

UTILIZAÇÃO DO PROCESSO SOL-GEL NA PREPARAÇÃO DE MATRIZ VÍTREA DE SILICATO DOPADA COM NEODÍMIO PARA APLICAÇÃO FOTÔNICA

Francisco C. Oliveira¹; José B. M. Mendes¹; Wellington V. Chagas¹; Larisso G. O. Lázaro¹; José G. O. Silva²

¹ Faculdade de Filosofia Dom Aureliano Matos – FAFIDAM/Universidade Estadual do Ceará – UECE

² Faculdade de Educação, Ciências e Letras de Iguatu – FECLI/ Universidade Estadual do Ceará – UECE

Palavras-Chave: Tetraetilortossilicato, Polimerização, Laser.

Introdução

O processo sol-gel tornou-se uma respeitável rota de síntese na química de materiais nano estruturados, por oferecerem uma simplicidade de incorporação de diversos dopantes no interior da matriz vítrea. Essa síntese consiste na polimerização inorgânica de novos materiais a frio. O sol-gel necessita do uso de um precursor para sequenciar a série de reações de hidrólise e condensação, ocorrendo a sinergia das propriedades dos componentes orgânicos e inorgânicos. Geralmente, é utilizado o tetraetilortossilicato (TEOS) como agente principal de formação de rede. O TEOS é pertinente para a formação de redes robustas, possui reatividade moderada, desenvolvendo alto grau de controle de síntese, mesmo em variações de condições de pH, temperatura e outros aditivos. A facilidade de incorporação de moléculas orgânicas, polímeros, biomoléculas ou células em baixas temperaturas, são razões pelas quais o TEOS é atrativo (CURLEY; HOLMES; FLYNN, 2021).

Os precursores podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Após as reações de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, pode-se ter a formação de partículas coloidais ou de cadeias lineares (Aegerter, 1989; Brinker e Scherer, 1990; Corriu e Anh, 2009). A tecnologia sol-gel permite preparar materiais com composições diferentes a partir do controle da cinética de transformação. Com isso, o método assemelha-se a uma mudança líquido-sólido e pode ser entendida por meio da teoria termodinâmica dos fenômenos críticos e dos moldes cinéticos de agregação. Dessa forma, esse processo permite produzir novos materiais com características peculiares (MAMANI, 2009).

As propriedades ópticas e magnéticas dos íons de Terras Raras (TR) são extremamente interessantes e tem aplicações em variados tipos de dispositivos modernos. Catalisadores automobilísticos, laser de estado sólido, telas de aparelhos eletrônicos, ímãs de alta eficiência para motores e fibras ópticas amplificadoras, estes são apenas alguns exemplos em que os elementos Lantanídeos (Terras-Raras) estão inseridos na composição de materiais com aplicações tecnológicas (MARTINS, 2005; LOURENÇO et al., 2011).

Os lantanídeos possuem uma característica ímpar quando comparados a outros elementos da tabela periódica, chamada de contração lantanídea, que é uma diminuição do raio atômico mesmo com o aumento do número atômico. Isto ocorre devido à existência de uma blindagem eletrônica da camada 4f fazendo com que os elétrons adicionados sintam uma carga nuclear efetiva maior. Neste tipo de material as transições ópticas ocorrem na camada 4f, que é uma camada interna do átomo. Assim as ligações químicas do íon no meio hospedeiro, que ocorre com elétrons da camada de valência, não afetam as propriedades ópticas deste sistema, tornando-o pouco influenciado pelo meio. Graças a esta propriedade os íons de Terras Raras (TR) interagem fracamente com o campo cristalino, e assim é possível aproximar um modelo

que pode descrever os níveis de energia de um íon de TR embebido em uma matriz (material que garante a estabilidade mecânica ao sistema) como o de um único íon isolado (BERNARDINO et al., 2015).

No que diz respeito às propriedades espectroscópicas, os íons Ln^{3+} exibem luminescência principalmente nas regiões espectrais do visível e/ou infravermelho próximo (NIR). Cada centro metálico possui uma estrutura de níveis de energia característica, assim, o comprimento de onda de emissão depende do lantanídeo em questão. Por exemplo, Eu^{3+} emite luz na região do vermelho, Tb^{3+} verde, Sm^{3+} laranja e Tm^{3+} azul, enquanto que os íons Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} e Yb^{3+} são conhecidos por sua luminescência na região do NIR. É válido destacar que alguns desses íons possuem emissão considerável em ambas as regiões espectrais. Emissão na região do ultravioleta pode ser observada em materiais contendo o íon Gd^{3+} (BUNZLI, 2015; DE SÁ, 2000; Moura, 2023).

A ideia de se utilizar o neodímio se dá por ser um íon lantanídeo com propriedades fotônicas inserido em matrizes vítreas. Esse sistema fotônico tem despertado bastante interesse atualmente, sendo utilizado na medicina, na biologia dentre outras áreas. O neodímio (Nd^{3+}) é pioneiro na confecção de lasers em comparação aos outros lantanídeos. Encontrado em estado sólido apresenta um brilho característico com tom de prata, escurece rapidamente quando exposto ao ar, característica de terras raras reativas, basicamente um conversor de luz. Unindo a facilidade da tecnologia sol-gel às propriedades espectroscópicas dos lantanídeos este trabalho tem como objetivo sintetizar matrizes vítreas de silicato dopadas com neodímio em diferentes concentrações através da tecnologia sol-gel com perspectivas de construir um dispositivo conversor de luz para aplicação fotônica, um laser cortante de tecidos moles.

Material e Métodos

O sistema reativo consistiu na utilização dos seguintes reagentes: Tetraetilortossilicato (TEOS); Etanol PA; Água e óxido de Neodímio. Foram utilizados os seguintes materiais: balança analítica digital; béckeres de 40 ml; pipeta graduadas de 1, 2 e 5 mL; aquecedor com agitador magnético modelo 258; barra magnética e termômetro.

As amostras foram preparadas a partir da mistura do precursor TEOS com etanol e água constituindo o sistema solvente e em seguida adicionado solução de 0,1 M de óxido de neodímio, sob agitação magnética constante durante 15 min, em temperatura ambiente. O sistema solvente TEOS/ETANOL/ÁGUA foi preparado em razão molar de 1:5:2, fixada para todas as amostras. As razões molares de TEOS/ Nd^{3+} foram as seguintes: 1:0,01; 1:0,02; 1:0,04; 1:0,05; 1:0,06 e 1:0,07. Após a preparação, as amostras foram deixadas em repouso na temperatura ambiente em sistemas cilíndricos semiabertos de diâmetros de 42 mm até total eliminação de solventes e geleificação obtendo-se monólitos vítreos transparentes.

Resultados e Discussão

Constatou-se que os monólitos obtidos, apresentaram boa transparência ótica, sem contaminação, e uniformidade na distribuição do dopante, com coloração típica da presença do neodímio como agente dopante. A Figura 1 mostra as matrizes preparadas em diversas concentrações de neodímio.



Figura 1. Matrizes dopadas com neodímio

Algumas amostras apresentaram fraturas após a gelificação do sistema. Esse fenômeno é comum nesse tipo de rota de síntese, pois durante a etapa de policondensação do sistema reativo surgem no interior das matrizes tensões intermoleculares que podem ser perturbadas por interferências do meio e, conseqüentemente, acarretar fraturas nas matrizes vítreas.

O tempo de geleificação tem se tornado um desafio no processo sol-gel, uma vez que para variados sistemas esse tempo tem sido bastante demorado quando comparado aos métodos de preparação convencional de vidros a altas temperaturas. O procedimento adotado e a razão molar aplicada na preparação das amostras desse trabalho revelaram um bom avanço nesse quesito de síntese. O tempo de geleificação das amostras ficou em média de 60 horas. Porém, a concentração de dopante poderá ser um fator significativo na alteração desse tempo. Como nesse trabalho as concentrações de dopante são muito baixas e muito próximas, nenhuma discussão plausível poderá ser relatada. Espera-se que o aumento de dopante provoque aumento da entropia do sistema reativo, conseqüentemente, retardar a migração do solvente para a fase gasosa. Diversos fatores estão intimamente ligados ao tempo de geleificação, tais como temperatura de preparação, razões molares dos constituintes do sistema, tempo de agitação e temperatura de secagem. Em temperaturas mais elevadas a eliminação do solvente pode ser acelerada devido à maior agitação molecular, porém, pode ser um fator que venha acarretar maior possibilidade de fraturas. Estruturalmente podemos notar similaridade em todas as amostras com razões molares diferentes de neodímio.

Os resultados obtidos através de difração de raios-X (DRX) revelaram para todas as amostras um pico acentuado em torno de 23° característico de ligação de longo alcance indicativo de regime amorfo do característico de sistema vítreo. As Figuras 2a; 2b; 2c e 2d, a seguir revelam o deslocamento de longo alcance indicativo da estrutura vítrea com diferentes razões molares TEOS/Nd.

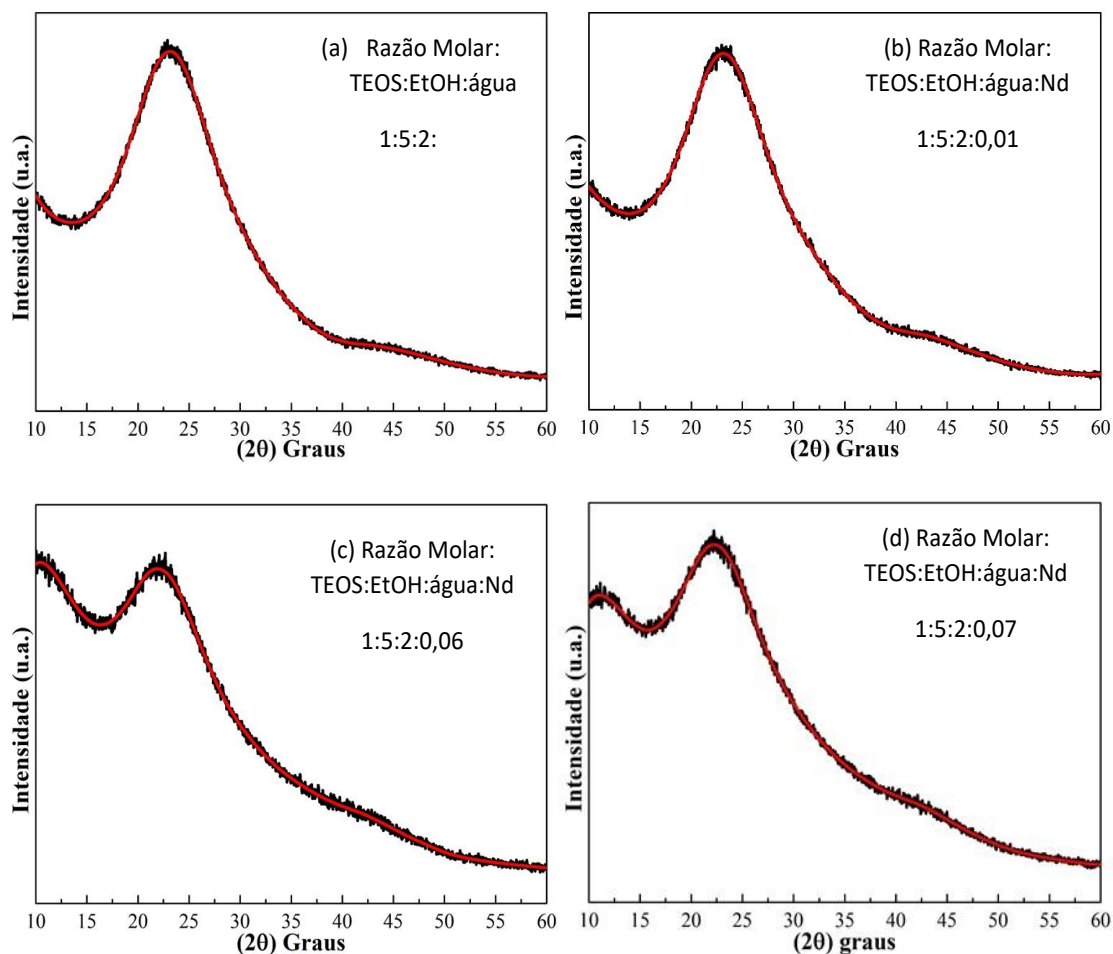


Figura 2. Matrizes dopadas com neodímio em diferentes razões molares

As Figuras 2a e 2b revelam picos mais acentuados e bem definidos na região amorfa. Visto que a primeira não tem a presença do dopante e na segunda, a concentração de neodímio é bem menor do que nas demais matrizes. Nas Figuras 2c e 2d, em que as concentrações de neodímio são maiores se constata uma leve diminuição da intensidade do pico característico de material amorfo. Isso pode ser atribuído a uma maior formação de óxido de neodímio na matriz e menor formação relativa da rede de silicato. Conseqüentemente, se uma concentração excessiva de dopante for adicionada poderá acarretar colapso na formação de rede.

As análises de Fluorescência de Raio X (FRX) estão apresentadas a seguir nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Presença de metais na matriz vítrea

Amostra	Razão Molar TEOS:EtOH:Água:Nd	Si	Nd	S	Cl	Traços - outros metais
1	1:5:2:0,00	91,566	0	8,201	-	0,233
2	1:5:2:0,01	83,145	11,008	5,340	-	0,507
3	1:5:2:0,06	44,303	28,233	3,530	22,820	1,114
4	1:5:2:0,07	26,731	40,047	3,414	28,303	1,505

Tabela 2 – Formação de óxidos presentes na matriz vítrea

Amostra	Razão Molar TEOS:EtOH:Água:Nd	SiO ₂	Nd ₂ O ₃	SO ₃	Gd ₂ O ₃	Traços - outros óxidos
1	1:5:2:0,00	99,178	0	0,730	-	0,092
2	1:5:2:0,01	71,949	26,968	0,410	0,673	0,0
3	1:5:2:0,06	35,726	62,330	0,291	1,106	0,547
4	1:5:2:0,07	22,651	75,404	0,250	1,082	0,613

As análises de Fluorescência de Raio X (FRX) revelaram resultados que corroboram com as observações constatadas na análise de DRX. Realmente uma maior concentração de dopante pode estar formando mais óxido de neodímio em detrimento da formação de rede tetraédrica de silicato. Então, pode-se esperar que a concentração de dopante poderá ser um fator limitante na formação de rede de silicato. Como consequência do aumento de concentração do dopante, o sistema reativo poderá sofrer colapso e não ocorrer geleificação do sistema.

Conclusões

O tempo de geleificação ocorreu em média de 06 horas. Um tempo bastante reduzido quando comparado com dados obtidos na literatura seguindo a mesma metodologia de preparação. As razões molares utilizadas favorecem a obtenção do material pre-planejado. Devido ao processo consistir na poli condensação lenta do sistema gel, surgem tensões internas que podem ser perturbadas pelas interferências do meio ambiente. Assim as matrizes apresentaram fraturas que são bastante comuns para o processo. A tecnologia sol- gel tem sido um mecanismo de possibilitar a obtenção de materiais com propriedades promissoras para o avanço da tecnologia incorporando propriedades que seus componentes isolados não seriam capazes de fornecer. Esse sinergismo obtido tem sido o desafio de muitas áreas da pesquisa em novos materiais.

A análise estrutural de difração de raio-X (DRX) mostrou um pico acentuado em torno de 23° concordante com a estrutura amorfa prevista. O aumento da concentração do dopante provocou em ligeiro decréscimo na intensidade do pico característico.

Os resultados de Fluorescência de Raio-X (FRX) revelaram a formação dos principais óxidos que compõem a matriz, o óxido de silício e o óxido de neodímio. Constatou-se que o aumento da concentração de neodímio provoca diminuição da rede tetraédrica de silicato, o que indica ser o dopante um agente limitante na formação da rede vítrea.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Física da FAFIDAM pelo espaço concedido.

A equipe de trabalho pelo aconchego e dedicação.

Referências

AEGERTER, M.A.; JAFELICCI JR.; M.; SOUZA, D.F.; ZANOTTO, E.D. Sol-Gel Science and Thecnology. World Scientific, Singapura, 1989.

BERNARDINO, F.C.; LOURENÇO, S. A.; SILVA, M. A. T.; DANTAS, N.O. Estudo das propriedades ópticas de vidros borosilicatos dopados com íons de Itérbio em função da concentração, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, Londrina, v. 36, n. 1, p. 19-28, 2015.

BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel Processing*. ISBN-13: 978-012-134970-7. ISBN-10: 0-12-134970-5. Harcourt Brace Jovanovich Academic Press, Inc, Boston, 1990.

BÜNZLI, J. C. G. On the design of highly luminescent lanthanide complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 293–294, p. 19–47, 2015.

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

CURLEY, R.; HOLMES, J. D.; FLYNN, E. J. Can sustainable, monodisperse, spherical silica be produced from biomolecules? A review. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, v. 11, n. 6, p. 1777–1804, 1 jun. 2021.

DE SÁ, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 196, p. 165–195, 2000.

FOGAÇA, J. R. V. Ferro. *Mundo educação*, 2019. Disponível em:. Acesso em 27 jul de 2023.

LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O.; SERQUEIRA, E. O.; AYTA, W. E. F.; ANDRADE, A. A.; FILADELPHO, M. C.; SAMPAIO, J. A.; BELL, M. J. V.; SILVA, M. A. P. Eu^{3+} photoluminescence enhancement due to termal energy transfer in Eu_2O_3 – doped SiO_2 - B_2O_3 - PbO_2 glasses system. *Journal of Luminescence*, Amsterdam, v. 131, n. 5, p. 850- 855, 2011.

MARTINS, T. S. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova*, São Paulo, v. 28, n. 1, p.111-117, 2005.

MOURA, J. L., Tese de Doutorado: Compostos Heteronucleares de Dicetonatos de Íons Lantanídeos Contendo Unidades Organometálicas: Síntese, Estudo Teórico, Propriedades Estruturais e Luminescentes, UFPb, João Pessoa, 2023.

SOUZA, K.C.; MOHALLEM, N. D. S.; SOUSA, E.M.B. Mesoporoussilicamagnetitanocomposite: facile synthesis route for application in hyperthermia. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. v. 53, n. 2, p. 76-77. 2010.