,0\text{SiO}_2.0,2\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{NdCl}_3$	Líquido transparente
SA2CN-F	$2,0\text{SiO}_2.0,2\text{Al}_2\text{O}_3.0,01\text{NdCl}_3$	Líquido transparente

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de Raios-X das matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON e SA2ON-F, tendo na composição a presença de óxido de neodímio, sem tratamento térmico e com tratamento térmico à 200°C por duas horas.

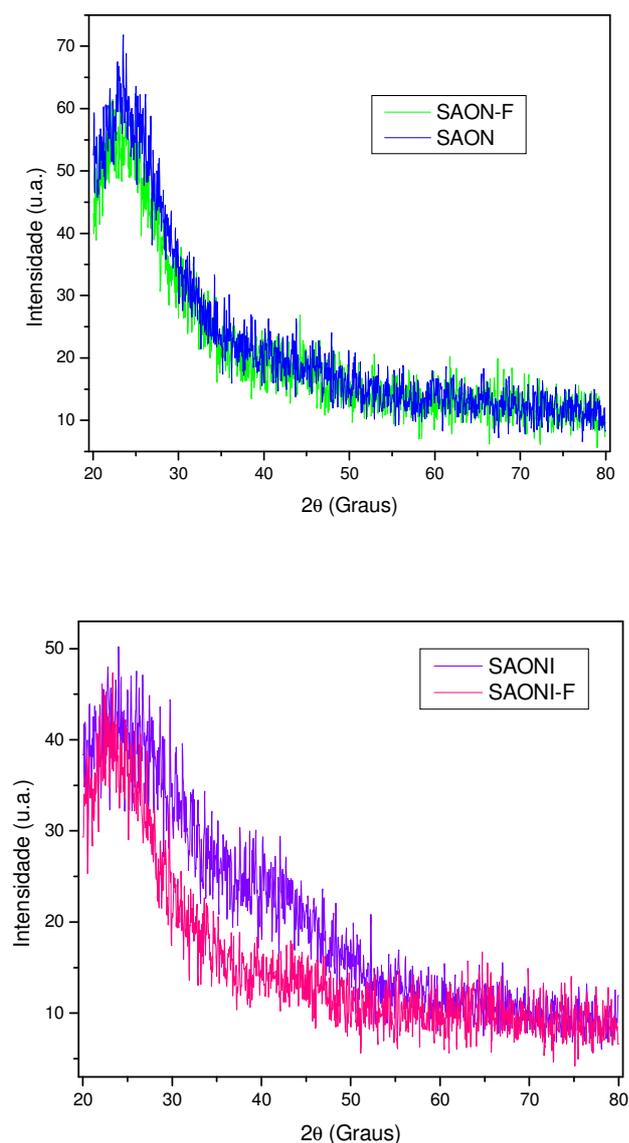


Figura 5.1 - Difratogramas de Raios-X das matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON e SA2ON-F.

Pode-se observar que as matrizes vítreas em questão, não apresentaram picos de cristalinidade sendo possível observar a presença de bandas de espalhamento amorfo em torno de $23,5^\circ(2\theta)$, que corresponde a aproximadamente 60 (u.a). que é característico de estruturas sem ordenamento de longo alcance, um pico de difração é observado nas matrizes em $44,54^\circ(2\theta)$, atribuído à formação do neodímio-sílica (Nd-Si) nas matrizes estudadas (WANG et al., 1997). Diante deste resultado, constatou-se tratar-se de um material amorfo, sendo o sistema vítreo sintetizado neste trabalho pertencente também a esta classe de materiais.

A matriz vítrea que passou pelo tratamento térmico à 200°C por duas horas, SA2ON-F, com percentual menor de alumínio apresentou a banda de espalhamento amorfo mais estreito, mas esta observação não descaracteriza a amorficidade da matriz estudada. Verifica-se que o efeito da temperatura parece não afetar significativamente a estrutura da matriz.

Uma menor razão molar (2:0,2 – TEOS:Alumina) reduziu a intensidade da amorficidade da matriz, ou seja, parece torná-la um pouco mais cristalina, em virtude do poder estruturante de rede da alumina. Porém, mais uma vez se constata que o tratamento térmico não alterou significativamente a estrutura da matriz.

Quanto ao efeito da temperatura, parece não alterar a estrutura do sistema significativamente.

A Figura 5.2 apresenta os difratogramas de Raio- X das matrizes vítreas SA5CN e SA5CN-F, tendo na composição a presença de cloreto de neodímio, sem tratamento térmico e com tratamento térmico à 200°C por duas horas.

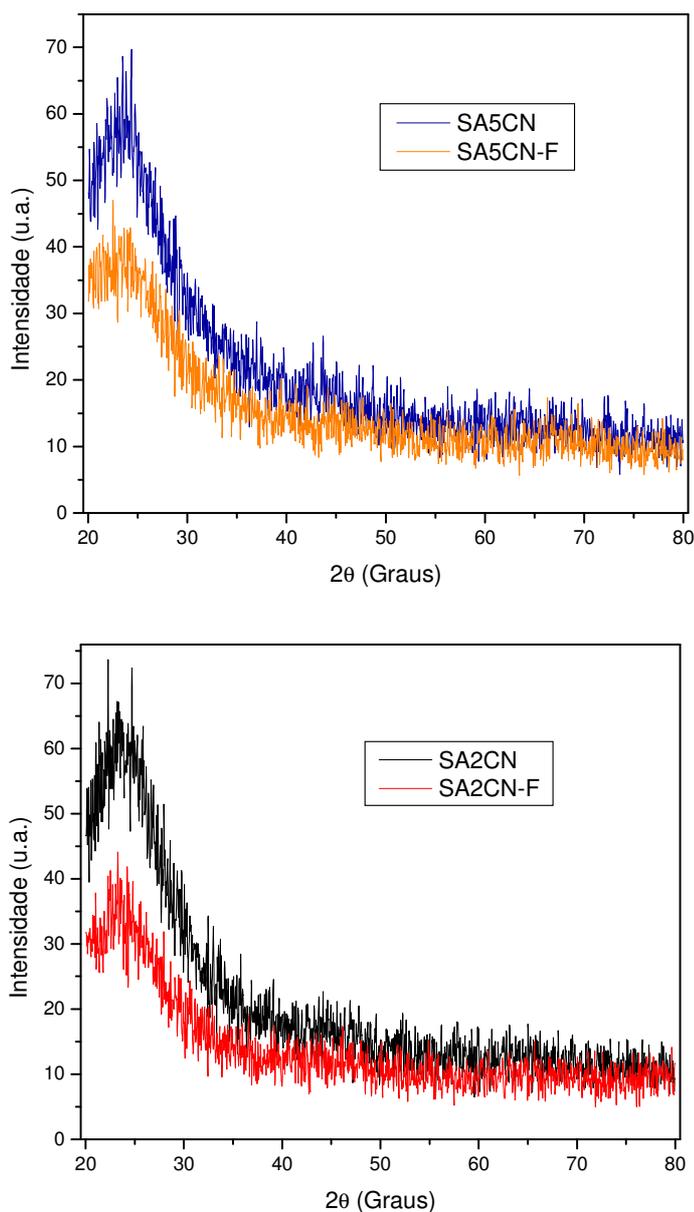


Figura 5.2 - Difratoogramas de Raios-X das matrizes vítreas SA5CN e SA5CN-F.

Pode-se observar, através da Figura 5.2, que as matrizes vítreas em questão, mostraram ausência de picos de cristalinidade definidos e a presença de uma banda de espalhamento amorfo em torno de $23,5^\circ(2\theta)$ que é característico de estruturas sem ordenamento de longo alcance, um pico de difração é observado nas matrizes em $44,54^\circ(2\theta)$, atribuído à formação do neodímio-sílica (Nd-Si) nas matrizes estudadas (WANG et al., 1997).

A matriz que passou pelo tratamento térmico à 200°C por duas horas, SA5CN-F, apresentou este pico de espalhamento menos intenso que a matriz que não recebeu o tratamento térmico, mas esta observação não descaracteriza a amorficidade da matriz estudada. Também foi observado que as bandas de espalhamento amorfo nestas matrizes vítreas dopadas com cloreto de neodímio foram menos intensas que as bandas de espalhamento amorfo das matrizes vítreas dopadas com óxido de neodímio, como apresentado na Figura 5.1. Diante deste resultado, constatou-se tratar-se de um material amorfo, sendo o sistema vítreo sintetizado neste trabalho pertencente também a esta classe de materiais.

O sistema dopado com o cloreto de neodímio apresenta ligeira diminuição na intensidade do pico que ficou em torno de 60 u.a. e o tratamento térmico do sistema diminuiu ainda mais a intensidade, sofrendo uma variação em torno de 20%. A presença de cloreto parece favorecer uma maior capacidade de reticulação da rede. O efeito da temperatura parece provocar um arranjo menos amorfo no material. Esse efeito pode ser atribuído ao espaçamento mais uniforme das moléculas na região amorfa. O efeito térmico será confirmado com outras técnicas de caracterização a seguir.

Pela Figura 5.2 pode-se constatar que a presença do cloreto é que efetivamente provoca modificação na intensidade do espalhamento quando comparado com a presença do óxido. Quanto à razão molar não se verifica o sinergismo em relação ao resultado observado para a amostra SA2ON, predominando, o efeito da temperatura que é mais pronunciado nas matrizes que contém cloreto. A presença do cloreto pode provocar um rearranjo na estrutura da matriz com o aquecimento.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas micrografias de todas as matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON, SA2ON-F, SA5CN, SA5CN-F, SA2CN e SA2CN-F, apresentadas nas Figuras 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6, em escala de aumento de 20µm, mostraram uma microestrutura típica de materiais vítreos, com a presença de linhas de fratura e

uma superfície aparentemente lisa e compacta, compatível com a catálise ácida (BEVENUTTI et al., 2009). Em todas as imagens foi possível observar uma ampla variação do tamanho das partículas e uma microestrutura bastante densa, resultado da catálise ácida, utilizada na síntese das matrizes vítreas. Os materiais mostram-se morfológicamente heterogêneos, sem a existência de um padrão característico ou representativo (MARONEZE, 2008).

O comportamento observado nas micrografias de SA2ON e SA2ON-F foi muito semelhante ao das micrografias de SA5ON e SA5ON-F, pelo menos na escala de ampliação apresentada. O estudo de microscopia está de acordo com o estudo de difração de Raios-X. As matrizes parecem não sofrerem grandes modificações com as razões molares de TEOS:ALUMINA, pelo menos nessa faixa de concentração. Portanto, a razão molar não provoca modificações significativas na estrutura da matriz, e nessas concentrações a alumina provoca um efeito estruturante de rede de mesma magnitude.

Pelas micrografias da matriz com a presença de cloreto observa-se que há uma maior intensidade de aglomerados relacionados a ligações Si-O favorecidas pela presença do cloreto.

A Figura 5.3 apresenta as micrografias das matrizes vítreas SA5ON e SA5ON-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

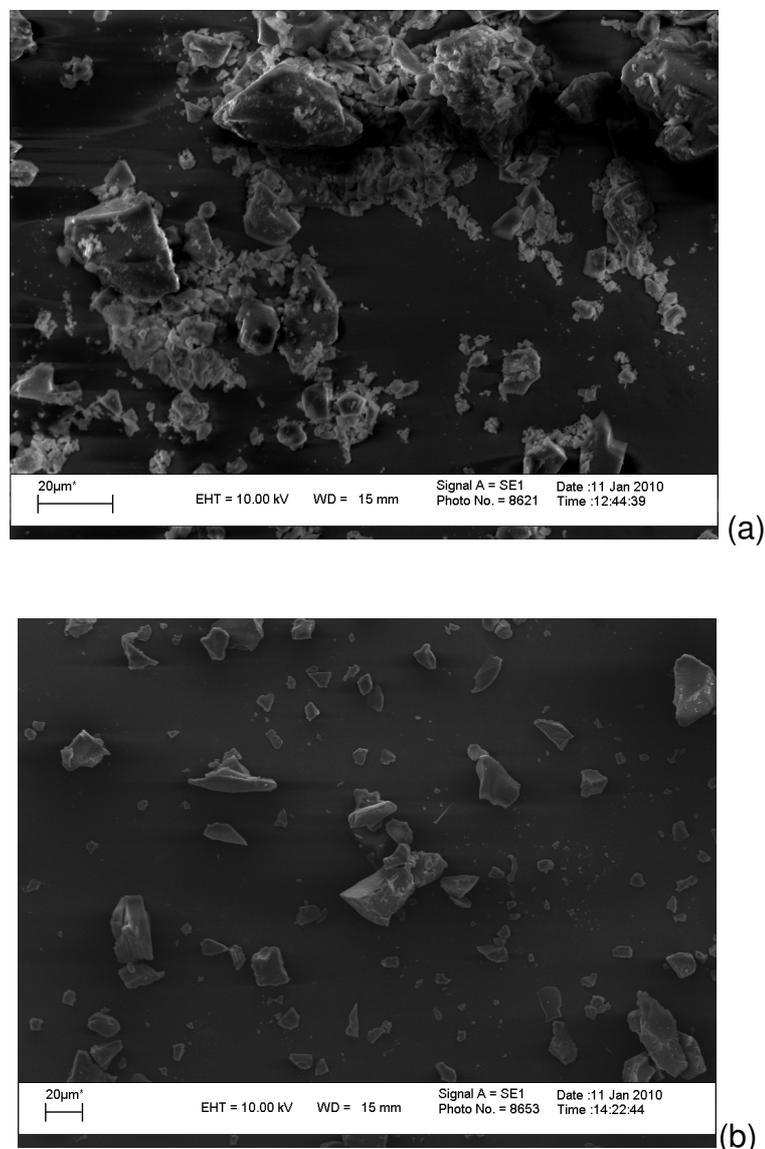


Figura 5.3 - Micrografias eletrônicas de varredura das matrizes vítreas SA5ON (a) e SA5ON-F(b).

Foi observado na matriz SA5ON a presença de pequenos aglomerados na superfície, o que pode ser atribuído aos “clusters” de ligações de Si-O, presentes na mesma, mostrando também a presença de outra fase, que pode ser atribuída a presença de solventes (etanol ou água adsorvida na matriz

proveniente da hidrólise), sugerindo que a reação de densificação ainda não foi completada (MARONEZE, 2008).

A matriz SA5ON-F apresenta linhas de fratura mais definidas e visivelmente mais densas que a matriz SA5ON, o que indica que estas matrizes que passaram pelo tratamento térmico, houve a complementação do processo de densificação das mesmas, por isso mostraram um aspecto mais compacto e definido em relação à matriz que não recebeu o tratamento térmico.

A Figura 5.4 apresenta as micrografias das matrizes vítreas SA2ON e SA2ON-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

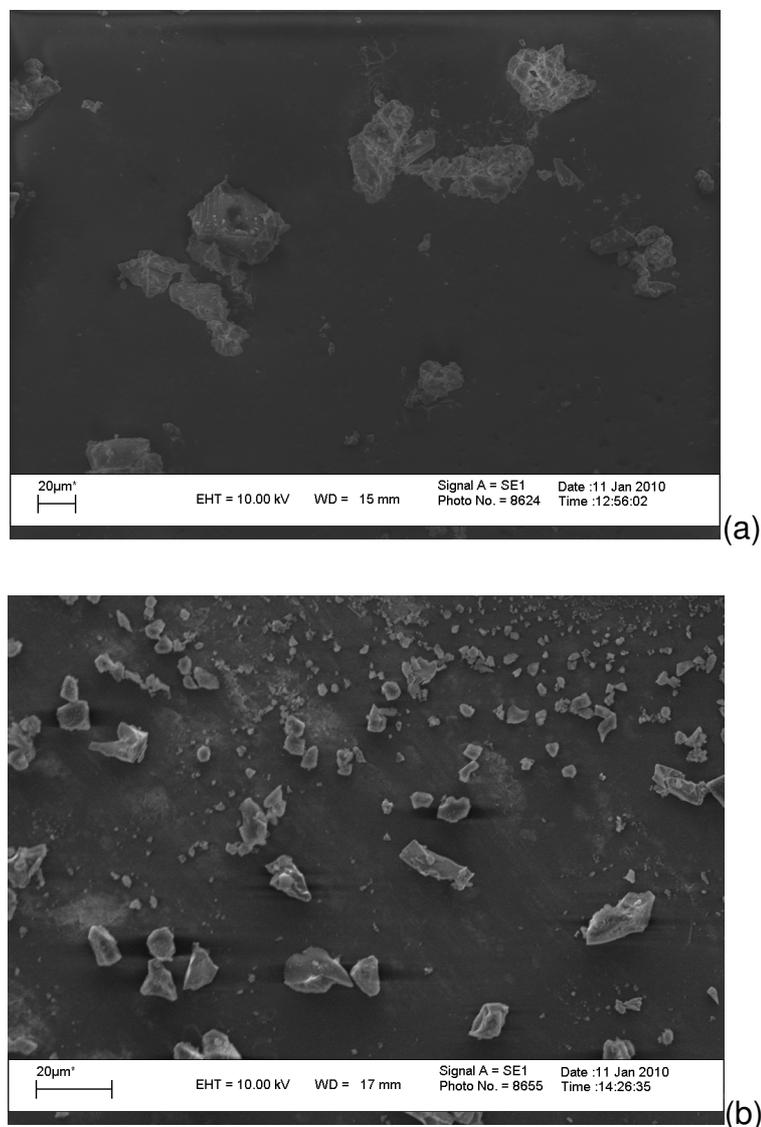


Figura 5.4 - Micrografias das matrizes vítreas SA2ON e SA2ON-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

A matriz SA2ON, que não passou pelo tratamento térmico, apresentou uma morfologia um pouco diferenciada em relação a matriz SA2ON-F, pois não mostrou linhas de fratura muito bem definidas, mostrando um aglomerado com tamanho das partículas maiores e a presença de uma fase dispersa na superfície da matriz, comparado com as partículas da matriz SA2ON-F, que foi

calcinação à 200°C, apresentando bordas mais definidas na superfície das mesmas. Estas matrizes apresentaram na composição uma quantidade menor de alumínio.

A Figura 5.5 apresenta as micrografias das matrizes vítreas SA5CN e SA5CN-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

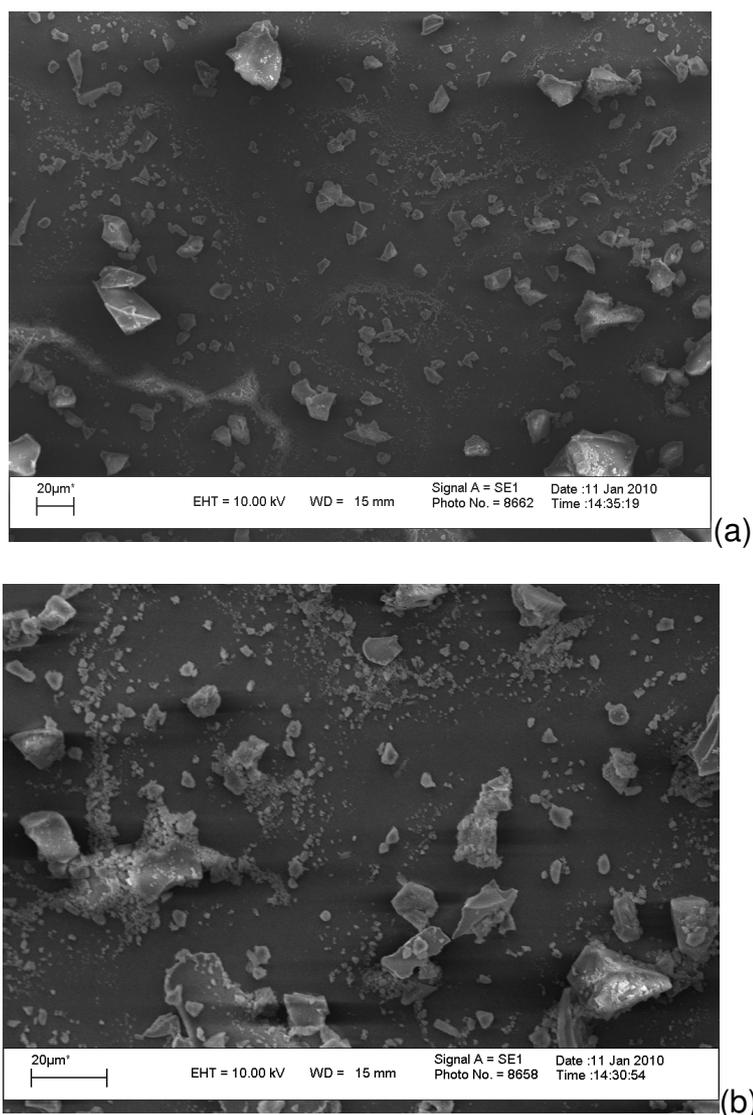


Figura 5.5 - Micrografias das matrizes vítreas SA5CN e SA5CN-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

A morfologia das matrizes vítreas observadas na Figura 5.5, apresentaram partículas de tamanhos variados, com linhas de fratura definidas e presença de aglomerados dispersos na superfície das mesmas, estas

matrizes foram sintetizadas com cloreto de neodímio, como dopantes e observa-se que o tratamento térmico feito na matriz SA5CN-F, não mostrou diferenças morfológicas relevantes.

Pelas micrografias da matriz com a presença de cloreto observa-se que há uma maior intensidade de aglomerados relacionados a ligações Si-O favorecidas pela presença do cloreto.

A Figura 5.6 apresenta as micrografias das matrizes vítreas SA2CN e SA2CN-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

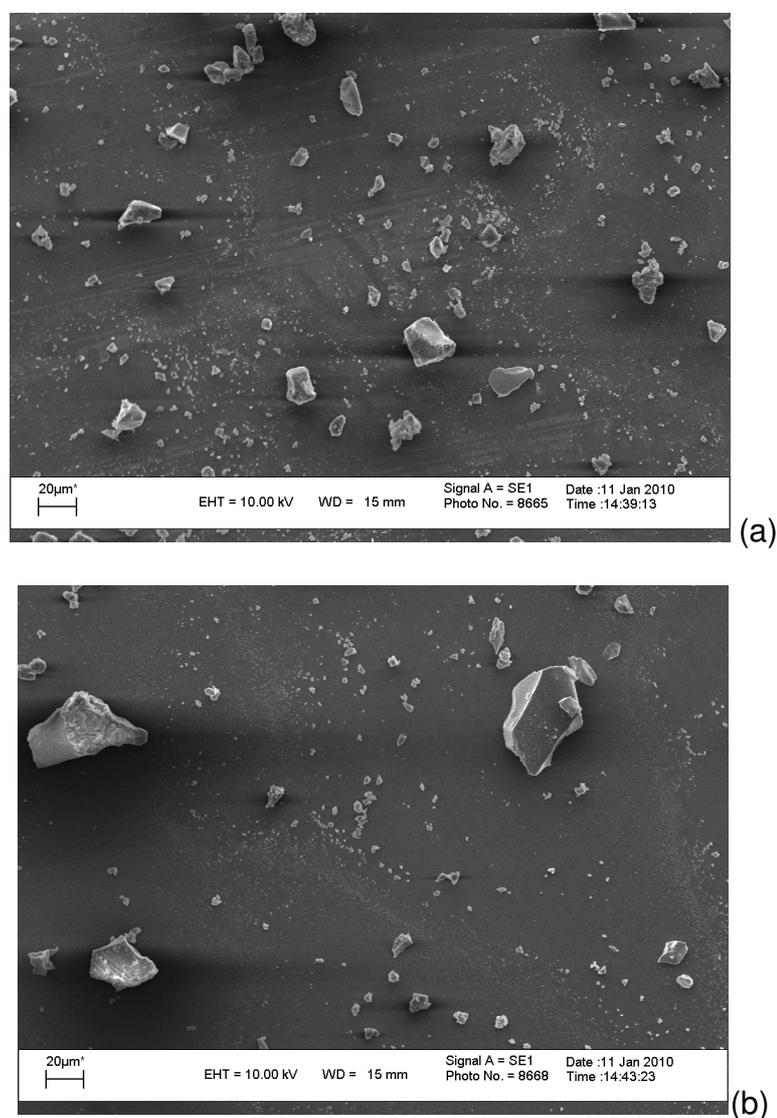


Figura 5.6 - Micrografias das matrizes vítreas SA2CN e SA2CN-F obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados.

A morfologia das matrizes vítreas observadas na Figura 5.6, apresentaram partículas de tamanhos variados, superfícies densas, tanto com tratamento térmico, quanto sem tratamento térmico de 200°C por duas horas, sendo observado ainda a microestrutura bastante densa, resultado da catálise ácida na síntese das matrizes vítreas.

5.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 5.7 apresenta as curvas calorimétricas das matrizes vítreas SA5ON e SA5ON-F, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de nitrogênio.

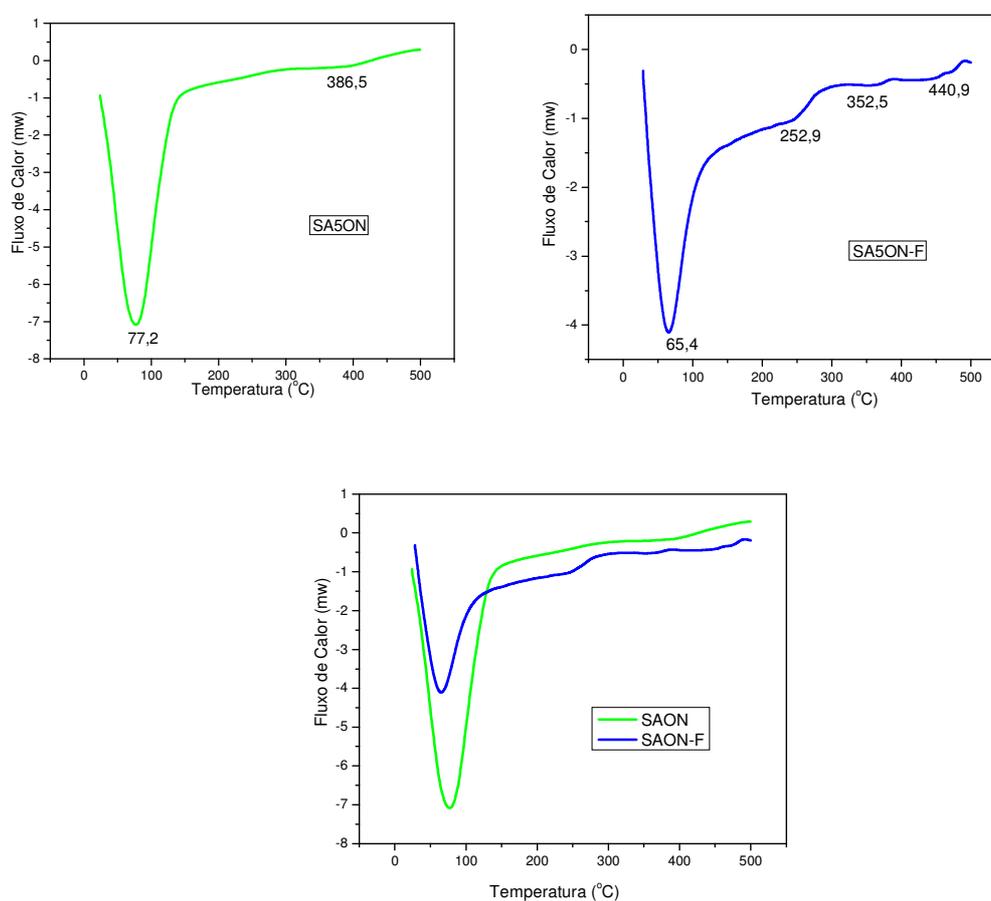


Figura 5.7 - Curvas DSC das matrizes SA5ON e SA5ON-F, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de N₂.

Pode-se observar que a matriz SA5ON apresenta dois eventos endotérmicos com temperaturas máximas em 77,2°C e 386,5°C, respectivamente. Este primeiro evento pode ser atribuído a possível volatilização do solvente (etanol) utilizado na síntese da matriz, pois o ponto de ebulição do mesmo é em torno de 60°C, já o segundo pode ser atribuído à volatilização de subprodutos provenientes das reações de condensação. Pode-se observar que a matriz SA5ON-F apresentou uma banda endotérmica entre 50°C e 205°C, com máximo em 65,4°C, que pode ser atribuída também à volatilização do etanol presente no interior da estrutura (DUARTE, 2000), além da evaporação da água gerada na reação de hidrólise na primeira fase da síntese das matrizes, seguida do três pequenos eventos endotérmicos com máximos em 252,9°C, 352,5°C e 440,9°C que podem ser atribuídos à volatilização de subprodutos provenientes das reações de condensação.

A Figura 5.8 apresenta as curvas calorimétricas das matrizes SA2ON e SA2ON-F obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de N_2 .

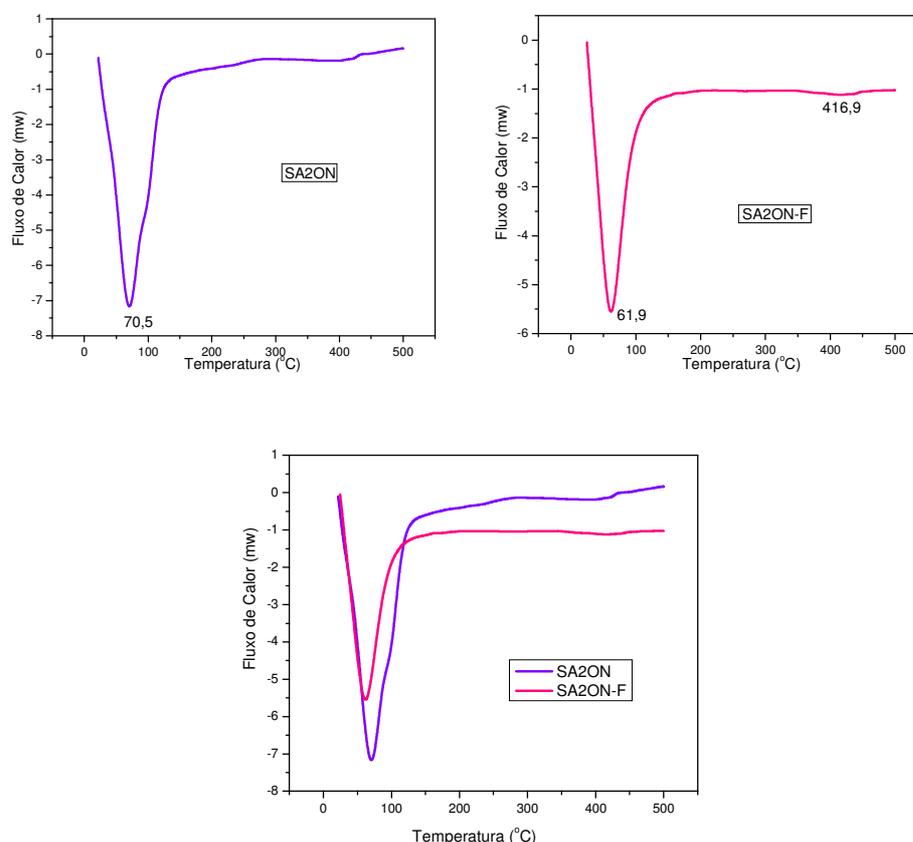


Figura 5.8 - Curva DSC da matriz SA2ON e SA2ON-F obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2 .

Na Figura 5.8 pode-se observar que tanto a matriz SA2ON quanto a SA2ON-F apresentaram comportamentos semelhantes, com bandas endotérmica entre 50 e 150°C , com máximos em torno de $70,5^{\circ}\text{C}$ e $61,9^{\circ}\text{C}$, respectivamente, que podem ser referentes à volatilização do etanol presente na síntese da matriz, seguidas de outras também endotérmicas com o máximo em torno de $416,9^{\circ}\text{C}$, para ambas as amostras, que podem ser atribuídos à volatilização de subprodutos provenientes das reações de condensação.

A Figura 5.9 apresenta as curvas calorimétricas das matrizes SA5CN e SA5CN-F, obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

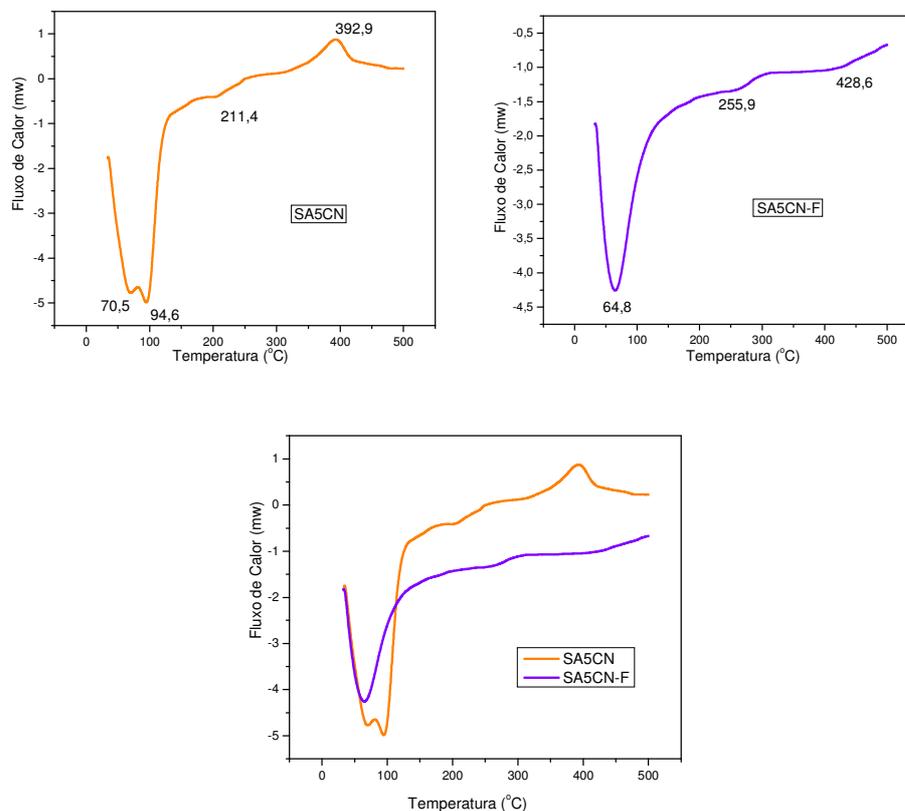


Figura 5.9 - Curva DSC da matriz SA5CN e SA5CN-F obtidas à razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e atmosfera de N_2 .

Na Figura 5.9, pode-se observar que a matriz SA5CN apresentou uma banda endotérmica entre 50 e 150°C , com máximo em $70,5^{\circ}\text{C}$, seguido de um segundo pico endotérmico com máximo em $94,6^{\circ}\text{C}$ referente à volatilização do etanol e da água, respectivamente. Um terceiro evento endotérmico com máximo em $211,4^{\circ}\text{C}$ foi observado, seguido de um evento exotérmico com máximo em $392,9^{\circ}\text{C}$, referentes possivelmente à volatilização de subprodutos provenientes das reações de condensação. Para a matriz SA5CN-F, pode-se observar um pico endotérmico entre 50°C e 180°C , com máximo em $64,8^{\circ}\text{C}$, referente à volatilização do etanol presente na matriz, seguido de duas bandas

endotérmicas com o máximos em 255,9°C e 428,6°C, referentes possivelmente à volatilização de subprodutos resultantes das reações de condensação.

A Figura 5.10 apresenta as curvas calorimétricas das matrizes SA2CN e SA2CN-F, obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera de N₂.

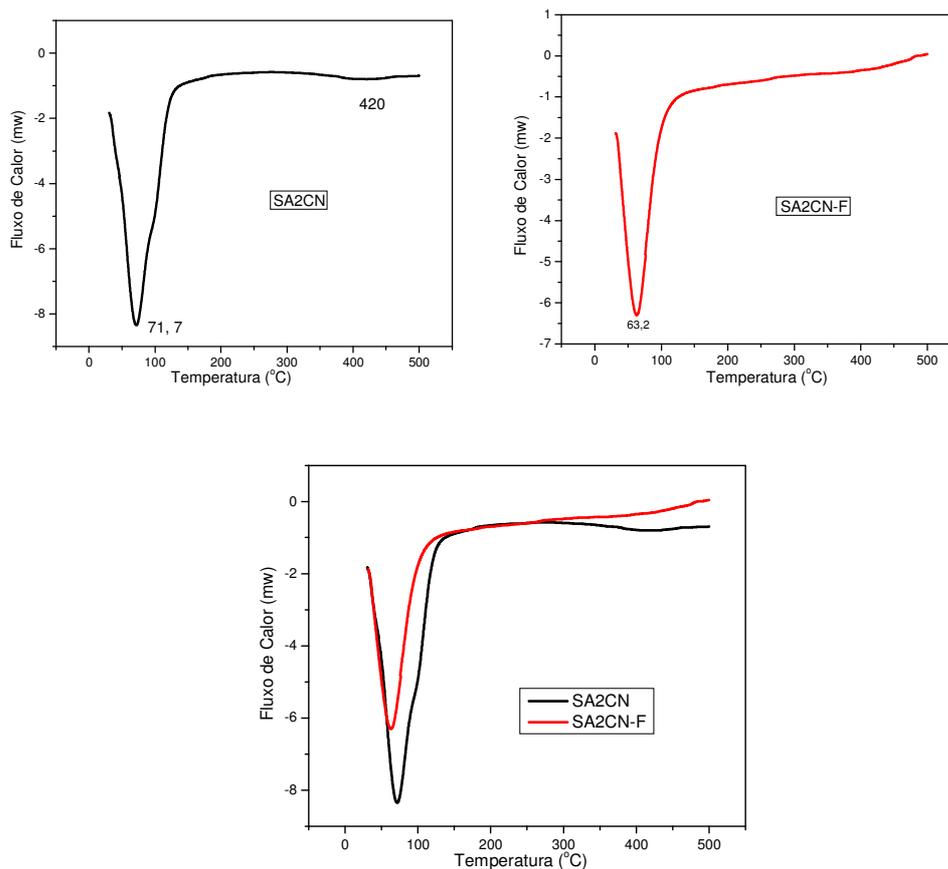


Figura 5.10 - Curva DSC das matrizes SA2CN e SA2CN-F obtidas à razão de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e atmosfera de N₂.

Para a matriz SA2CN pode-se observar que a mesma apresentou uma banda endotérmica entre 50 e 190°C, com máximo em torno de 72°C referente à volatilização do etanol presente na matriz, seguido de um segundo pico também endotérmico com máximo em 420°C referentes possivelmente à volatilização de subprodutos resultantes das reações de condensação.

Para a matriz SA2CN-F pode-se observar a presença de apenas um pico endotérmico entre 50°C e 150°C, com máximo em torno de 63°C, possivelmente referente à volatilização do etanol utilizado na síntese das matrizes.

5.1.4 Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG e DTG)

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam as curvas TG/DTG das Matrizes SA5ON, SA2ON e SA5CN. Pode-se observar que a matriz SA5ON e SA2ON, apresentaram 2 (duas) etapas de decomposição térmica, já a matriz vítrea SA5CN, apresentou 3 (três) etapas de decomposição térmica.

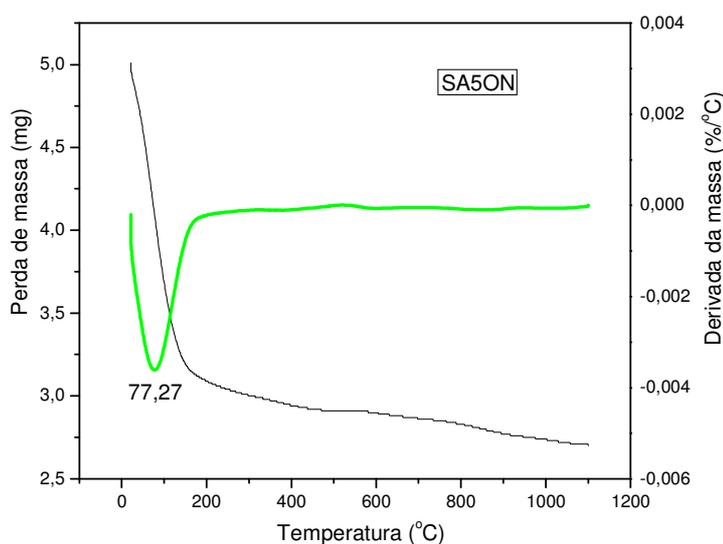


Figura 5.11 - Curvas TG/DTG da matriz SA5ON, em atmosfera de N₂, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

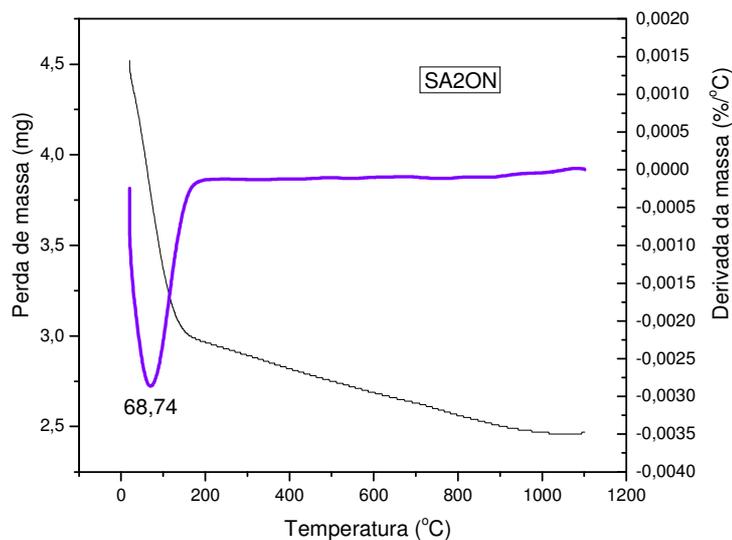


Figura 5.12 - Curvas TG/DTG da matriz SA2ON, em atmosfera de N₂, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

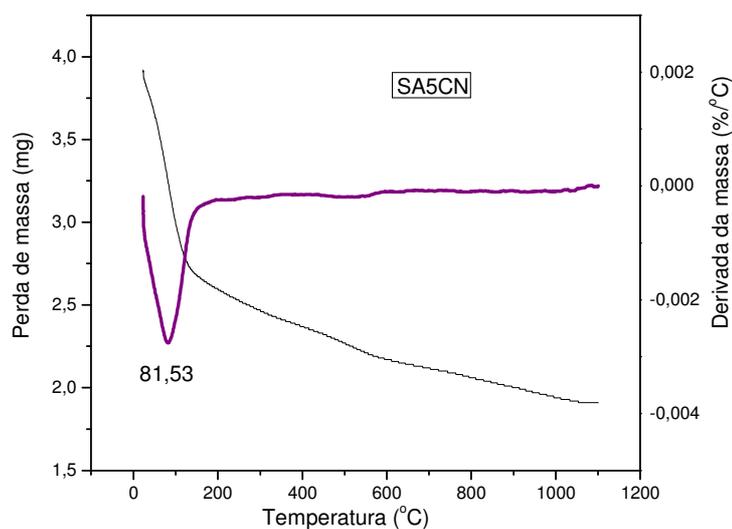


Figura 5.13 - Curvas TG/DTG da matriz SA5CN, em atmosfera de N₂, com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Os dados referentes às perdas de massa, faixas de temperaturas de perdas de massa e temperaturas de pico, das matrizes SA5ON, SA5CN e SA2CN, encontram-se na Tabela 5.2.

A amostra SA5ON, apresentou duas etapas de decomposição, a primeira etapa ocorreu na faixa de temperatura de 22 e 500°C (40,7%), com temperatura de pico de 77,27°C que pode ser atribuída à volatilização do etanol e da água adsorvida nos poros da matriz vítrea. A segunda etapa de decomposição ocorreu na faixa de 541 e 1079°C (4,01%), que pode se referir às impurezas contidas nas amostras

Para a matriz SA2ON, observou-se que a primeira etapa decomposição, ocorreu na faixa de temperatura de 20 e 199°C (33,9%), com temperatura de pico de 68,74°C, parece ser referente à volatilização do etanol e da água adsorvida nos poros da matriz. A segunda etapa de perda de massa, ou seja, de decomposição foi na faixa de temperatura entre 199 e 1072°C (10,9%), que pode ser atribuído à decomposição das impurezas contidas ou retidas no interior dos poros das matrizes.

Pode-se verificar que a matriz vítrea SA5CN, apresentou a primeira etapa de perda de massa, na faixa de temperatura entre 24 e 375°C (37%), com temperatura de pico de 81,53 °C e a segunda etapa de perda de massa, na faixa de temperatura entre 375 e 654°C (6,4%), que podem ser atribuídas à volatilização do etanol e da água adsorvida na matriz vítrea. A terceira etapa de perda de massa, na faixa de temperatura entre 654 e 1053°C (5,6%), pode se referir a decomposição das impurezas contidas na amostra.

De forma geral verifica-se que todas as amostras estudadas SA5ON, SA2ON e SA5CN apresentaram perdas de massa entre a temperatura ambiente e 1000°C, que é característico de compostos orgânico, como o etanol e de compostos inorgânicos, como a água.

Pelos termogramas 5.11; 5.12 e 5.13, foi constatado que o pico de máxima decomposição ocorre para todas as amostras em torno de 80 a 85°C, referente à volatilização dos solventes presentes no sistema e adsorvidos na matriz. Os outros picos de decomposição são referentes à decomposição de produtos da reação de policondensação e conseqüente volatilização de subprodutos de decomposição.

Tabela 5.2 - Dados da perda de massa das matrizes vítreas SA5ON, SA2ON e SA5CN.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

Amostras	Etapas de Decomposição	Faixas de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico (°C)	Perda de Massa	
				%	mg
SA5ON	1	22 – 500	77,27	40,7	2,06
	2	541 - 1079	806	4,01	0,20
SA2ON	1	20 - 199	68,74	33,9	1,56
	2	199 - 1072	576	10,9	0,5
SA5CN	1	24 – 375	81,53	37,0	1,46
	2	375 – 654	483	6,4	0,25
	3	654 - 1053	783	5,6	0,22

A Tabela 5.3 apresenta os valores de perda de massa totais das matrizes vítreas SA5ON, SA2ON e SA5CN, pode-se observar que estas perdas estão em torno de 50% da massa total analisada, deve ser observado ainda que não houvesse decomposição de toda a massa analisada, como mostra a tabela 5.3, que pode ser atribuído aos pontos de fusão do silício (1414°C), alumínio (660°C) e neodímio (1024°C).

Tabela 5.3 – Comparação das perdas de massa total na razão de aquecimento à 10°C min⁻¹.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

Matriz	Perda de Massa Total (%)
SA5ON	44,71
SA2ON	44,80
SA5CN	49,00

5.1.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

A Figura 5.14 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes SA5ON e SA5ON-F.

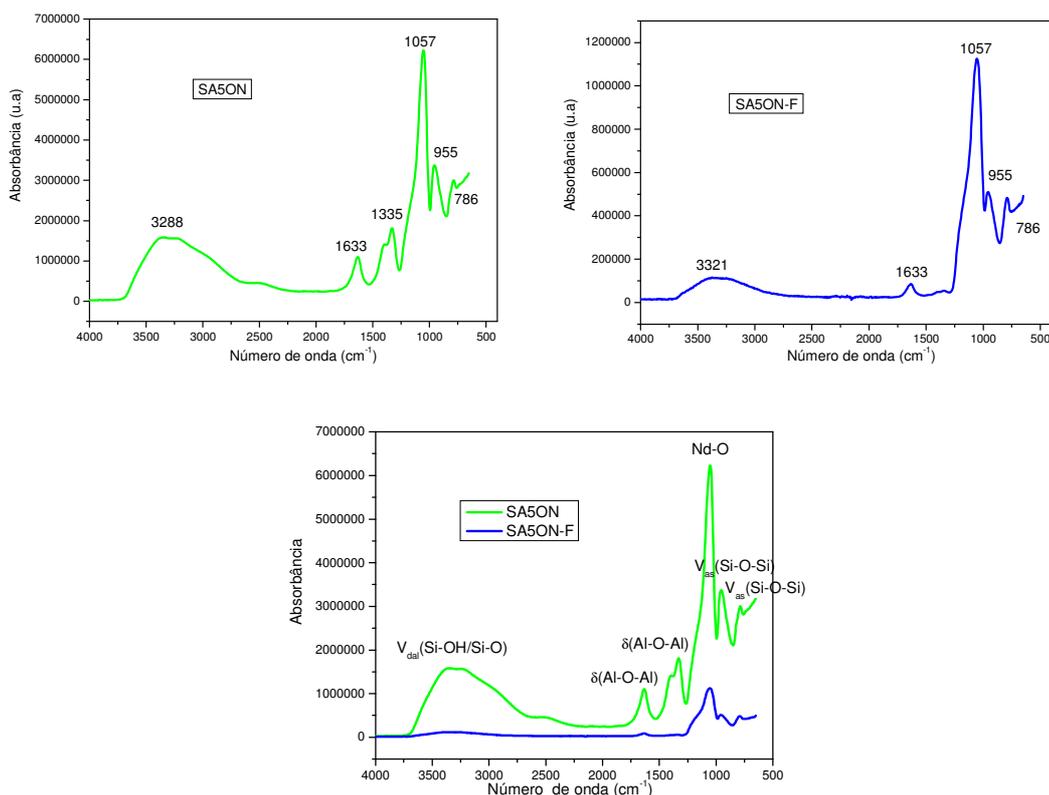


Figura 5.14 - Espectros de infravermelho das matrizes SA5ON e SA5ON-F.

Na Figura 5.14 pode-se observar que a matriz SA5ON e SA5ON-F apresentaram frequências entre 786 cm^{-1} e 955 cm^{-1} , referentes a presença de vibrações de $\delta(\text{Si-O-Si})$, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$, respectivamente. A banda observada a 1057 cm^{-1} refere-se à presença do Neodímio (Nd-O) na composição da matriz vítrea, para ambas as amostras. As vibrações de pequena intensidade que se encontram na região de 1335 cm^{-1} e 1633 cm^{-1} em SA5ON, indicam a presença de grupos funcionais da alumina, com vibrações de $\delta(\text{Al-O-Al})$, já em SA5ON-F, as bandas são menos intensas. A banda originária das vibrações de deformação axial de OH do grupo Si-OH, que

ocorreram na região de 3288 cm^{-1} e 3321 cm^{-1} , para as matrizes SA5ON e SA5ON-F, respectivamente, indicam a presença de grupos Si-OH e Si-O na superfície da matriz vítrea.

A Figura 5.15 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes SA2ON e SA2ON-F.

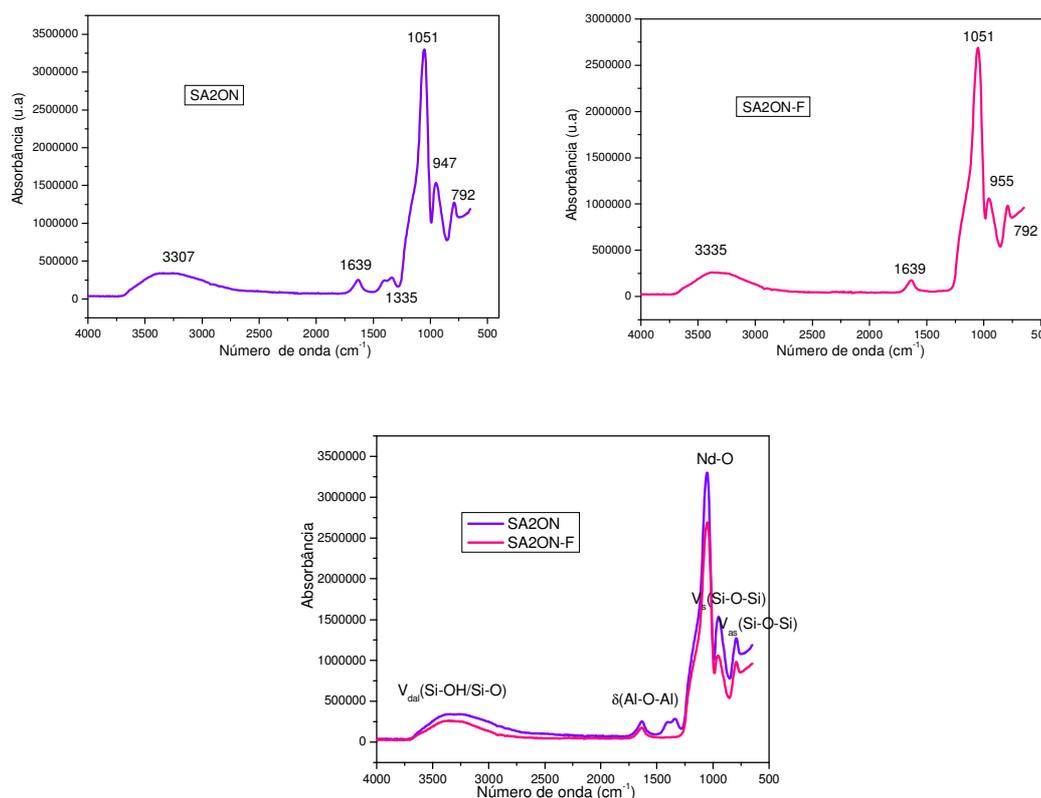


Figura 5.15 - Espectro de infravermelho das matrizes SA2ON e SA2ON-F.

Na Figura 5.15, pode-se observar que a matriz SA2ON e SA2ON-F apresentaram frequências de vibrações na região dos grupos funcionais da sílica entre 792 cm^{-1} , 947 cm^{-1} , ou seja, presença de vibrações de $\delta(\text{Si-O-Si})$, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$, respectivamente. A banda observada a 1051 cm^{-1} é referente à presença do Neodímio (Nd-O) na composição da matriz vítrea, para ambas as amostras. As vibrações de pequena intensidade que se encontram na região de 1335 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} em SA2ON, indica a presença de grupos

funcionais da alumina com vibrações de $\delta(\text{Al-O-Al})$, já em SA2ON-F, as bandas são menos intensas. A banda originária das vibrações de deformação axial de OH do grupo Si-OH que ocorrem na região de 3307 cm^{-1} e 3335 cm^{-1} para as matrizes SA2ON e SA2ON-F, respectivamente, indicam a presença de grupos Si-OH e Si-O na superfície da matriz vítrea.

A Figura 5.16 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes SA5CN-F e SA5CN.

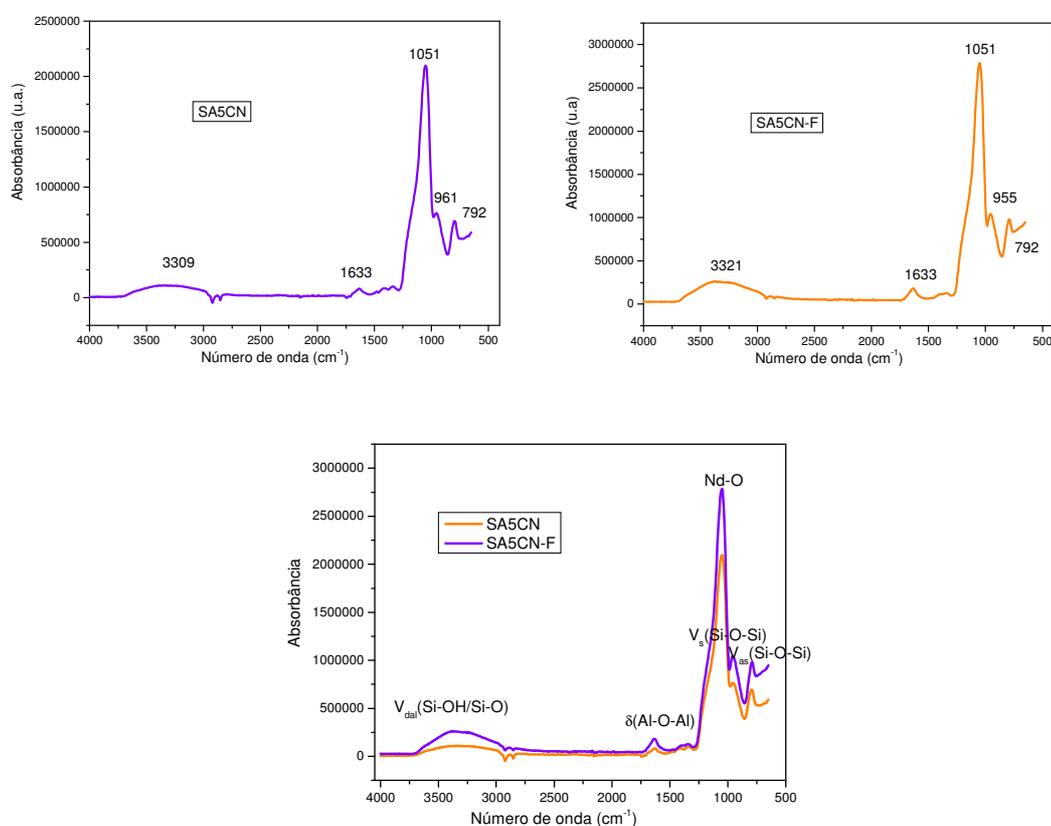


Figura 5.16 - Espectro de infravermelho das matrizes SA5CN e SA5CN-F.

Na Figura 5.16, pode-se observar que a matriz SA5CN e SA5CN-F apresentaram bandas na região entre 792 cm^{-1} e 955 cm^{-1} , referentes às vibrações de $\delta(\text{Si-O-Si})$, $v_s(\text{Si-O-Si})$ e $v_{as}(\text{Si-O-Si})$, dos grupos funcionais da sílica. A banda observada a 1051 cm^{-1} é referente à presença do Neodímio (Nd-O) na composição da matriz vítrea, e está presente em ambas as

amostras. A vibração de pequena intensidade que se encontra na região de 1633 cm^{-1} em ambas as amostras, indica a presença de grupos funcionais da alumina com vibrações de $\delta(\text{Al-O-Al})$. Esta banda é menos intensa se comparadas com as amostras anteriores, que possuem uma quantidade maior de alumina. A banda originária das vibrações de deformação axial de OH no grupo Si-OH, ocorrem na região de 3321 cm^{-1} , para ambas as matrizes, e indicam a presença de grupos Si-OH e Si-O na superfície da matriz vítrea.

A Figura 5.17 apresenta os espectros de absorção na região do infravermelho das matrizes SA2CN e SA2CN-F.

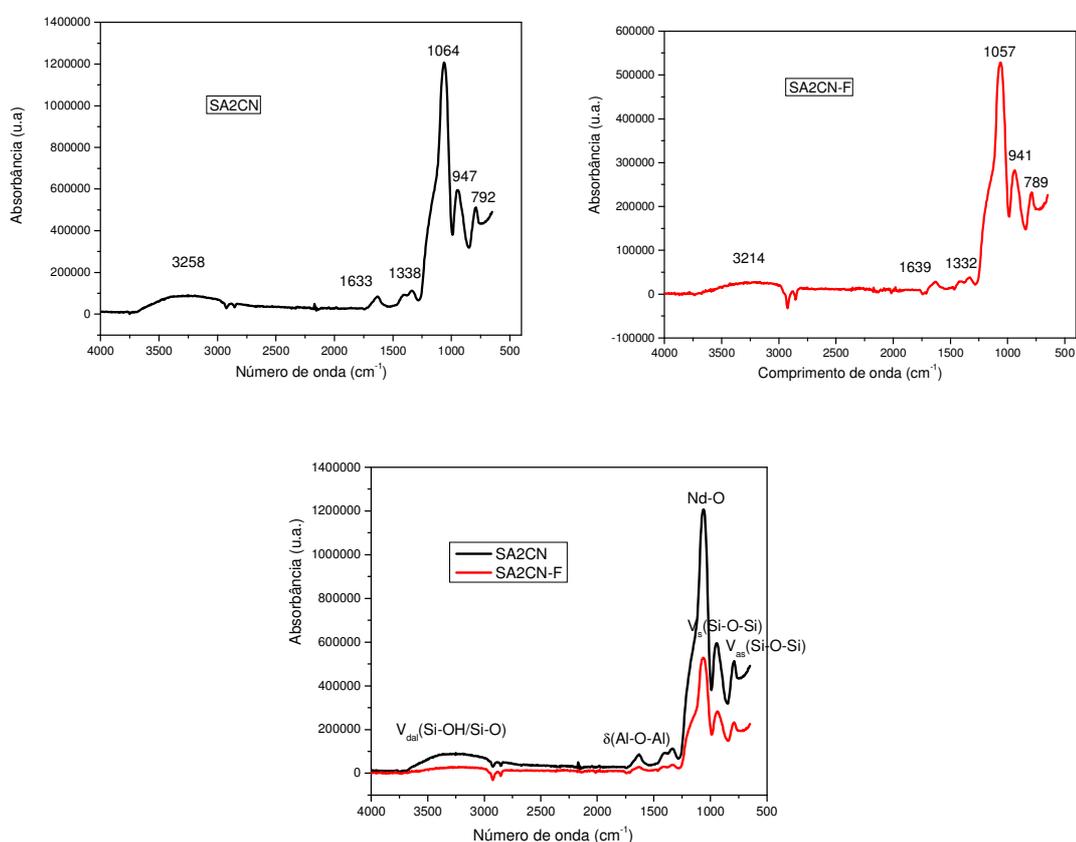


Figura 5.17 - Espectro de infravermelho das matrizes SA2CN e SA2CN-F.

Na Figura 5.17, pode-se observar que a matriz SA2CN e SA2CN-F apresentaram frequências de vibrações na região dos grupos funcionais da sílica entre 792 cm^{-1} e 947 cm^{-1} , 789 cm^{-1} e 941 cm^{-1} , respectivamente, ou seja

presença de vibrações de $\delta(\text{Si-O-Si})$, $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ e $\nu_{as}(\text{Si-O-Si})$, em ambas as amostras. A banda observada a 1064 cm^{-1} e 1057 cm^{-1} refere-se à presença do Neodímio (Nd-O) na composição da matriz vítrea, para ambas as amostras. A vibração de pequena intensidade que se encontram na região de 1633 cm^{-1} e 1639 cm^{-1} , em ambas as amostras, indica a presença dos grupos funcionais da alumina com vibrações de $\delta(\text{Al-O-Al})$. Esta banda é menos intensa se comparadas com as amostras anteriores, que possuem uma quantidade maior de alumina. A banda de vibrações originárias da deformação axial de OH do grupo Si-OH nestas amostras é quase imperceptível.

Todos os dados encontrados nos espectros, com as principais bandas de absorção do infravermelho, estão na tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho das matrizes vítreas.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

SA5ON	SA5ON-F	SA2ON	SA2ON-F	SA5CN	SA5CN-F	SA2CN	SA2CN-F	Atribuições
3288	3321	3307	3335	3321	3321	-	-	$V_{dal}(\text{Si-OH/Si-O})$
1633	1633	1639	1639	1633	1633	1633	1639	$\delta(\text{Al-O-Al})$
1335	-	1335	-	-	-	-	-	$\delta(\text{Al-O-Al})$
1057	1057	1051	1051	1051	1051	1064	1057	Nd-O
955	955	947	955	955	955	947	941	$V_{sim}(\text{Si-O-Si})$
786	786	792	792	792	792	792	789	$V_{ass}(\text{Si-O-Si})$

*Em que, ν_{dal} é deformação axial das ligações; ν_{ass} é deformação axial assimétrica; ν_{sim} é deformação axial simétrica; δ é deformação angular.

5.1.6 Espectrofotometria de absorção eletrônica no UV-Visível (UV-Vis)

A Figura 5.18 apresenta os espectros de absorção no ultravioleta das matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON e SA2ON-F, tendo na composição a presença de óxido de neodímio, sem tratamento térmico e com tratamento térmico à 200°C por duas horas, e a Figura 5.19 apresenta os espectros de absorção no ultravioleta das matrizes vítreas SA5CN, SA5CN-F, SA2CN e SA2CN-F, tendo na composição a presença de cloreto de neodímio, sem tratamento térmico e com tratamento térmico.

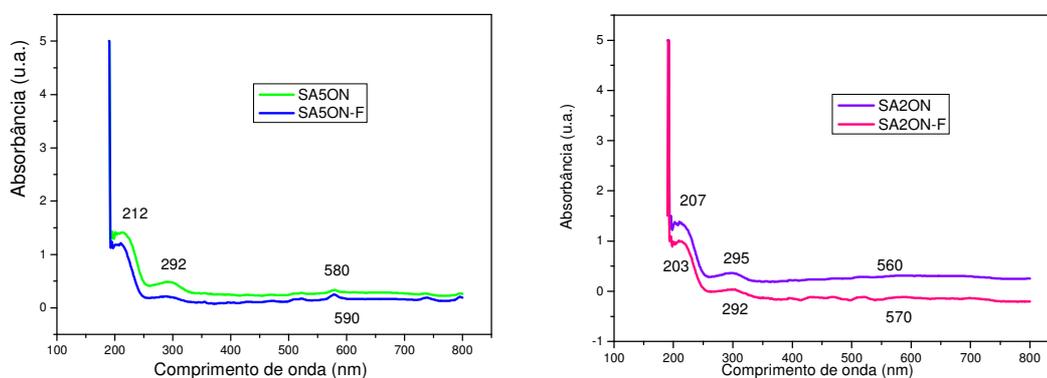


Figura 5.18 - Espectros de absorção eletrônica no UV-Visível das matrizes vítreas SA5ON, SA5ON-F, SA2ON e SA2ON-F.

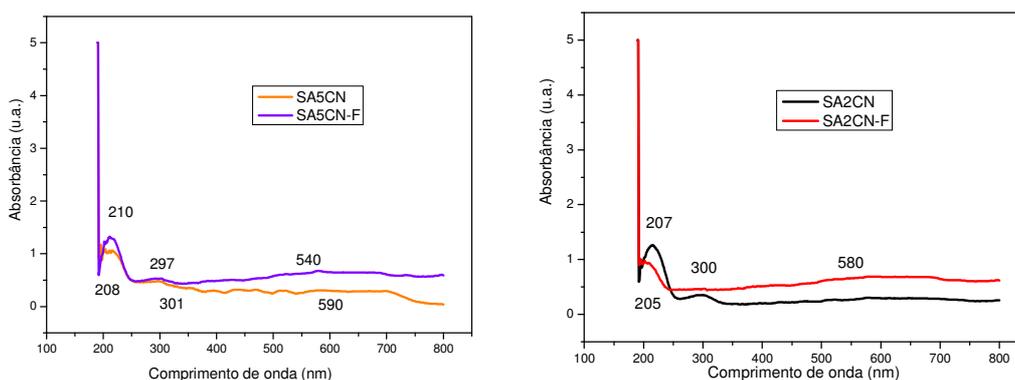


Figura 5.19 - Espectros de absorção eletrônica no UV-Visível das matrizes vítreas SA5CN, SA5CN-F, SA2CN e SA2CN-F.

Pela análise dos espectros de absorção no ultravioleta das matrizes vítreas estudadas, como está demonstrado na Tabela 5.4, foi possível observar uma primeira banda de absorção em torno de 207 nm, característico dos solventes (MORAIS, 2002), uma segunda e terceira banda de absorção em torno de 300 e 580 nm, característico da absorção do íon neodímio (LOPES, 2008).

A Tabela 5.4, apresenta as principais bandas de absorção na região do ultravioleta visível das matrizes obtidas (SA5ON, SA5ON-F, SA2ON, SA2ON-F, SA5CN, SA5CN-F, SA2CN e SA2CN-F).

Tabela 5.5 - Principais bandas na região do ultravioleta das amostras das matrizes vítreas.

Fonte: Pesquisa direta (2010).

Amostra	Banda 1 (nm)	Banda 2 (nm)	Banda 3 (nm)
SA5ON	212	292	580
SA5ON-F	212	292	590
SA2ON	207	295	560
SA2ON-F	203	292	570
SA5CN	210	297	540
SA5CN-F	208	301	590
SA2CN	210	300	580
SA2CN-F	205	300	580

CAPÍTULO VI

Conclusões

6 CONCLUSÕES

Com o objetivo de sintetizar pelo processo Sol-Gel, matrizes vítreas silicoaluminosas dopadas com Neodímio e caracterizá-las através de técnicas estruturais, morfológicas, espectrométricas e calorimétricas, com perspectivas de aplicação em lasers odontológicos, pode-se concluir que:

- O processo sol-gel demonstrou ser eficaz na obtenção de matrizes vítreas silicoaluminosas, apresentando resultados satisfatórios.

Difração de Raio-X (DRX)

- Os difratogramas de Raio-X, confirmaram a estrutura amorfa das matrizes, não houve mudanças estruturais relevantes, a intensidade da banda de espalhamento amorfo foi um pouco mais intenso nas matrizes sintetizadas com cloreto de neodímio, SA5CN e SA2CN-F e na matriz sintetizada com óxido de neodímio, SA5ON e SA5ON-F.

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

- As micrografias, confirmaram morfológicamente uma superfície típica de materiais vítreos, as matrizes SA5ON, SA2ON, apresentaram aglomerados e uma fase dispersa na superfície, ou seja, as matrizes que foram sintetizadas com óxido de neodímio e que não passaram pelo tratamento térmico, não apresentaram uma superfície compacta e com linhas de fratura bem definidas como aconteceu com as matrizes SA5ON-F, SA2ON-F e as matrizes sintetizadas com cloretos de neodímio (SA5CN, SA5CN-F, SA2CN e SA2CN-F).

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

- As matrizes apresentaram comportamento calorimétrico semelhantes, com predominância de eventos endotérmicos, referente a processos de

volatilização do etanol e da água, presente na síntese das matrizes vítreas, sendo que as matrizes que passaram pelo tratamento térmico, estes eventos foram menos intensos das matrizes que não passaram pelo tratamento térmico.

Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

- Os dados de perda de massa das matrizes vítreas SA5ON, SA2ON e SA5CN, apresentaram etapas de decomposição térmica semelhantes, com perdas de massa que não ultrapassou os 50% do total da massa inicial.

Espectroscopia Vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

- Os espectros de infravermelho das matrizes estudadas apresentaram bandas características de grupos funcionais correspondentes de Si-O-Si, Al-O-Al e presença de grupo HO⁻. As amostras também apresentaram bandas, que comprovam a presença de grupos funcionais Si-OH na estrutura das matrizes, provenientes da catálise ácida realizada nas fases do processo Sol-Gel. As amostras apresentaram as bandas características das vibrações do elemento Neodímio (Nd-O), comprovando a sua coordenação com a estrutura das matrizes vítreas, através das ligações com o oxigênio.
- A variação da razão molar da alumina na matriz não provocou mudanças significativas no comportamento estrutural do monólito.

CAPÍTULO VII
Sugestões para Pesquisas Futuras

7 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Para dar continuidade ao trabalho, sugerem-se os seguintes objetivos para pesquisas futuras:

- Sintetizar matrizes vítreas sem o dopante (Branco), para realizar um estudo comparativo das possíveis mudanças que por ventura venham a ocorrer;
- Pesquisar outras composições dos precursores de sílica e alumínio e também em relação aos dopantes;
- Realizar a Espectroscopia Raman, para identificar a presença de grupamentos atômicos na estrutura com base nos modos vibracionais;
- Realizar a Espectroscopia de Fotoluminescência, para obter informações simultâneas de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos do material estudado, podendo também mostrar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas;
- Realizar testes de emissão de laser das matrizes vítreas dopadas e sem dopantes;
- Realizar Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) a partir de uma temperatura ainda mais baixa e verificar sua transição vítrea. Depois ver a influência dos dopantes e de suas composições nos valores da T_g.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGHAMKAR, P.; DUHAN, S.; SINGH, M.; KISHORE, N.; SEN, P.K.; **Effect of thermal annealing on Nd₂O₃- doped silica powder prepares by the solgel process.** Journal of sol-gel Science and Technology, v. 46, n.1, p.17-22, 2008.

AIROLD, C.; FARIAS, R.F.; **Alcóxidos como precursors na síntese de novos materiais através do processo sol-gel.** Química Nova, v.27, n.1, p.84-88, 2004.

ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L.T.; **A utilização de materiais obtidos pelo método Sol-Gel na construção de biossensores.** Química Nova, v.25, p.835-841, 2002.

ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O.; **Vidros: Caderno temático de química nova na escola.** 2001.

ARMELAO, L.; BERTONCELLO, R.; CORONARO, S.; GIISENTI, S.; **Science Technology.** Cult. Herit. 7, p.41, 1998.

ARMELAO, L.; GROSS, S.; OBETTI, G.; TONDELLO, E.; **Er³⁺-doped SiO₂ – Al₂O₃ thin films prepared by the sol-gel route.** Surface & Coatings Technology, n.109, p.218-222, 2005.

BARDER, H.J.; **Use of Lasers in Periodontics.** Dental Clinical North Am.; v.44, n.4, p.779-791, 2000.

BEVENUTTI, E.V.; MORO, C.C.; COSTA, T.M.H.; GALLAS, M.R.; **Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo processo sol-gel.** Química Nova, v.32, n.7, p.1926-1933, 2009.

BRINKER, C.J.; HURD, A.J.; SHUNRK, P.R.; **Journal of Non-crystalline Solids,** v.45, p.424, 1992.

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.

BRUGNERA, A.J.; PINHEIRO, A.L.B.; **Lasers na odontologia moderna.** Pancast editora. São Paulo.1998.

BRUGNERA, A.J.; SANTOS, A.E.C.G.; BOLOGNA, E.D.; LADALARDO, T.C.C.G.P.; **Laserterapia aplicada à clínica odontológica.** Editora santos. São Paulo. 2007.

CAO, G.; **Nanostructures and Nanomaterials,** Imperial College Press, London, UK, 2004.

FONSECA, F. R. A. *Desenvolvimento de sistemas fotônicos a partir de matrizes silicoaluminosas dopadas com neodímio com perspectivas de uso na odontologia*

COTTON, S.; **Lanthanide and Actinide Chemistry**, A Wiley Text Book Series, ed. Wiley. 2006.

DUHAN, S.; AGHAMKAR, P.; LAL, B.; **Influence of temperature and time on Nd-doped silica powder prepared by the sol-gel process**. Journal of Alloys and Compounds, n.474, p.301-305, 2009.

DUHAN, S.; AGHAMKAR, P.; SINGH, M.; **Synthesis and Characterization of Neodymium Oxide in Silica Matrix by Sol-Gel Protocol Method**. Research Letters in Physics, Article ID 237023, 4 pages. 2008

EBELMEN, J. J.; **Ann**, 57, p.331, 1946.

FONSECA, M. G., AIROLDI, C.; **Híbridos inorgânico-orgânico derivados da reação de filossilicatos com organossilanos**. Química Nova, v.26, n.5, p.699-707, 2003.

GEFFCKEN, W.; BERGER, E.; **Germany Patent**, 736411. 1939.

GENOVESE, W. J.; et. al; **Utilização do Laser de Neodímio: YAP em cirurgias de tecido mole**. Revista Assoc. Paul Cirurg. Dent.; v.56, Supl., p.19, jun. 2002.

GORDON, J.P.; ZEIGLER, H.J.; TOWNES, C.H.; **The maser. A new type of amplifier, frequency standard and spectrometer**. Physiology Rev. n.99, p.1294-74. 1955.

GSCHENEIDNER Jr., J.; BUNZLI, C. G.; PECHARSKY, V. K.; **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths**, Eds. K.A. Elsevier, Amsterdam v.35, chapter 225, p.107-272, 2005.

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

HATTORI, K.; KITAGAWA, T.; **Gain swiching of waveguide laser based on Nd doped silica planar lightwave circuit pumped by laser diods**. IEEE Photon. Tech. let.; v.4, p.973, 1992.

HELSEN, J.A.; PROOST, J.; SCHROOTEN, J.; TIMMERMANS, G.; BRAMNS, E.; **Glasses and Bioglasses synthesis and coatings**. Journal European Ceramic Society. v.17, p.147-152, 1997.

HIBINO, Y.; KITAGAWA, T.; SHIMIZU, M.; HANAWA, F.; SUGITA, A.; **Neodymium doped silica optical waveguide laser on silicon substrate**. IEEE Photon. Tech. let. 350. 1989.

HIDA, Y.; HIBINO, H.; OKAZAKI, H.; OHMORI, Y.; **Long silica based waveguide with a loss of 1.7 dB/m**. integrated photonics Research, lth C6-1, 49. 1995.

- FONSECA, F. R. A. *Desenvolvimento de sistemas fotônicos a partir de matrizes silicoaluminosas dopadas com neodímio com perspectivas de uso na odontologia*
- HIRATSUKA, R. S.; et. al. **Química Nova**. v.18, p.171-180, 1995.
- ILER, R. K.; **The Chemistry of Silica**, Wiley, New York. 1979.
- INABA, H.; **Essentials of lasers**. In Yamamoto, H.; Astumi, K.; Kasakari, H.; **Lasers in Dentistry**. Amsterdã, Excerpta Medica, 1989.
- JONES, C. J.; **A Química dos Elementos dos Blocos d e f**. Porto Alegre. Ed. Bookman. 2002.
- KALKMAN, J.; POLMAN, A.; KIPPENBERG, T.J.; VAHALA, K.J.; BRONGERSMA, M.L.; **Erbium-implanted silica microsphere laser**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. v. 242, p.182-185, 2006.
- KAMINSKI, A. A.; **Laser Cristal: Their physics and properties**. Springer Verlag. Berlin. p.178-186, 1989.
- KAWACHI, M.; **silica waveguides on silicon and their application to integrated optical components**. Opt. Quantum Electron; v.22, p.391. 1990.
- KITAGAWA, T.; HATTORI, K.; HIBINO, H.; OHMORI, Y.; **Neodymium doped silica based planar waveguide lasers**. Journal Light Technological.; v.12, p.436, 1994.
- KOECHNER, W.; **Solid State laser engineering**. Springer, New York. 1986.
- LENZA, R.F.S.; VASCONCELOS, W.L.; **Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizado TEOS e N,N-dimetilformamida**. Química Nova, v.25, n.6, p.893-896, 2002.
- LIMA, W., SILVA, G. L., SANTOS, A. M., VASCONCELOS, W. L. **Obtenção de membranas cerâmicas pelo processo sol-gel**. Cerâmica, vol. 42, n. 278, p. 857-860, 1996.
- LIN, S. Y.; LIU, S. W.; CHEN, C. M.; **Analytics Chemistry**. Vol.74, p.330, 2002.
- LOPES, D.F.; CAMPOS, K.R.; MOTA, W.S.; SILVA, M.C.; SILVA, R.A.; MARLETTA, A.; **Síntese e caracterização óptica de filmes poliméricos dopados com ions de cromo e neodímio**. Revista Horizonte científico, v.1, n.8; 2008.
- MACHADO, R. A., et al; **Journal Orgnometalic Chemistry**. v.692. P.894-902, 2007.
- MADEJOVÁ, J. **FTIR: techniques in mineral studies**. Vibrational Spectroscopy. v.31, p-1-10, 2003.
- MAIMAN, T.H.; **Stimulated Optical Radiation in Ruby**, Nature. N.187. p.493-494. 1960.

- FONSECA, F. R. A. *Desenvolvimento de sistemas fotônicos a partir de matrizes silicoaluminosas dopadas com neodímio com perspectivas de uso na odontologia*
- MALONE, K. J.; VEASEY, D. L.; SANFORD, N. A.; HAYDEN, J. S.; **Glasses for waveguide lasers**; *prop. And charac. Of opt. Glass III*, v.75, p.2287,1994.
- MARI, E. A. **Los Vidros**. v.1. Buenos Aires: Américalee, S.R.L, 1982.
- MARONEZE, C.M.; **Grafite preparado pelo método sol-gel: um novo material carbono cerâmico eletricamente condutor**. Tese de doutorado.Unicamp.São Paulo.2008.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Química Nova**, n.28, v.1, p.111-117, 2005.
- MAZZOLDI, P.; ARNOLD, G. W.; BATTAGLIN, G.; BERTONCELLO, R.; GONELLA, F.; **Peculiarities and Application perspectives of metal ion implants in glasses**. *Nuc. Inst. Met. Phys. Res.* 478, p.91, 1994.
- MINISCALCO, W.J.; in: Dignonet (Ed.), **Rare Earth Lasers and Amplifiers**, Marcel Dekker, New York, p. 19,1994.
- MORAIS, C. R. S. **Síntese, caracterização e estudo cinético da termodecomposição de complexos de ions lantanídeos (III) com β -dicetonas e liganyes mistos**. Tese dedoutorado, UFPE. 2002.
- MORAIS, C. R. S.; SOUSA, A. G.; LOPES, W. S.; CRUZ, P. D. A. S.; CARVALHO, L. H.; **kinetics of the thermal decomposition the erbium(III) complex with b-diketone ligands and 1,10-phenanthroline or 2,2-bipyridine**. IN: 31ST Annual Conference of the North American Thermal Analysis Society, 2003, ALBUQUERQUE - NM. ANAIS CD ROM, v. 1, 2003.
- MOREIRA, L. A.; **Estudo comparativo entre lasers cirúrgicos neodímio YAP e CO₂ na remoção de hemangioma e hiperplasia fibrosa infamatória**. *Revista assoc. Paul. Cirurg. Dent.* V.56, supl. p.27, 2002.
- NAITO, M., NAKAHIRA, K., FUKUDA, Y., MORI, H., TSUBAKI, J. **Process conditions on the preparation of supported microporous SiO₂ membranes by sol-gel modification techniques**. *Journal of membrane Science*, vol. 129, p.263-269, 1997.
- NASSAR, E. J.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; **Química Nova**. v.25, p.27, 2002.
- NETZSCH. **Technishes handbuch: instrument manual**. SI, 19. 1999.
- PARKINS, F. M., et al. **YAG Laser treatment in Pediatric dentistry**. *J. Calif. Dental Association*. v.86, n.2, p.53-54, 1996.
- PAUL, A. **Chemistry of Glasses**. London: Chapman and Hall, 1982.
- PAVAN, F.A.; HOFFMANN, H.S.; GUSHIKEM, Y.; COSTA, T.M.H.; BEVENUTTI, E.V.; **Materials Lett.** N.55, p.378, 2002.

- FONSECA, F. R. A. *Desenvolvimento de sistemas fotônicos a partir de matrizes silicoaluminosas dopadas com neodímio com perspectivas de uso na odontologia*
- PICK, R. M.; COLUARD, M.P.; **Current status of lasers in soft tissue dental sugery**. Journal periodontics. V.69, n.7, p.589-602, 1993.
- SABATINI, N.; GUARDIGLI, M.; MANET, I.; **Antenna effect in encapsulation complexes of lanthanide ions**. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol.23, p.69, 1996.
- SADIKU, M.O.; **Numerical Techniques in Eletromagnetics**, CRC Press, Boca Raton. 1992.
- SAMPAIO, J.A.; **Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd₂O₃ e Er₂O₃**. Tese de Doutorado. 2001.
- SANTOS, D.I.; ZIEMATH, E.C.; BASSO, H.C.; AEGERTER, M.A.; **Congresso Brasileiro de Cerâmica**. Rio de Janeiro, 30. 1986.
- SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; **Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos**, LTC editora S.A, p.100-101, 2000.
- SING, K. S. W.; **Devices Colloid Interface Science**. V.3, p.76-77, 1998.
- SNITZER, E.; **Phys. Rev. Lett.** v.7, p.444. 1961.
- SOUZA FILHO, J., **Difração e espectroscopia de raio X**. Centro de Ciências e Tecnologia-UFCG. 2002.
- 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 Ligh Technology; v.6, p.1010, 1988.
- TANGERINO, C. M. B.; GIMENES, R.; BERTOLINI, M.J.; SILVA, M.R.A.; **Partículas de vidro 2SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ para aplicações odontológicas obtidas pelo método sol-gel**. Anais 18. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências de Materiais. Porto de Galinhas-PE. 2008.
- TIEGA, B.C.; **Síntese e caracterização do sisitema vítreo (1-x) NaPO₃ – (x)WO₃**. Dissertação.UNESP. Iha Solteira.São Paulo. 2009.
- TUMINELLI, R.; HAKIMI, F.; HAAVISTO, J.; **Integrated optic Nd glasses laser fabricated by flame hydrolysis deposition using chelates**, Opt. Let. 16, 1100. 1991.
- VINOD, P.M.; BAHNEMAMN, D.; RAJAMONHAHAN, R.B.; VIJAYANOHANAN, K.; **Journal Physical Chemistry**. 107,11583. 2003.
- WANG, L.; ZHANG, L.; FAN, Y.; LUO, J.; ZHANG, P.; AN, L.; **Syntesis of Nd/Si codoped YAG powders via a solvothermal method**, Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 11, p. 3570-3572, 1997.

FONSECA, F. R. A. *Desenvolvimento de sistemas fotônicos a partir de matrizes silicoaluminosas dopadas com neodímio com perspectivas de uso na odontologia*

WANG, Q. M.; YAN, B.; **Journal Organometallic Chemistry**; v.691, p.3567, 2006.

WETTER, N. U.; MALDONADO, E. P.; VIEIRA JR., N. D.; **Enhanced efficiency of a c.w. model-locked Nd:YAG laser by compensation of the thermally induced, polarization dependent bifocal lens**. Applied Optics, v.32, p.5280-5292, 1993.

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, vol. 84, no. 1, pp. 52-57, 2004.

YEN, W.M.; **Optical Spectroscopy of glasses**; Ed. D. Reidel Publishing Company; Dordrecht. p.23, 1989.

ZACHARIASEN, W.H.; **The atomic arrangement in glasses**. Journal of the American Chemical Society, v.54, p.3841-3851, 1932.

ZARZYCKI, J.; **Monolithic Xero and aerogels for Gel-Glass Process**, em ultra Structure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites. 1991.