

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

Gabriel Luis Colombo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES ÓXICLORETOS DE
GADOLÍNIO DOPADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DISPRÓSIO
E EURÓPIO PARA APLICAÇÃO EM DETECTORES DE RADIAÇÃO IONIZANTE
NA REGIÃO DOS RAIOS X

Araraquara
2024

Gabriel Luis Colombo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES ÓXICLORETOS DE
GADOLÍNIO DOPADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DISPRÓSIO
E EURÓPIO PARA APLICAÇÃO EM DETECTORES DE RADIAÇÃO IONIZANTE
NA REGIÃO DOS RAIOS X

Trabalho de conclusão de curso apresentado
a Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador(a): Marco Aurélio Cebim

Araraquara

2024

FICHA CATALOGRÁFICA

C718s

Colombo, Gabriel Luis

Síntese e caracterização de cintiladores óxido-halogenetos de gadolínio dopados com diferentes concentrações de disprósio e európio para aplicação em detectores de radiação ionizante na região dos raios x / Gabriel Luis Colombo.

-- Araraquara, 2024

77 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Marco Aurélio Cebim

1. Lantanídeos. 2. Hidróxidos duplos lamelares. 3. Nanopartículas. 4. Luminescência. 5. Espectroscopia de raio X. I. Título.

Gabriel Luis Colombo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CINTILADORES ÓXICLORETOS DE
GADOLÍNIO DOPADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DISPRÓSIO
E EURÓPIO PARA APLICAÇÃO EM DETECTORES DE RADIAÇÃO IONIZANTE
NA REGIÃO DOS RAIOS X

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado a Universidade Estadual
Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Química.

Araraquara, 25/11/2024

Banca examinadora

Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim

Prof. Dr. Rodolpho Alessandro Nesta Silva

Prof. Dr. Thiago Augusto Lodi

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha família, amigos e professores, por todo amor, incentivo, suporte, aprendizado e felicidades que recebi durante todo esse período de mudanças em minha vida. Em especial aos professores Marco Aurélio Cebim e Marian Rosaly Davolos que me proporcionaram momentos incríveis no laboratório e ensinamentos que levarei para toda a vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente ao professor Dr. Marco Aurélio Cebim por ter me orientado e me guiado durante a produção desse trabalho, sempre me ensinando e me dando a liberdade de pesquisar aquilo que eu gosto.

Agradeço a professora Dra. Marian Rosaly Davolos pelas conversas e reuniões de grupo onde pude aprender cada vez mais e obter ideias essenciais para a elaboração desse projeto.

Ao Dr. Sergio Luis Scarpari pela imensa ajuda e supervisão na obtenção dos espectros de luminescência.

Aos meus amigos e supervisores acadêmicos Rodolpho Alessandro Nesta Silva; Luis Felipe Bricks Bim e Alessandro Bruno Silva Garcia agradeço imensamente por me auxiliarem no laboratório e na utilização de equipamentos essenciais para esse trabalho, além das correções e sugestões de trabalhos escritos.

Aos meus colegas do grupo LML pelo apoio e conhecimento que pudemos compartilhar durante as reuniões de grupo.

Aos meus pais Luis Antônio Colombo e Zuleica Ap. Francisco da Silva Colombo, agradeço o apoio, sempre me encorajando a não desistir.

Aos meus amigos que me apoiaram sempre se interessando e conversando sobre esse projeto, me dando ideias que influenciaram significativamente nos resultados.

Aos laboratórios GFQM-IQ pelas análises de difratometria de raios X e o grupo de organometálicos pelas análises de FT-IR.

Ao instituto de Química da UNESP pela disponibilização de suporte e infraestrutura para a realização desse trabalho.

Agradeço também, à banca avaliadora por suas contribuições valiosas, sugestões e críticas construtivas, que ajudaram a enriquecer este trabalho e meu aprendizado.

As agências financiadoras CAPES e CNPq pelo financiamento do projeto e bolsas concedidas.

EPÍGRAFE

O universo é grande.
É vasto, complicado e ridículo.
E às vezes coisas impossíveis acontecem
E nós as chamamos de milagres

(Doctor Who 5ª temporada, Ep 12)

RESUMO EM LÍNGUA PORTUGUESA

Materiais com propriedades de cintilação possuem uma grande importância, principalmente por serem muito utilizados como detectores de radiação ionizante, que está presente no dia a dia dos seres humanos.

A radiação ionizante embora seja perigosa, possui diversas aplicações sendo encontrada principalmente em exames médicos como raios X, tomografia computadorizada, equipamentos de aeroportos e na geração de energia elétrica em usinas nucleares, por isso hoje em dia se faz necessário estudar e desenvolver cada vez mais, materiais que possam detectar e quantificar essa radiação para que ela seja utilizada de forma segura e eficaz.

Neste trabalho, hidróxidos lamelares de lantanídeos, com fórmula geral $\text{Gd}(\text{OH})_3$, foram sintetizados pelo método de coprecipitação e convertidos em nanopartículas em um reator hidrotérmico. Esses materiais foram utilizados como precursores para a síntese de cintiladores óxicloreto de gadolínio, GdOCl , dopados com disprósio (Dy^{3+}) e európio (Eu^{3+}) em diferentes concentrações. A síntese dos óxicloreto foi realizada por tratamento térmico dos precursores em atmosfera saturada de cloreto de amônio e de nitrogênio como gás de arraste.

Tanto os precursores, quanto os óxicloreto obtidos foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Os espectros de emissão e excitação, bem como medidas de tempo de vida na região do UV-Vis, foram realizados em um espectrofluorímetro, enquanto a emissão com excitação em raios X foi realizada com uma fonte de raios X de baixa energia (20mA – 40kV) provindos de um cátodo de molibdênio. Os materiais apresentaram máxima luminescência característica do disprósio na região de 575 nm, próximo do amarelo e do európio na região de 620 nm, próximo do vermelho.

Palavras-chave: Lantanídeos; hidróxidos lamelares; método hidrotérmico; luminescência; XEOL.

ABSTRACT

Materials with scintillation properties are of great importance, mainly because they are widely used as detectors of ionizing radiation, which is present in the daily lives of humans. Although ionizing radiation is dangerous, it has various applications, being primarily found in medical examinations such as X-rays, computed tomography, airport security equipment, and in the generation of electric power in nuclear plants. Therefore, it is increasingly necessary to study and develop materials that can detect and quantify this radiation so that it can be used safely and effectively.

In this work, lamellar lanthanide hydroxides, with the general formula $\text{Gd}(\text{OH})_3$, were synthesized by the coprecipitation method and converted into nanoparticles using a hydrothermal reactor. These materials were used as precursors for the synthesis of gadolinium oxychloride scintillators, GdOCl , doped with dysprosium (Dy^{3+}) and europium (Eu^{3+}) at different concentrations. The synthesis of the oxychlorides was performed by thermal treatment of the precursors in an ammonium chloride-saturated atmosphere, using nitrogen as a carrier gas.

Both the precursors and the resulting oxychlorides were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and scanning electron microscopy (SEM).

Emission and excitation spectra, as well as lifetime measurements in the UV-Vis region, were obtained using a spectrofluorimeter, while emission with X-ray excitation was measured using a low-energy X-ray source (20 mA – 40 kV) from a molybdenum cathode. The materials exhibited maximum characteristic luminescence of dysprosium around 575 nm, near yellow, and of europium around 620 nm, near red.

Keywords: Lanthanides; lamellar hydroxides; hydrothermal method; luminescence; XEOL.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Arranjo atual da Tabela Periódica (com destaque em vermelho para as TR), com a disposição sugerida para os lantanídeos (laranja claro) e actinídeos (laranja escuro).	17
Figura 2 – Esquema ilustrativo do mecanismo de cintilação em cintiladores inorgânicos.	18
Figura 3 - Representação esquemática de um aparato utilizado para XEOL.	19
Figura 4 – Imagem do aparato utilizado como fonte de raios X para realização das análises de XEOL.	20
Figura 5 – Amostra do cintilador ZnS:Ag submetida a raios X de molibdênio 20 mA @ 40 kV.	20
Figura 6 - Estrutura do hidróxido lamelar de terras raras.	21
Figura 7 – Representação esquemática da abertura dos óxidos de lantanídeos para síntese dos cloretos.	29
Figura 8 – Representação da titulação complexométrica das soluções de cloretos dos lantanídeos com a utilização de alaranjado de xilenol.	30
Figura 9 – Representação da precipitação dos hidróxidos de lantanídeos com fórmula geral $\text{Ln}(\text{OH})_3$ através da adição de hidróxido de amônio.	31
Figura 10 – Hidróxidos de gadolínio dopados com európio nas concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 % do dopante, armazenados em tubos de polipropileno.	32
Figura 11 – Representação experimental da síntese hidrotérmica para produção de nanopartículas dos hidróxidos de lantanídeos $\text{Ln}(\text{OH})_3$	32
Figura 12 – Representação experimental da decomposição térmica dos hidróxidos precursores $\text{Ln}(\text{OH})_3$ em um forno tubular, na temperatura de 900°C.	33
Figura 13 – Estrutura cristalográfica do hidróxido de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$, onde os átomos em azul são relacionados ao metal gadolínio Gd (III), os átomos em vermelho ao oxigênio e os átomos em branco ao hidrogênio.	34
Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura dos hidróxidos de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$:Dy dopados com 2,0 e 4,0 % de disprosio respectivamente.	34
Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura dos hidróxidos de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$:Eu dopados com 1,0 e 4,0 % de európio respectivamente.	35
Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura dos hidróxidos de disprosio $\text{Dy}(\text{OH})_3$ nominalmente puro e $\text{Dy}(\text{OH})_3$:Eu dopado com 5,0 % de európio respectivamente.	35
Figura 17 – Difração de raios X dos materiais precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2037).	36
Figura 18 – Difração de raios X dos materiais precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com os padrões de difração do composto $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2037).	37
Figura 19 – Difração de raios X dos materiais precursores hidróxido de disprosio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2037).	38
Figura 20 – Espectros de FT-IR dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1}	39

Figura 21 – Espectros de FT-IR dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .	39
Figura 22 – Espectros de FT-IR dos precursores $\text{Dy}(\text{OH})_3$ puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .	40
Figura 23 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 395 nm.	42
Figura 24 – Espectros de excitação do precursor $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopado com Eu^{3+} em 2,0 at.% com emissão monitorada em 620 nm.	43
Figura 25 – Curvas de decaimento logarítmico de luminescência, com ajuste monoexponencial, dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} com excitação monitorada em 273 nm e emissão fixada em 620 nm.	44
Figura 26 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 273 nm e emissão fixada em 575 nm.	45
Figura 27 – Espectros de excitação do precursor $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopado com Dy^{3+} em 4,0 at.% com emissão monitorada em 575 nm.	46
Figura 28 – Curvas de decaimento de luminescência com ajuste monoexponencial dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} nas concentrações de 0,5 e 1,0 at. % com excitação monitorada em 275 nm e emissão fixada em 575 nm.	47
Figura 29 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV.	49
Figura 30 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV.	50
Figura 31 – Estrutura cristalográfica do óxido de gadolínio GdOCl onde os átomos em azul são respectivos ao metal Gd (III), os átomos em vermelho, ao oxigênio e os átomos em verde aos íons cloreto.	51
Figura 32 – Microscopias eletrônicas de varredura do óxido GdOCl dopado com 2,0 % de disprósio (III).	52
Figura 33 – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da amostra $\text{GdOCl}:\text{Dy}^{3+}$ 1,0 at.%. (a) EDS com elementos identificados sobrepostos na imagem. (b) (c) Imagens da região onde a análise foi realizada, com partículas de até 2 μm . (d) Espectro de energia relacionado a cada elemento identificado. (f) Regiões onde o elemento químico oxigênio foi identificado. (g) Regiões onde o elemento químico cloro foi identificado. (h) Regiões onde o elemento químico gadolínio foi identificado.	52
Figura 34 – Difração de raios X dos óxidos de fórmula GdOCl dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto GdOCl (JCPDS 85-1199).	55
Figura 35 – Difração de raios X dos óxidos de fórmula GdOCl dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com os padrões de difração do composto GdOCl (JCPDS 85-1199).	56
Figura 36 – Difração de raios X do óxido de disprósio, DyOCl , nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto GdOCl (JCPDS 85-1199).	57
Figura 37 – Espectros de FT-IR dos óxidos de fórmula GdOCl , dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .	58

Figura 38 – Espectros de FT-IR dos óxicletores de fórmula GdOCl, dopados com Dy ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm ⁻¹	58
Figura 39 – Espectros de FT-IR dos óxicletores de fórmula DyOCl, puro e dopado com Eu ³⁺ em 5,0 at.% na região de 4000-400 cm ⁻¹	59
Figura 40 – Espectros de emissão dos óxicletores de fórmula GdOCl, dopados com Eu ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 395 nm.....	60
Figura 41 – Espectros de excitação do óxicleto de fórmula GdOCl, dopado com Eu ³⁺ em 4,0 at.% com emissão monitorada em 620 nm.	61
Figura 42 – Curvas de decaimento de luminescência com ajuste monoexponencial dos óxicletores de fórmula GdOCl dopados com Eu ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.%, com excitação monitorada em 273 nm e emissão fixada em 620 nm.	62
Figura 43 – Espectros de emissão dos óxicletores de fórmula GdOCl, dopados com Dy ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 275 nm.....	63
Figura 44 – Espectros de excitação do óxicleto de fórmula GdOCl, dopado com Dy ³⁺ em 4,0 at.% com emissão monitorada em 575 nm.	64
Figura 45 – Curvas de decaimento de luminescência com ajuste monoexponencial dos óxicletores de fórmula GdOCl dopados com Dy ³⁺ nas concentrações de 0,5 e 1,0 at. % com excitação monitorada em 275 nm e emissão fixada em 575 nm.....	65
Figura 46 – Espectros de reflectancia difusa para as amostras de GdOCl:Dy ³⁺ com concentração de disprósio em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% na região do UV-Vis de 250 a 500 nm.	66
Figura 47 – Espectros de reflectancia difusa para a amostra de GdOCl:Dy ³⁺ com concentração de disprósio em 8,0 at.% na região do Infravermelho de 800 a 2000 nm.	66
Figura 48 – Espectro de rendimento quântico com excitação monitorada em 273 nm para as amostras de GdOCl:Dy ³⁺ com concentração de disprósio em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.%.	67
Figura 49 – a) Espectros de emissão dos óxicletores GdOCl dopados com Eu ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV. b) Emissão integrada em função da concentração de Eu ³⁺	69
Figura 50 – Diagrama de cromaticidade para o espectro de emissão do óxicleto de gadolínio dopado com 1,0 % de európio.	70
Figura 51 – a) Espectros de emissão dos óxicletores GdOCl dopados com Dy ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV. b) Emissão integrada em função da concentração de Dy ³⁺	71
Figura 52 – Diagrama de cromaticidade para o espectro de emissão por excitação de raios X do óxicleto de gadolínio dopado com 0,5 % de disprósio.	72
Figura 53 – a) Espectros de dano por radiação dos óxicletores GdOCl dopados com Dy ³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV. b) 360 espectros sobrepostos de luminescência excitada por raios X da amostra GdOCl dopado com Dy ³⁺ 1,0 at.%.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das concentrações reais dos cloretos obtidos após a titulação complexométrica.	29
Tabela 2 – Valores dos dopantes dos compostos sintetizados.....	30
Tabela 3 – Porcentagem em massa e valores percentuais atômicos de cada elemento identificado através de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da amostra GdOCl:Dy ³⁺ 1,0 at.%.	54
Tabela 4 – Valores de Absorção e rendimento quântico com excitação monitorada próximo a 273 nm para as amostras de GdOCl:Dy ³⁺ com concentração de disprósio em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.%.	68

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Equação química para síntese de cloretos de lantanídeos.....	25
Equação 2 – Fórmula de Hinokuti-Hirayama para ajuste não exponencial do tempo de decaimento de estado excitado para as amostras dopadas com concentração maior que 1,0 % de disprósio.....	48
Equação 3 – Parâmetro Q utilizado na fórmula de Hinokuti-Hirayama.....	48

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada.
λ	Letra grega “lambda” utilizada para comprimento de onda.
θ	Letra grega “theta” utilizada para difratometria de raios X.
τ	Letra grega “Tau” utilizada para os decaimentos luminescentes.
Γ	Letra grega “Gamma” utilizada como parâmetro para os decaimentos luminescentes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS E ÍONS LANTANÍDEOS	16
1.2 CINTILADORES.....	17
1.3 XEOL E DETECÇÃO DE RADIAÇÃO IONIZANTE.....	19
1.4 HIDRÓXIDOS LAMELARES DE TERRAS RARAS	21
1.5 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS LAMELARES PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO	21
1.6 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES LAMELARES.....	22
2 OBJETIVOS.....	22
2.1 CITAÇÕES	22
2.1.1 ÍONS TRIVALENTES DE LANTANÍDEOS	23
2.1.2 APLICABILIDADE PARA CINTILADORES	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 LISTAGEM DE MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	23
3.1.1 MATERIAIS	23
3.1.2 EQUIPAMENTOS	24
3.2 TÉCNICAS DE SÍNTESE PARA A OBTENÇÃO DOS OXICLORETOS	24
3.2.1 SÍNTESE DE CLORETO DE GADOLÍNIO, DISPRÓSIO E EURÓPIO EM SOLUÇÃO.....	24
3.2.2 SÍNTESE DO PRECURSORES LAMELARES.....	25
3.2.3 SÍNTESE DOS ÓXICLORETOS	25
3.3 CARACTERIZAÇÃO	25
3.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX):.....	26
3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR):.....	26
3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS):	26
3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PLS).....	27
3.3.5 RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA	27
3.3.6 LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO EM RAIOS X (XEOL)	27
3.3.7 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA	28
3.4 PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.4.1 ABERTURA DOS ÓXIDOS:	28
3.4.2 TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA:	29
3.4.3 SÍNTESE DOS PRECURSORES LAMELARES:	30
3.4.4 SÍNTESE DOS ÓXICLORETOS:	32
4 RESULTADOS.....	33
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES HIDRÓXIDOS LAMELARES	33
4.1.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS.....	33
4.1.2 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	35
4.1.3 ANÁLISE DE FT-IR DOS PRECURSORES	38
4.2 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS HIDRÓXIDOS PRECURSORES COM EXCITAÇÃO NO UV-VIS	40
4.2.1 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO.....	41

4.2.2 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	45
4.2.3 HIDROXIDOS DE DISPRÓSIO NOMINALMENTE PURO E DOPADO COM EURÓPIO	48
4.3 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS HIDRÓXIDOS PRECURSORES COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL)	48
4.3.1 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO	49
4.3.2 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	50
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXICLORETOS	51
4.4.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE ÓXICLORETOS	51
4.4.2 ESPECTROSCOPIA ELEMENTAR DE MICROANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)	52
4.4.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	54
4.4.4 ANÁLISE DE FT-IR DOS ÓXICLORETOS	57
4.5 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS ÓXICLORETOS COM EXCITAÇÃO NO UV-VIS	59
4.5.1 ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO	60
4.5.2 ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	63
4.6 ANÁLISE VIA ESPECTROSCOPIA POR REFLECTANCIA DIFUSA PARA AS AMOSTRAS DE ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	66
4.7 ANÁLISE DE RENDIMENTO QUÂNTICO PARA AS AMOSTRAS DE ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	67
4.8 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS ÓXICLORETOS COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL)	68
4.8.1 OXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO	69
4.8.2 OXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	71
4.9 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA EM RELAÇÃO AO DANO POR RADIAÇÃO PARA AS AMOSTRAS DE ÓXICLORETOS DE GADOLINIO DOPADOS COM DISPRÓSIO	72
5 CONCLUSÃO	74
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

1.1 ELEMENTOS DE TERRAS RARAS E ÍONS LANTANÍDEOS

Embora as terras raras sejam assim denominadas, os elementos que constituem esse grupo não são de fato “raros” no meio ambiente, com exceção do promécio que não existe na natureza, e é produzido artificialmente. Os seus elementos são abundantemente encontrados na forma de óxidos, cujo as principais fontes minerais são a monazita, a bastnasita e o xenótimo, onde se dividem em 17 elementos ao todo (15 elementos lantanídeos, juntamente com o escândio (Sc) e írio (Y)) que podem ser observados na figura 1 [11,5].

A denominação “terra rara” foi atribuída principalmente pela dificuldade em separar e isolar esses elementos, uma vez que suas características são semelhantes e estão muitas vezes encontrados juntos em seus minerais, além de possuírem traços de tório e urânio, o que dificultava ainda mais a separação e purificação por causa dos riscos em manusear materiais radioativos. Com o avanço de tecnologias mais modernas de separação, principalmente em decorrência do projeto Manhattan na década de 1940, foi possível obter quantidades maiores e suficientemente puras de terras raras individuais, dessa forma facilitando o estudo de suas propriedades [20].

Através do estudo desses elementos, foram descobertas uma vasta gama de aplicações, sendo atualmente muito utilizados como catalizadores, lasers, magnetos e uma grande quantidade de materiais luminescentes por conta de suas propriedades ópticas [11].

Figura 1 - Arranjo atual da Tabela Periódica (com destaque em vermelho para as TR), com a disposição sugerida para os lantanídeos (laranja claro) e actinídeos (laranja escuro).

IUPAC Periodic Table of the Elements

The image displays the IUPAC Periodic Table of the Elements. The table is organized into blocks: s-block (groups 1 and 2), p-block (groups 13-18), d-block (transition metals, groups 3-10), and f-block (lanthanides and actinides). The lanthanide series (elements 57-71) is highlighted in light orange, and the actinide series (elements 89-103) is highlighted in dark orange. The table includes atomic number, symbol, name, and atomic weight for each element. A key indicates the format: atomic number (top left), symbol (top center), name (bottom left), and atomic weight (bottom right). The table is dated 4 May 2022.

Key:
 atomic number
 Symbol
 name
 atomic weight
 atomic weight

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY

For notes and updates to this table, see www.iupac.org. This version is dated 4 May 2022.
 Copyright © 2022 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry.

Fonte: International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). (2024). Periodic Table of Elements. <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>.

A principal característica dos elementos de terras raras, é que esse grupo apresenta propriedades químicas semelhantes entre si, sendo observadas apenas pequenas diferenças na reatividade de seus íons trivalentes, devido a seus raios iônicos diferentes [11]. Os lantanídeos possuem configurações envolvendo elétrons 4f que se encontram no interior dos átomos, e por isso são pouco afetados pelo ambiente químico em que os íons se encontram. Em função dessa configuração, as terras raras possuem propriedades únicas com relação a absorção e emissão de luz, assim como no comportamento magnético [23].

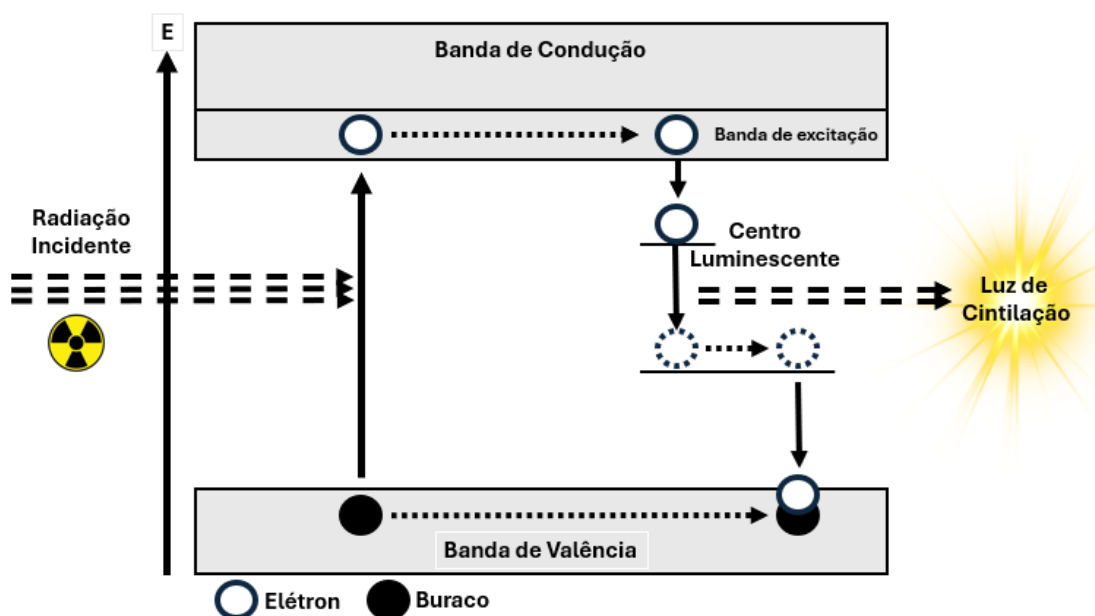
1.2 CINTILADORES

Cintiladores são materiais capazes de absorver radiação ionizante, como raios X e raios γ ou momento de feixes de partícula, como prótons, nêutrons e elétrons de alta energia e convertê-los de forma eficiente, em radiação eletromagnética na região do UV-Vis [2,3]. Os cintiladores funcionam absorvendo a radiação ionizante incidente e emitindo vários fótons menos energéticos, produzindo luminescência que é

proporcional a energia absorvida. Esses materiais podem ser acoplados a fotossensores que podem quantificar a luz emitida [1].

O processo de cintilação em cintiladores inorgânicos está intimamente ligado à estrutura eletrônica do cristal utilizado como cintilador. Os elétrons ocupam a banda de valência, estando assim ligados à rede cristalina do material. Quando o cristal é ionizado, alguns elétrons são removidos, resultando na formação de íons positivos e na criação de buracos nas camadas eletrônicas mais internas, ou seja, nos orbitais mais próximos do núcleo do átomo. Esses elétrons ejetados passam da banda de valência para a banda de condução, onde estão livres para conduzir eletricidade, deixando buracos na banda de valência. A emissão de luz ocorre quando os elétrons retornam à banda de valência para preencher esses buracos, ao recombinarem-se os elétrons e buracos podem transferir energia para os íons dopantes (centros luminescentes), que ao relaxarem para o estado fundamental liberam energia na forma de fótons de luz característica. [1,3]. O esquema ilustrativo do mecanismo pode ser observado na figura 2.

Figura 2 – Esquema ilustrativo do mecanismo de cintilação em cintiladores inorgânicos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

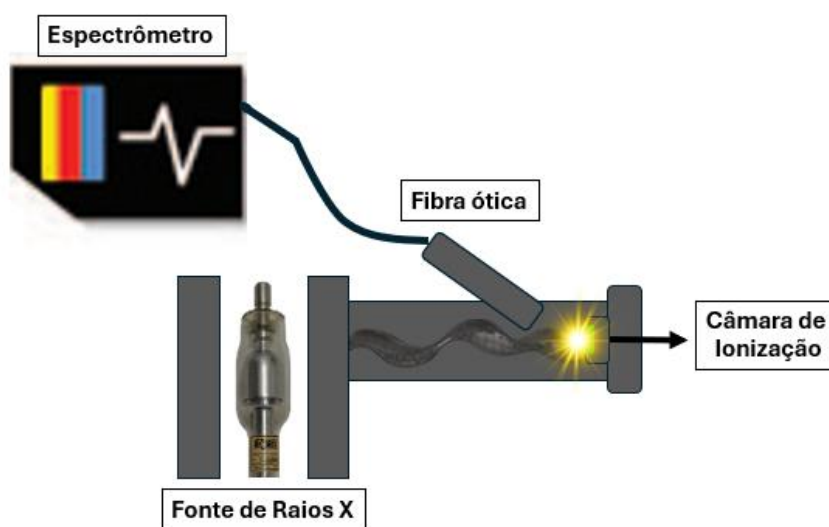
A radiação ionizante, embora apresente inúmeros riscos à saúde, possui inúmeras utilizações na medicina, na segurança e na produção de energia, sendo utilizada em diagnósticos por imagens como os exames de raio X, esterilização de

materiais hospitalares, no sistema de segurança de aeroportos, entre outros. Por conta disso se torna muito importante o estudo e desenvolvimento de dispositivos capazes de identificar e quantificar a intensidade da radiação presente [2,3,18]. Os materiais cintiladores podem ser utilizados junto a um fotocátodo que converte a radiação emitida em elétrons onde podem ser ampliados em um fotomultiplicador. A corrente resultante se relaciona com a intensidade da radiação [18].

1.3 XEOL E DETECÇÃO DE RADIAÇÃO IONIZANTE

A luminescência com excitação de raios X (XEOL) é uma técnica analítica de caracterização de materiais utilizados em detecção de radiação ionizante, através da luminescência óptica causada por excitação de raios X [2,17]. A técnica é realizada em um aparelho composto por um porta amostra dentro de uma câmara escura, que fica entre duas câmaras de ionização onde é medida a intensidade inicial e final de um feixe de raios X monocromático. Um detector de luminescência no UV-Vis pode ser conectado para coletar fótons resultantes da emissão luminescente, causada pela absorção do feixe de raio X [18]. Um exemplo de aparato utilizado para se realizar as análises de XEOL pode ser observado na figura 3, abaixo.

Figura 3 - Representação esquemática de um aparato utilizado para XEOL.

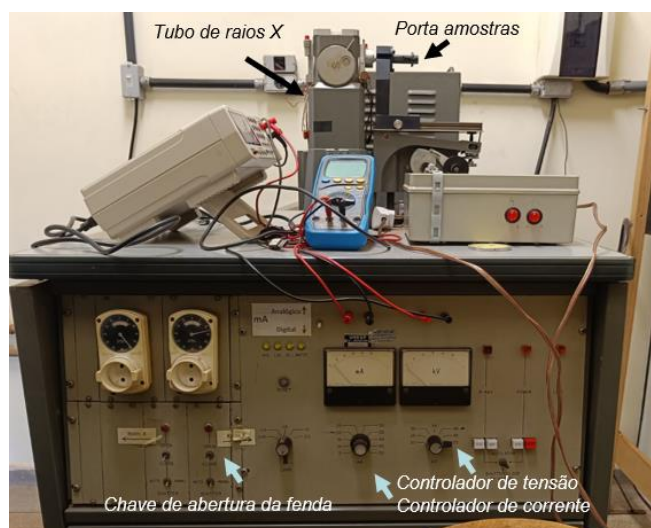


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a obtenção dos espectros de XEOL é necessário se aplicar uma fonte de raios X que pode ser produzida através elétrons que são acelerados por um campo elétrico gerado pela aplicação de uma tensão muito elevada entre um cátodo e um ânodo. As tensões aplicadas podem variar de 10 kV a 150 kV ou mais. Esses elétrons acelerados interagem com os átomos de metais densos como cobre ou molibdênio ejetando elétrons de camadas internas desses átomos, quando isso ocorre, esses buracos formados são preenchidos através de elétrons de camadas mais externas, liberando fótons de raios X que são característicos de cada material [17,21].

Abaixo nas figuras 4 e 5 estão representados, o aparato utilizado como fonte de raios X para se realizar as análises de XEOL e a luminescência de um cintilador de Sulfeto de Zinco dopado com Prata, de fórmula ZnS:Ag , respectivamente.

Figura 4 – Imagem do aparato utilizado como fonte de raios X para realização das análises de XEOL.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 5 – Amostra do cintilador ZnS:Ag submetida a raios X de molibdênio 20 mA @ 40 kV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

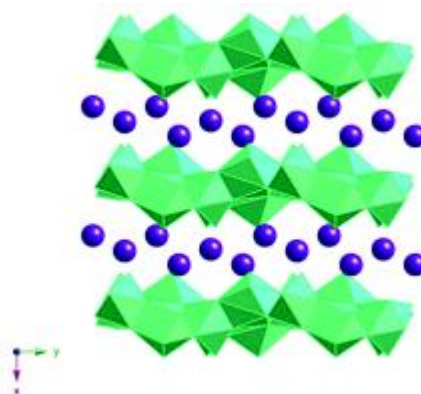
1.4 HIDRÓXIDOS LAMELARES DE TERRAS RARAS

Os Hidróxidos lamelares de terras raras são cátions de lantanídeos Ln^{3+} inseridas em matrizes do tipo hidróxido duplo lamelares, que por sua vez, são materiais que possuem grande permutabilidade de ânions, oferecendo grande aplicabilidade em materiais multifuncionais [22].

Os hidróxidos duplo lamelares têm fórmula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde M^{2+} é um íon metálico bivalente, M^{3+} é um íon metálico trivalente e A^{m-} é o ânion presente na região interlamelar, por esse motivo, são comumente sintetizados com nitrato ou cloreto como balanço de carga.

Já os hidróxidos lamelares de terras raras possuem fórmula $[\text{Ln}(\text{OH})_3]$ onde os íons OH^- ocupam espaços interlamelares como pode se observar na figura 6 [15].

Figura 6 - Estrutura do hidróxido lamelar de terras raras.



Fonte: POUDRET, L. et al. Synthesis and crystal structure of new lanthanide hydroxyhalide anion exchange materials, $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$). Chemistry of Materials, v. 20, p. 7447-7453, 2008. [16].

1.5 SÍNTESE DOS HIDRÓXIDOS LAMELARES PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO

A síntese pelo método hidrotérmico consiste num sistema que trabalha com pressões elevadas, o que permite que o solvente permaneça em estado líquido em temperaturas maiores que seu ponto de ebulição assim a solubilidade do precursor aumenta consideravelmente. Uma característica das sínteses hidrotérmicas é que a cristalização ocorre normalmente em temperaturas mais baixas do que as típicas utilizadas na cristalização por calcinação, o que permite melhor controle do processo de formação das partículas [7,13].

A síntese ocorre através da cristalização dos sais de cátions metálicos no estado supercrítico da água, onde inúmeras propriedades podem ser controladas como, por exemplo, a temperatura e a pressão do reator. Para os materiais lamelares, esse método apresenta um grande potencial, principalmente quando se pretende ter um maior controle de tamanho e morfologia dos cristais através do processo de cristalização, graças a esse maior controle podemos sintetizar óxi-hidróxidos de íons de lantanídeos com estrutura lamelar e fórmula geral $\text{Ln}_4\text{O}(\text{OH})_9\text{A}_y\text{H}_2\text{O}$ onde “Ln” é representado pelos lantanídeos e “A” é o ânion presente na estrutura, além dos íons hidróxido. Onde, essa matriz possui várias vacâncias e organização lamelar menos densa [9,26].

1.6 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS PRECURSORES LAMELARES

A decomposição térmica dos hidróxidos lamelares consiste em uma sequência de etapas que causam a desidratação e desidroxilação do material.

Através da decomposição térmica dos precursores podemos obter óxidos do metal de terras raras com as mesmas propriedades de tamanho e morfologia dos hidróxidos lamelares. Dessa forma esses óxidos, representam potenciais matrizes que podem ser utilizadas na síntese de materiais multifuncionais [6,22].

2 OBJETIVOS

O objetivo desse projeto é a síntese e caracterização de óxicletores de gadolínio dopados com disprósio; óxicletores de gadolínio dopados com európio; óxicletores de disprósio dopados com európio, obtidos através da decomposição térmica de hidróxidos lamelares. Ainda, o foco desse trabalho foi a caracterização espectroscópica desses compostos, com o objetivo de se estudar o seu potencial como cintiladores para detecção de radiação ionizante na região dos raios X através da luminescência característica dos íons Dy^{3+} e Eu^{3+} .

2.1 CITAÇÕES

2.1.1 ÍONS TRIVALENTES DE LANTANÍDEOS

O decaimento radiativo entre os níveis de energia dos íons trivalentes de lantanídeos provoca a emissão de radiação eletromagnética com comprimento de onda na região UV-Vis-IV o que os torna ideais para o desenvolvimento de materiais luminescentes que podem ser aplicados nas áreas de iluminação, termometria, sensores luminescentes e detecção de radiação ionizante. (RODRIGUES, 2023, p.19)

2.1.2 APLICABILIDADE PARA CINTILADORES

Uma das aplicações mais antigas dos cintiladores que se renova ano após ano são as telas intensificadoras, muito usadas em medicina e odontologia. Um termo mais geral utilizado para essa aplicação é "raios X planar", no qual imagens são criadas em um filme fotográfico. A luz emitida pelo cintilador impressiona o filme após a excitação por raios X. A primeira imagem produzida dessa maneira foi obtida por Roentgen, o descobridor dos raios X. (CEBIM, 2011,p. 1)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 LISTAGEM DE MATERIAIS E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A seguir estão listados os materiais e equipamentos utilizados no procedimento de síntese das amostras.

3.1.1 MATERIAIS

- Óxido de Gadolínio (Gd_2O_3) 99,99 % de pureza – Sigma Aldrich.
- Óxido de Európio (Eu_2O_3) 99,99 % de pureza – Sigma Aldrich.
- Óxido de Disprósio (Dy_2O_3) 99,99 % de pureza – Sigma Aldrich.
- Ácido Clorídrico (HCl) P.A. A.C.S 37% de teor Synth.

- Hidróxido de Amônio (NH_4OH) P.A. 30% de teor – NEON.
- Alaranjado de Xilenol P.A. – Sigma Aldrich.
- Ácido Acético Glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) P.A. 99,7% de teor – Synth.
- Cloreto de Amônio (NH_4Cl) P.A. – êxodo científica.
- Nitrogênio (N_2) – Linha do IQ, 99,9% de pureza.

3.1.2 EQUIPAMENTOS

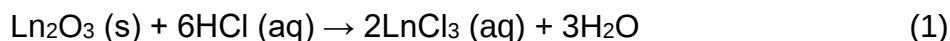
- Chapa aquecedora – IKA-C MAG HP 7.
- pHmetro – BEL modelo PHS3BW.
- Balança analítica – Shimadzu AY220.
- Forno Tubular – EDG equipamentos.
- Reator hidrotérmico 25 mL.
- Estufa – Orion 515

3.2 TÉCNICAS DE SÍNTESE PARA A OBTENÇÃO DOS OXICLORETOS

Para se obter óxicletos, é necessário seguir um procedimento experimental dividido em 3 etapas, que consiste na abertura dos óxidos, síntese dos hidróxidos precursores e por fim a decomposição térmica, como descrito abaixo:

3.2.1 SÍNTESE DE CLORETO DE GADOLÍNIO, DISPRÓSIO E EURÓPIO EM SOLUÇÃO

A síntese é realizada através da adição de ácido clorídrico concentrado juntamente ao óxido de gadolínio, de disprósio e de európio diluído em água mili-Q[®] sob agitação e aquecimento a 100°C. A água mili-Q[®] é uma água ultrapura e é utilizada para evitar a contaminação de impurezas e garantir a precisão da síntese. A reação química pode ser observada na equação (1).



A solução é mantida em agitação até se apresentar límpida, depois é transferida para um balão volumétrico previamente ambientado com água mili-Q®. A água necessária para completar o volume do balão volumétrico é aquecida a 100°C e borbulhada com gás nitrogênio durante o período de 5 minutos para evitar a formação de carbonatos.

A concentração da solução resultante foi determinada por titulação complexométrica utilizando EDTA 0,1 mol/L, indicador alaranjado de xilenol e tampão de ácido acético/acetato de sódio de pH = 5.

3.2.2 SÍNTESE DO PRECURSORES LAMELARES

A síntese foi realizada em um reator hidrotérmico, onde são adicionados 1,001 mmols de solução de cloreto de lantanídeo previamente preparada em uma capsula de teflon® de capacidade máxima de 25 mL. O pH é ajustado em 9, de acordo com a literatura, utilizando-se hidróxido de amônio 0,100 mol L⁻¹. O volume restante é completado com água mili-Q® quente até atingir 80% da capacidade do reator. A capsula de teflon é inserida no reator de aço inox e o reator hidrotérmico é colocado em estufa a 200°C durante o período de 12 e 24 horas.

3.2.3 SÍNTESE DOS ÓXICLORETOS

A síntese dos óxicloretos foi realizada através do tratamento térmico dos precursores em um forno tubular, variando-se a temperatura entre 700 e 900°C durante o período de 2 a 4 horas em uma atmosfera dinâmica de ar com rampa de aquecimento de 15°C por minuto.

3.3 CARACTERIZAÇÃO

Os precursores lamelares e óxicloretos foram caracterizados através de:

3.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX):

A difratometria de raios X é uma técnica utilizada para determinar a estrutura cristalina de materiais através da difração de raios X por átomos em uma rede cristalina.

As difrações de raios X foram realizados em um difratômetro de anodo de cobre do tipo Smartlab SE, fabricado pela Rigaku, utilizando radiação Cu-K α / 1.54186 Å. Com velocidade de varredura de 0,02 segundos, na faixa de 5 a 80° Θ .

3.3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR):

É uma técnica utilizada para caracterizar compostos com base na absorção de radiação na região do infravermelho pelas amostras, o espectro obtido é a representação da absorção do infravermelho e cada pico no espectro está relacionado a vibrações moleculares específicas da amostra.

Os espectros foram realizados em um espectrofotômetro FT-IR Nicolet IS5 da Thermo Scientific. A faixa de leitura utilizada foi de 4000 a 400 cm⁻¹, com uma resolução espectral de 2 cm⁻¹.

3.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS):

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que utiliza feixes de elétrons para obter imagens detalhadas da superfície de objetos. Em vez de iluminar a amostra toda de uma vez, a MEV varre a superfície da amostra com um feixe de elétrons focalizado. Os elétrons que são espalhados ou refletidos geram dados que formam uma imagem da superfície da amostra.

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia é uma técnica que permite a análise elementar de materiais através da excitação da amostra pelo feixe de elétrons do microscópio eletrônico. A amostra excitada pelo feixe dissipa parte de sua energia absorvida ejetando um elétron de uma camada eletrônica central, um elétron de uma camada mais externa preenche o lugar do elétron ejetado, liberando a diferença de energia na forma de raios X. O raio X possui um espectro característico

de acordo com seu átomo de origem, o que permite dessa forma a análise da composição elementar de uma amostra.

A microscopia foi realizada por um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-IT500HR, equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSE), além de análise química (*X-ray energy dispersive spectroscopy* - XEDS), utilizados para a espectroscopia elementar de microanálise.

3.3.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PLS)

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica utilizada para estudar a emissão de luz por alguns materiais após a absorção de energia na região do UV-Vis.

Os espectros de emissão, excitação e tempo de vida na região do UV-Vis foram obtidos através de um espectrofluorímetro modelo Fluorolog-3 FL3-122 da Horiba Jobin Yvon com capacidade de obter espectros de excitação na região de 220 a 600 nm e de emissão nas regiões de 290-850 nm. Os espectros foram registrados na temperatura de 77 K, utilizando nitrogênio líquido para resfriamento.

3.3.5 RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA

O rendimento quântico de fluorescência é uma medida da eficiência com que uma substância emite fluorescência após ser excitada por radiação. Ele é definido como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos.

Os valores de rendimento quântico foram obtidos através de um espectrômetro de rendimento quântico absoluto PL Quantarus-QY plus UV-NIR da marca Hamamatsu.

3.3.6 LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO EM RAIOS X (XEOL)

A luminescência com excitação de raios X (XEOL) é uma técnica analítica que caracteriza materiais utilizados em detecção de radiação ionizante na região dos raios X.

A fonte de raios X utilizada é proveniente de um cátodo de molibdênio, operando com uma corrente de 20 mA e uma tensão de 40 kV. Os raios X gerados são então irradiados diretamente nas amostras, proporcionando a análise.

A emissão da amostra é coletada através de um feixe de fibra óptica UV-VIS de 6,0 m de comprimento, em modo front face (22,5°) e detectada com auxílio de um espectrofotômetro Andor Shamrock 303i acoplado a uma câmara CCD DU 940 N – BV, Newton USB Camera, 2048x512 pixels.

3.3.7 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA

A espectroscopia de reflectância difusa (DRS, do inglês *diffuse reflectance spectroscopy*) é uma técnica analítica usada para estudar a reflectância da luz de uma amostra, geralmente em pó, sólida ou de textura rugosa. Esta técnica se baseia na medição da luz que é refletida e dispersa de uma amostra quando é iluminada por uma fonte de luz na região do UV-Vis.

Os espectros eletrônicos foram adquiridos utilizando um espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, operando na faixa espectral de 250 a 2000 nm.

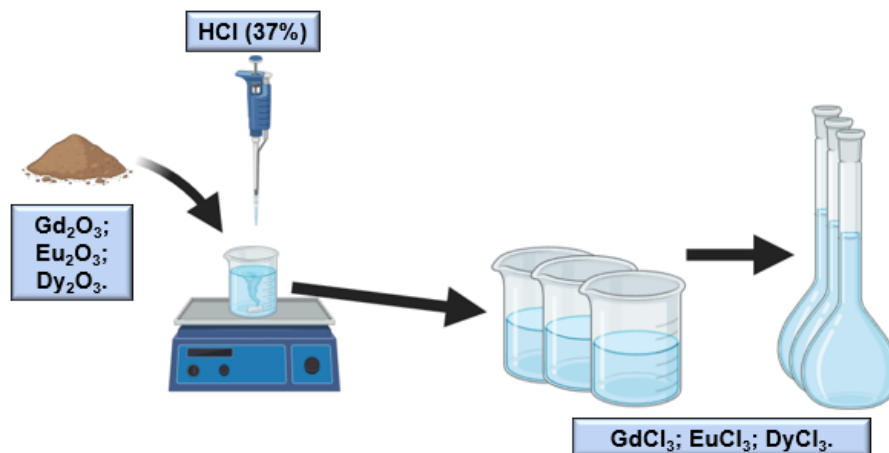
3.4 PARTE EXPERIMENTAL

3.4.1 ABERTURA DOS ÓXIDOS:

Os óxidos utilizados foram o óxido de disprósio Dy_2O_3 , óxido de gadolínio Gd_2O_3 e óxido de európio Eu_2O_3 .

A dissolução dos óxidos e síntese dos cloretos, foi feita através da adição de ácido clorídrico (m/m) diretamente nos óxidos, sobre leve aquecimento. Após a dissolução pelo ácido, foi se adicionado água mili-Q® em balões volumétricos, para se obter as concentrações de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de disprósio e cloreto de gadolínio, e $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de európio. Uma representação esquemática da síntese pode ser observada na figura 7, abaixo.

Figura 7 – Representação esquemática da abertura dos óxidos de lantanídeos para síntese dos cloretos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.2 TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA:

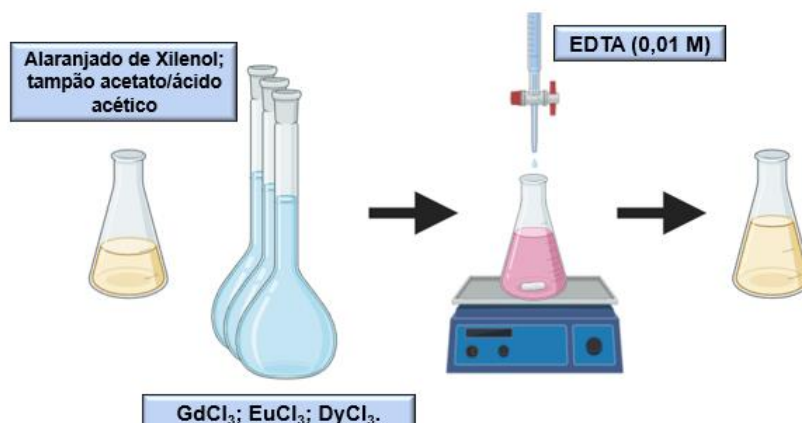
Foram realizadas a titulação dos cloretos preparados adicionando uma alíquota de 0,4 mL em um Erlenmeyer com 5 mL de solução tampão acetato/ácido acético (0,2 M pH = 5,2) e algumas gotas de alaranjado de xilenol (suficiente para ocorrer mudança de coloração). A titulação foi realizada em triplicata, adicionando EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e os valores reais das concentrações, retirados pela média das titulações em triplicata, foram anotadas nos rótulos dos frascos para realizar a síntese com as porcentagens corretas da matriz e do dopante. Os valores podem ser encontrados na tabela 1 seguido de uma representação observada na figura 8, abaixo:

Tabela 1 – Valores das concentrações reais dos cloretos obtidos pela média dos valores adquiridos pela titulação complexométrica em triplicata.

Composto	Concentração
$DyCl_3$	$0,0969 \text{ mol.L}^{-1}$
$GdCl_3$	$0,1017 \text{ mol.L}^{-1}$
$EuCl_3$	$0,0108 \text{ mol.L}^{-1}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 8 – Representação da titulação complexométrica das soluções de cloretos dos lantanídeos com a utilização de alaranjado de xilenol.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.3 SÍNTESE DOS PERCURSORES LAMELARES:

Inicialmente foi realizada adição das soluções de cloreto de lantanídeos, matriz e dopante, em um béquer de 100 mL, onde passa fluxo de nitrogênio. Então é adicionado hidróxido de amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até a solução atingir $\text{pH} = 9,0$ e formar um precipitado. O precipitado foi colocado em um reator hidrotérmico com capsula de porcelana com capacidade para 25 mL e foi completado com água mili-Q[®] até 80% da capacidade do reator, 20 mL. Os valores em mol do metal utilizado para a matriz e do dopante podem ser observados na tabela 2 abaixo, seguido de uma representação da síntese na figura 9.

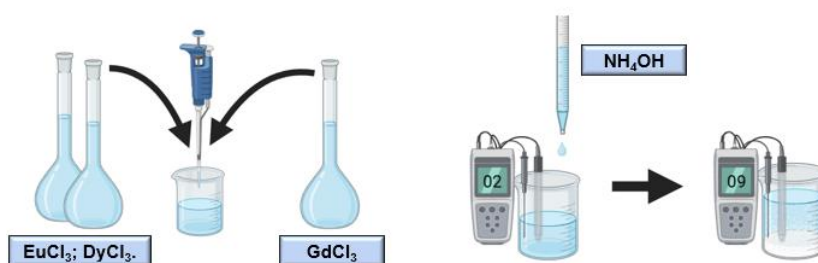
Tabela 2 – Valores dos dopantes dos compostos sintetizados

Composto	Porcentagem do dopante	Valores do metal (mol)	Valores do dopante (mol)
GdOCl:Eu ³⁺	0,5 %	0,995	0,005
GdOCl:Eu ³⁺	1,0 %	0,99	0,01
GdOCl:Eu ³⁺	2,0 %	0,98	0,02
GdOCl:Eu ³⁺	4,0 %	0,96	0,04
GdOCl:Eu ³⁺	8,0 %	0,92	0,08
GdOCl:Dy ³⁺	0,5 %	0,995	0,005
GdOCl:Dy ³⁺	1,0 %	0,99	0,01

GdOCl:Dy ³⁺	2,0 %	0,98	0,02
GdOCl:Dy ³⁺	4,0 %	0,96	0,04
GdOCl:Dy ³⁺	8,0 %	0,92	0,08
DyOCl	00 %	1	--
DyOCl:Eu ³⁺	5,0 %	0,95	0,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 9 – Representação da precipitação dos hidróxidos de lantanídeos com fórmula geral Ln(OH)₃ através da adição de hidróxido de amônio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

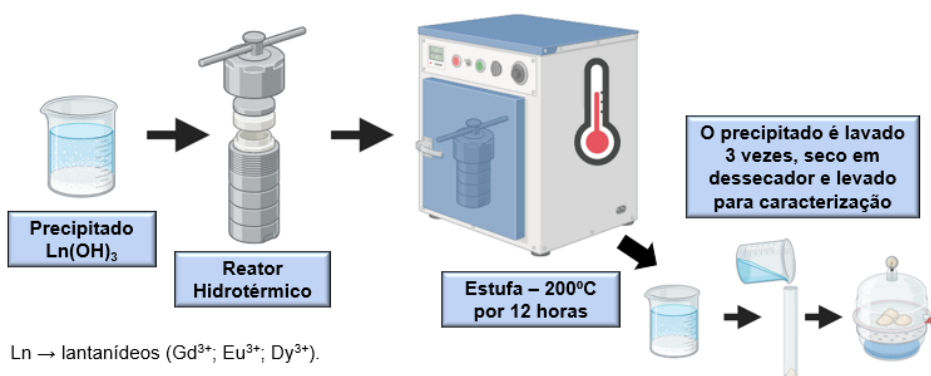
O reator hidrotérmico é fechado e colocado na estufa a 200°C por 12 horas. O precipitado resultante é lavado com água mili-Q® e colocado para secar na estufa e depois em dessecador para remover a água. O precipitado é então pesado e armazenado em um tubo de polipropileno, onde será levado para caracterização. Abaixo na figura 10 podem ser observados os hidróxidos resultantes armazenados em tubos de polipropileno, seguido da representação experimental na figura 11.

Figura 10 – Hidróxidos de gadolínio dopados com európio nas concentrações de 0,5; 1,0 e 2,0 % do dopante, armazenados em tubos de polipropileno.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 11 – Representação experimental da síntese hidrotérmica para produção de nanopartículas dos hidróxidos de lantanídeos $\text{Ln}(\text{OH})_3$.

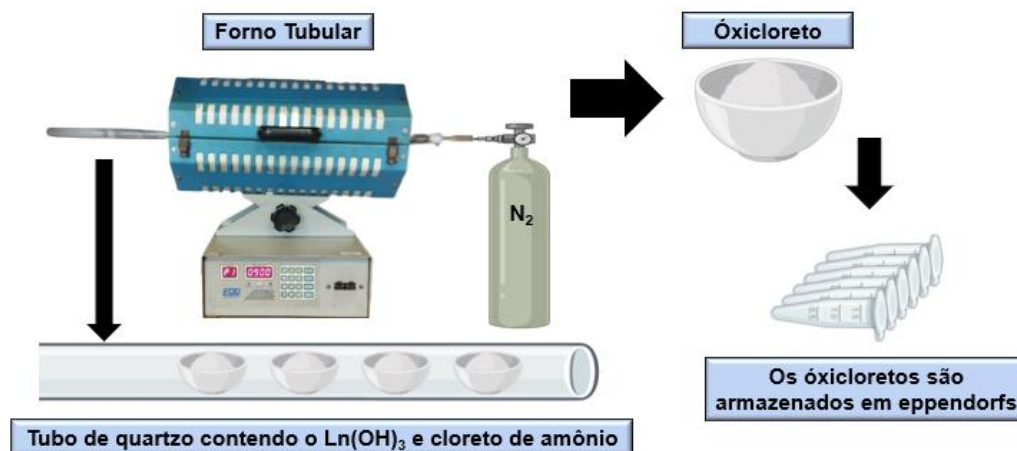


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4.4 SÍNTESE DOS ÓXICLORETOS:

Após a síntese e caracterização, os hidróxidos foram submetidos a tratamento térmico a 900°C em um forno tubular, que pode ser observado na figura 12, durante 4 horas em atmosfera saturada de cloreto de amônio com N_2 utilizado como gás de arraste, onde ocorreu a formação dos óxicloretos através da fixação do cloreto durante a decomposição térmica.

Figura 12 – Representação experimental da decomposição térmica dos hidróxidos precursores $\text{Ln}(\text{OH})_3$ em um forno tubular, na temperatura de 900°C .



Fonte: Elaborado pelo autor.

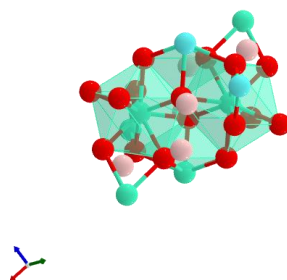
4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES HIDRÓXIDOS LAMELARES

4.1.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS

Os hidróxidos apresentaram uma estrutura cristalina hexagonal transversal e grupo espacial $P 6_3/m$, com tamanhos variados de 100 nm até 1 μm sendo a estrutura cristalina, um antiprisma quadrático, onde o disprósio e o európio dopados ocupam lugares do gadolínio na estrutura por conta de apresentarem valores de raios iônicos próximos. A estrutura está representada na figura 13.

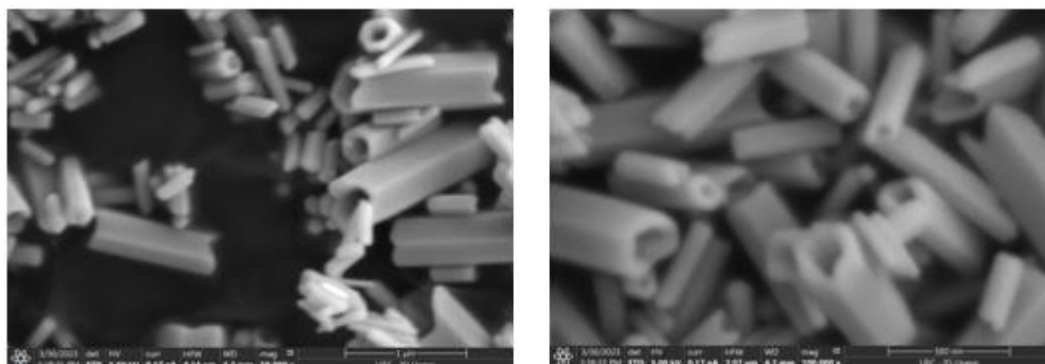
Figura 13 – Estrutura cristalográfica do hidróxido de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$, onde os átomos em azul são relacionados ao metal gadolínio Gd (III), os átomos em vermelho ao oxigênio e os átomos em branco ao hidrogênio.



Fonte: THE MATERIALS PROJECT. Representação estrutural do hidróxido de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$. Disponível em: <https://materialsproject.org>. Acesso em: 12 nov. 2024.

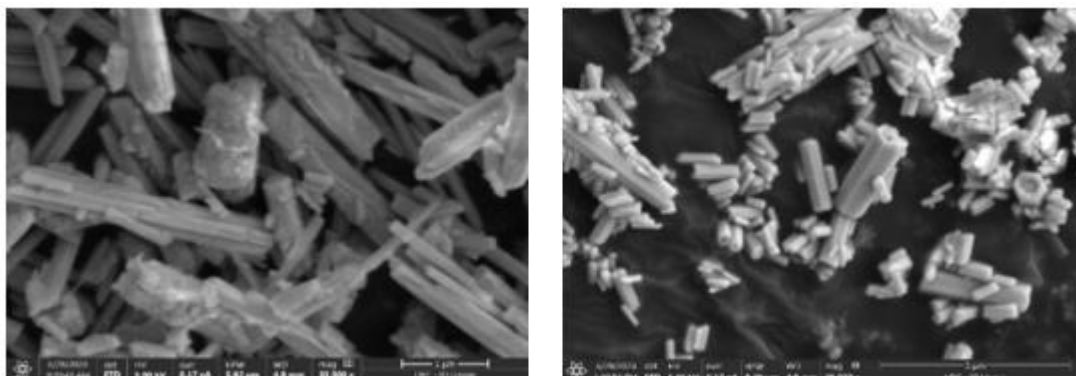
A morfologia predominante identificada para o material sintetizado foi a de nano bastões, que é importante para a síntese por conta de suas propriedades ópticas únicas como absorção e emissão anisotrópicas, devido simetria unidimensional. A peculiaridade das morfologias com diferentes tamanhos se associa as condições de síntese hidrotérmica, sendo afetadas pelo pH, temperatura e tempo de síntese.

Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura dos hidróxidos de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$:Dy dopados com 2,0 e 4,0 % de disprósio respectivamente.



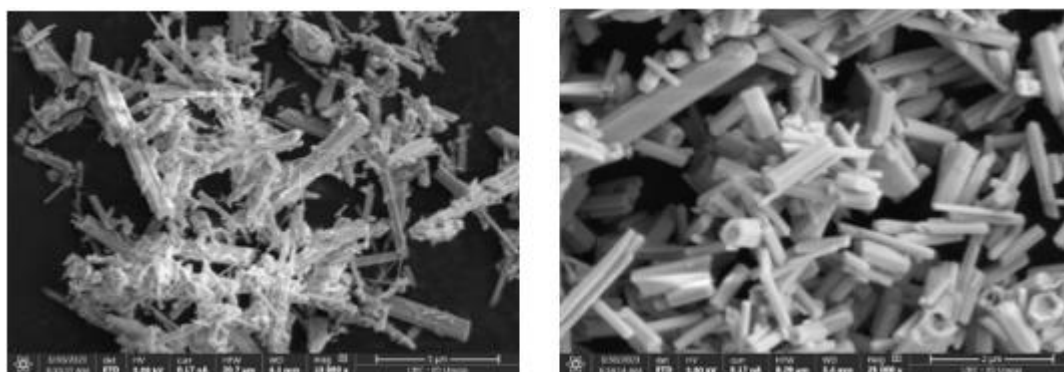
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura dos hidróxidos de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$:Eu dopados com 1,0 e 4,0 % de európio respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura dos hidróxidos de disprósio $\text{Dy}(\text{OH})_3$ nominalmente puro e $\text{Dy}(\text{OH})_3$:Eu dopado com 5,0 % de európio respectivamente.



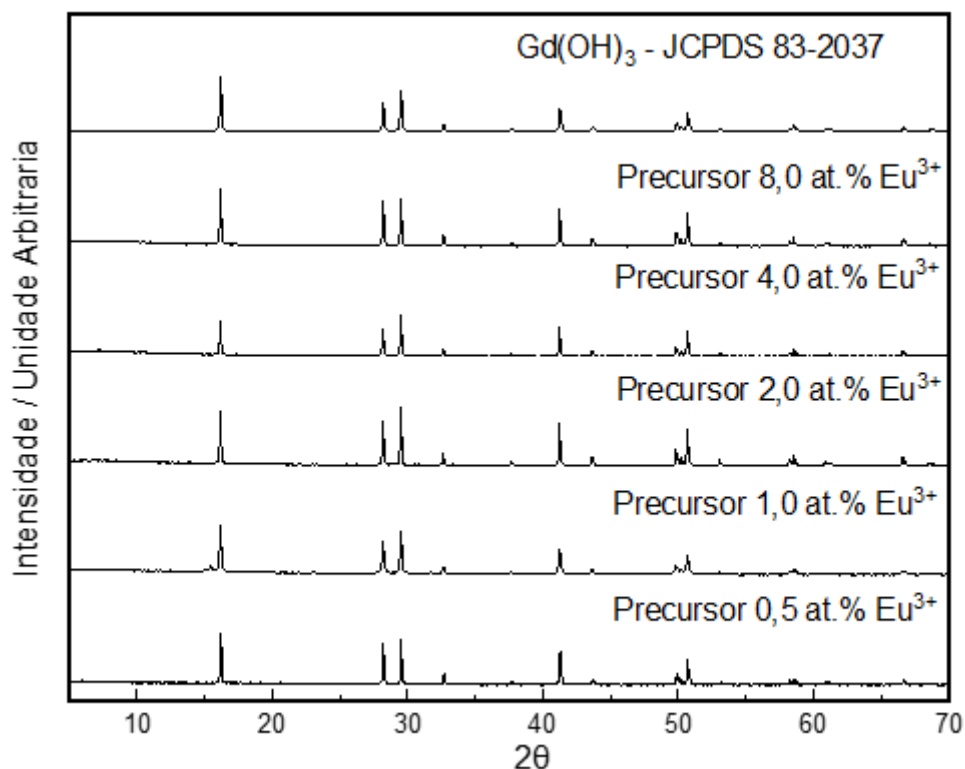
Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado nas figuras 14, 15 e 16 relacionadas a microscopia eletrônica de varredura das amostras, não houve diferenças na morfologia e na estrutura dos hidróxidos de gadolínio e de disprósio, mesmo variando a concentração do dopante a morfologia de nano bastões é mantida por conta das condições da síntese hidrotérmica, como temperatura e pH.

4.1.2 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nas figuras 17, 18 e 19 estão mostradas respectivamente as difratometrias de raios X dos hidróxidos obtidos e a comparação com o padrão de difração JCPDS 83-2037 que representa o hidróxido de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$ puro.

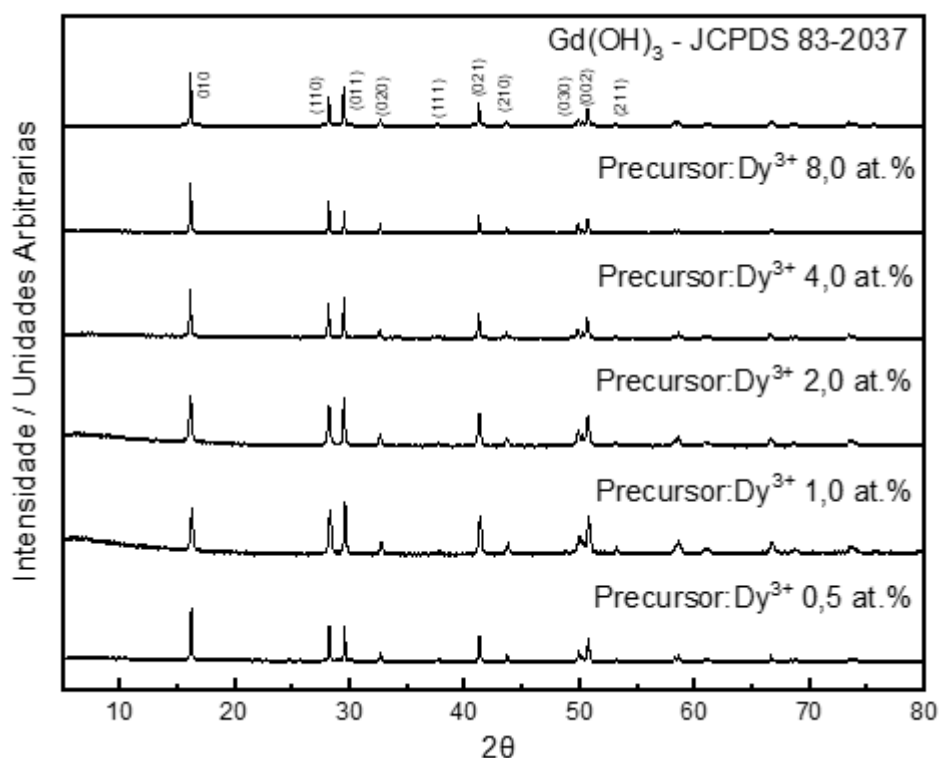
Figura 17 – Difração de raios X dos materiais precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2037).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios X evidenciam a formação de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ com aparente cristalinidade elevada para todos os compostos devido à ausência de halos difusos e presença de picos bem definidos. Essa formação se deve a proximidade de raio iônico entre o Gd^{3+} (93,8 pm) e Eu^{3+} (94,7 pm) além do método de síntese, que envolve a mistura entre os dois íons antes da precipitação. Valores dos raios iônicos retirados de Shannon, R. D. 1976 [20].

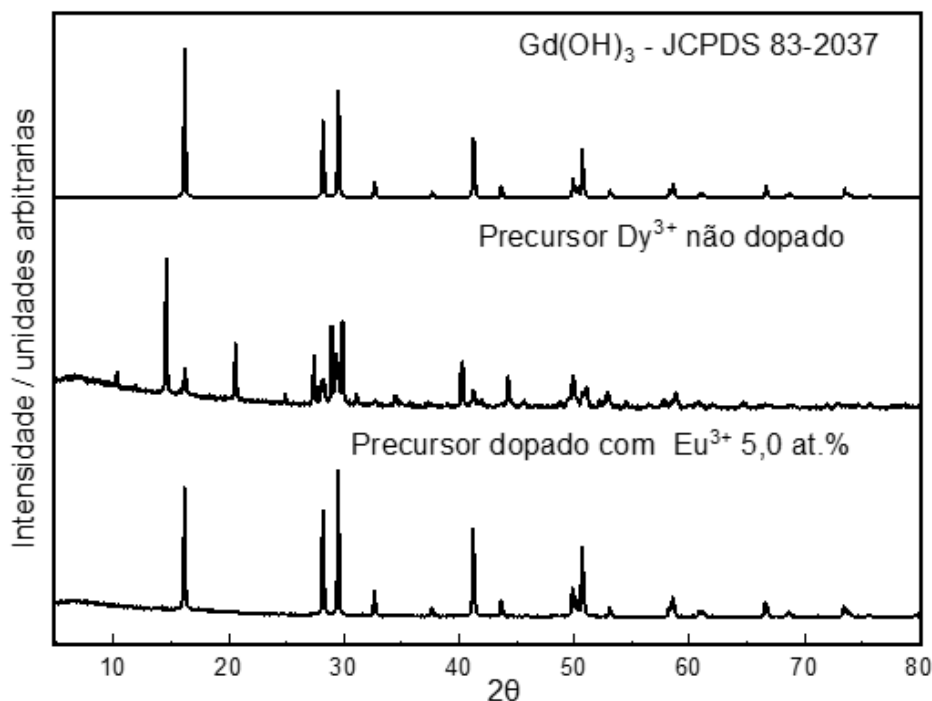
Figura 18 – Difração de raios X dos materiais precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com os padrões de difração do composto $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2037).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios X evidenciam a formação de fases de $\text{Gd}(\text{OH})_3$: $\text{Dy}(\text{X}\%)$ com aparente cristalinidade elevada. Isso demonstra que houve uma eficiente inserção dos átomos de Dy (III) na matriz de $\text{Gd}(\text{OH})_3$ e igual aos materiais anteriores essa formação se deve a proximidade de raio iônico entre o Gd^{3+} (93,8 pm) e Dy^{3+} (91,2 pm) além do método de síntese, que envolve a mistura entre os dois íons antes da precipitação. Valores dos raios iônicos retirados de Shannon, R. D. 1976 [20].

Figura 19 – Difração de raios X dos materiais precursores hidróxido de disprosio nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto $\text{Gd}(\text{OH})_3$ (JCPDS 83-2037).



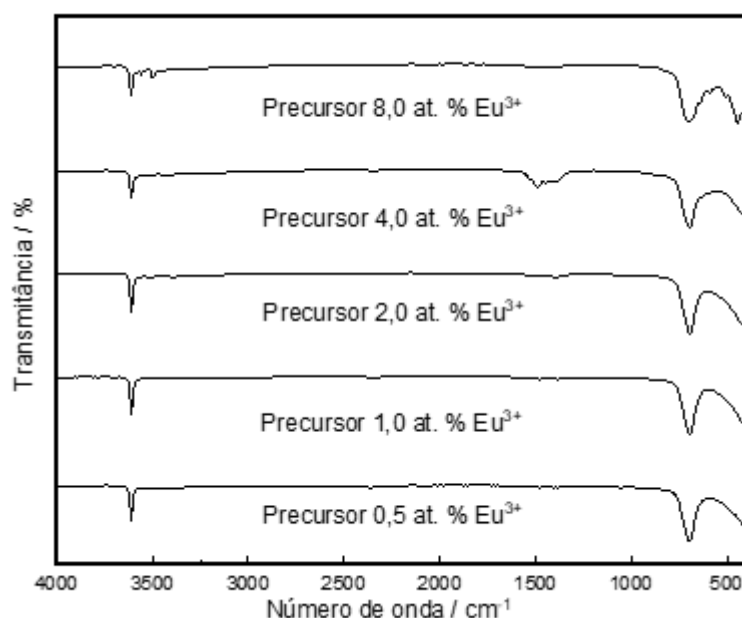
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas evidenciam a formação dos hidróxidos $\text{Dy}(\text{OH})_3$ em ambos os casos, porém o composto não dopado apresenta fases secundárias que podem ser identificadas como $\text{Dy}(\text{OH})_2\text{Cl}$ por exemplo, além de uma menor cristalinidade devido a formação de halos, enquanto o precursor dopado com 5,0 at. % de Eu^{3+} evidencia apenas a formação de hidróxido, demonstrando que a adição de európio influencia positivamente na formação dos hidróxidos sem formações fases espúrias. A semelhança do difratograma de raios X do hidróxido de disprosio $\text{Dy}(\text{OH})_3$ com o hidróxido de gadolínio $\text{Gd}(\text{OH})_3$ permite a comparação dos resultados com a base de dados do hidróxido de gadolínio JCPDS 83-2037 obtida através do software Search Match Crystallographica.

4.1.3 ANÁLISE DE FT-IR DOS PRECURSORES

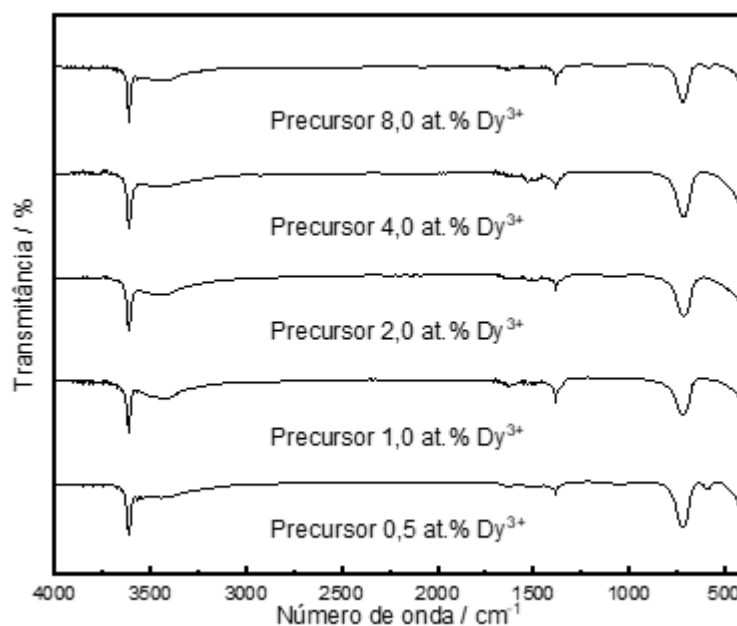
Nas figuras 20, 21 e 22 estão representados os espectros de FT-IR para todos os hidróxidos precursores.

Figura 20 – Espectros de FT-IR dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .



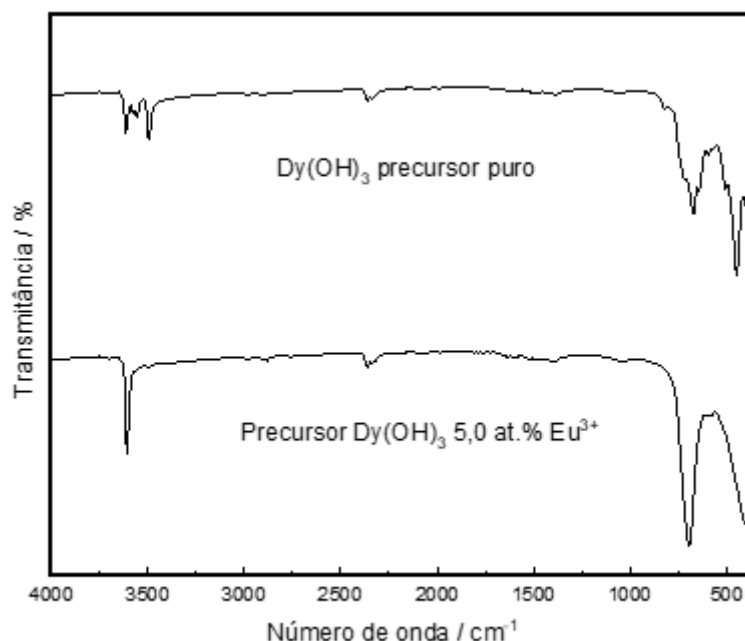
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21 – Espectros de FT-IR dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Espectros de FT-IR dos precursores Dy(OH)_3 puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os espectros de FT-IR para todos os precursores, pode-se observar bandas presentes na região entre 3750 e 3000 cm^{-1} que são referentes aos estiramentos O-H presente nos hidróxidos. É possível também ver bandas com menor largura a meia altura que estão sobrepostas à banda alargada, indicando possível presença de H_2O coordenado ao Gd^{3+} [17]. As bandas em 1400 cm^{-1} presentes nos precursores Gd(OH)_3 dopados com Eu^{3+} e Dy^{3+} indicam a presença de CO e CO_2 , provavelmente adsorvidos na superfície do material. Finalmente, as bandas abaixo de 750 cm^{-1} são referentes à ligação M-O.

4.2 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS HIDRÓXIDOS PRECURSORES COM EXCITAÇÃO NO UV-VIS

Os hidróxidos precursores, quando excitados na região do UV, apresentaram luminescência característica na região de seus íons dopantes. Por exemplo, os hidróxidos de gadolínio dopados com európio (III) apresentaram uma fraca luminescência na região do vermelho no espectro visível, característico do íon európio (III), enquanto os hidróxidos de gadolínio dopados com disprósio (III) apresentaram luminescência na região do amarelo, característico do íon disprósio (III).

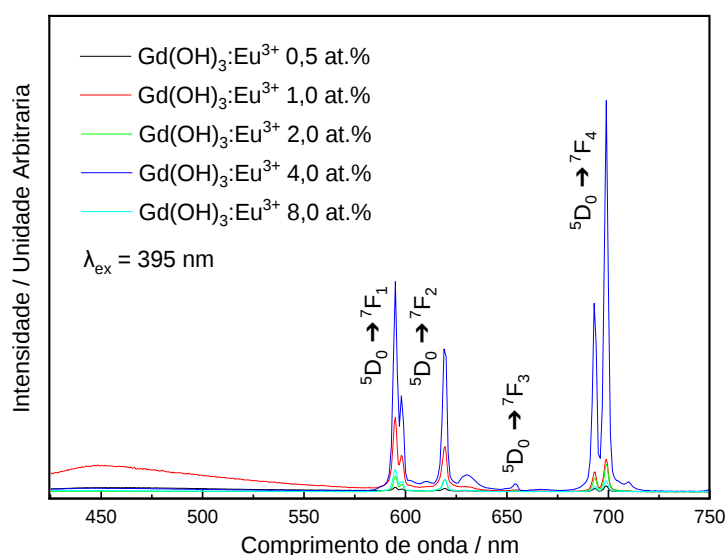
Os hidróxidos de Disprósio nominalmente puro e dopado com európio (III) não apresentaram luminescência, possivelmente pelo efeito de supressão da luminescência pela concentração de íons disprósio, que realizam transferência de energia Dy-Dy ao invés de Dy-Eu, além de perdas associadas a vibração dos osciladores O-H nos hidróxidos. Também é possível que o íon disprósio (III) não tenha transferido energia de forma efetiva para o íon európio (III), por isso a luminescência relacionada ao íon európio (III) não é observada.

Normalmente a vibração das ligações entre os átomos de O-H são supressoras de luminescência, principalmente para íons lantanídeos cujas transições radiativas são mais sensíveis à supressão por vibrações de alta energia como Eu^{3+} , Dy^{3+} e Tb^{3+} . O que pode influenciar negativamente para os resultados relacionados a intensidade de luminescência.

Os osciladores relacionados à ligação O-H podem atuar como supressores de luminescência devido ao fenômeno de relaxamento não-radiativo, que compete com os processos de emissão radiativa. Quando uma molécula contendo uma ligação O-H vibra, a energia que seria emitida como luz é dissipada como calor. Isso ocorre porque as vibrações dessas ligações transferem a energia vibracional para outras moléculas ou para o ambiente, em vez de liberarem-na na forma de fótons. Como resultado, a luminescência é suprimida, afetando a eficiência dos processos luminescentes nos materiais que contêm essas ligações [20].

4.2.1 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO

Figura 23 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 395 nm.

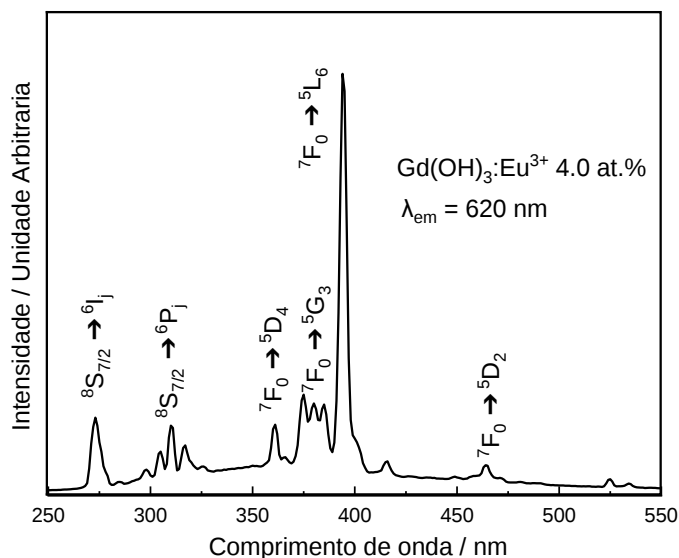


Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar através do espectro de emissão, figura 23, relacionado ao íon $\text{Eu}(\text{III})$ com excitação monitorada em 395 nm (comprimento de onda relacionado a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), onde as principais emissões são na região do laranja e vermelho. Como observa-se uma transição f-f do íon Eu^{3+} , ao aumentar a concentração de íons európio (III), deve-se observar um aumento na intensidade de luminescência desses materiais em decorrência do aumento de centros emissores, seguida da supressão da luminescência pela concentração devido ao aumento de transferências não radiativas. No entanto, através dos espectros registrados não é possível se realizar essa comparação pois foram realizadas alterações nas fendas de excitação durante a realização do experimento, para garantir melhor resolução de resultados.

A análise do espectro de emissão do Eu^{3+} sugere que o íon está inserido em um sítio de alta simetria. Isso é evidenciado pela maior intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ em relação à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, além da ausência da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, indicando um ambiente químico simétrico ao redor do íon dopante e possivelmente, centro de inversão.

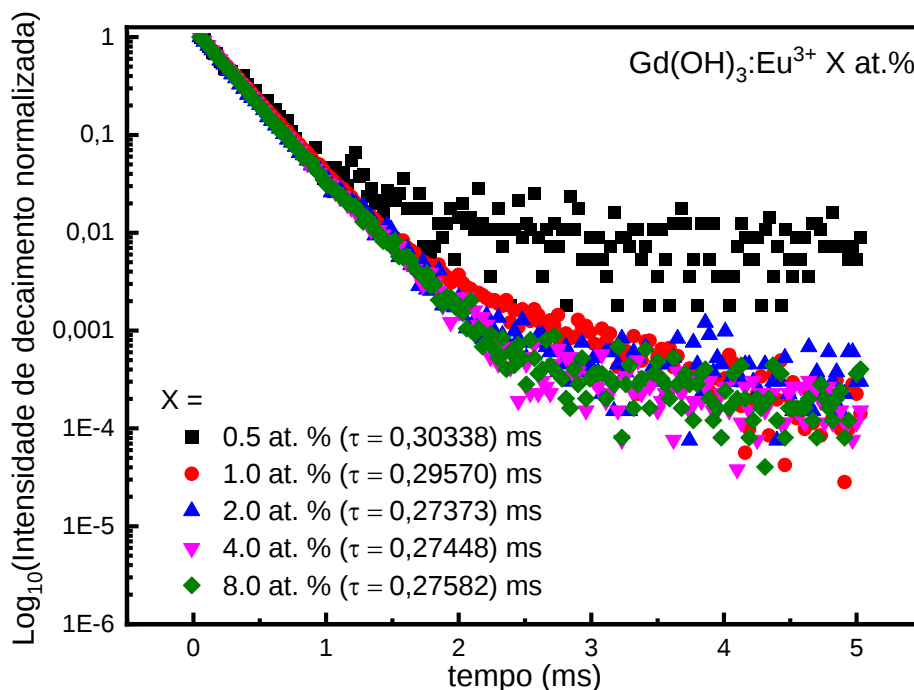
Figura 24 – Espectros de excitação do precursor $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopado com Eu^{3+} em 2,0 at.% com emissão monitorada em 620 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do espectro de excitação, figura 24, é possível observar as principais regiões onde o hidróxido absorve energia para ser excitado, onde observa-se duas regiões relacionadas a transferência de energia Gd-Eu localizadas em 273 nm referente a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_J$ e 310 nm, a transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{P}_J$, além do restante das transições relacionadas a absorção de energia do íon Eu (III).

Figura 25 – Curvas de decaimento logarítmico de luminescência, com ajuste monoexponencial, dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} com excitação monitorada em 273 nm e emissão fixada em 620 nm.

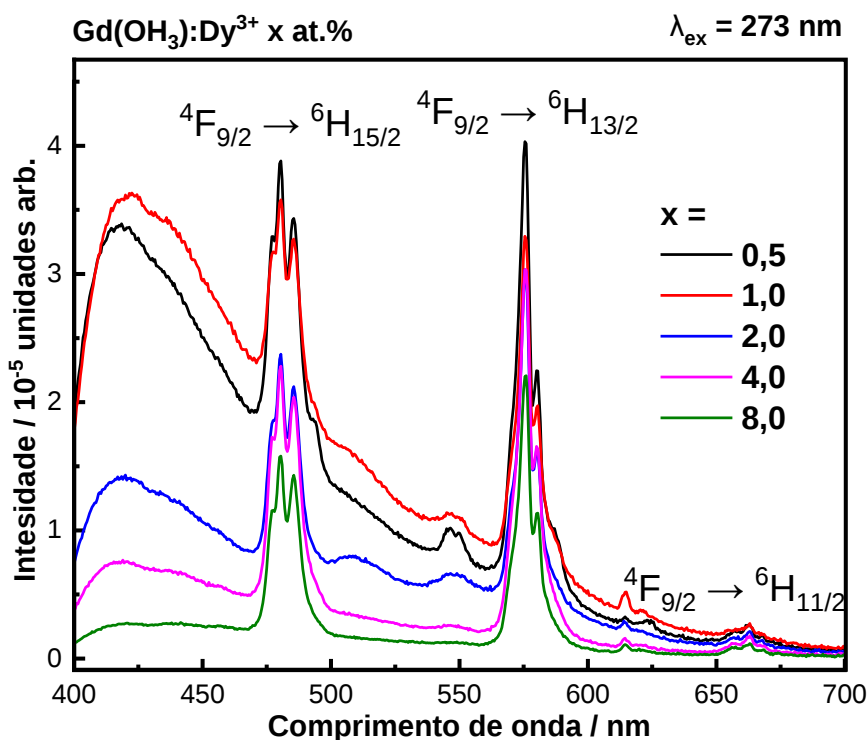


Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do ajuste monoexponencial das curvas de tempo de vida de estado excitado, representado na figura 25, pode-se observar que as amostras tiveram um tempo de decaimento próximo umas das outras, com esse tempo diminuindo em relação a concentração do íon dopante. O tempo de decaimento observado embora possa parecer rápido, é considerado lento para um cintilador, o que limita suas aplicações, sendo voltadas para cintiladores lentos, que podem ser utilizados para exames de raios X planar, por exemplo.

4.2.2 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Figura 26 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 273 nm e emissão fixada em 575 nm.

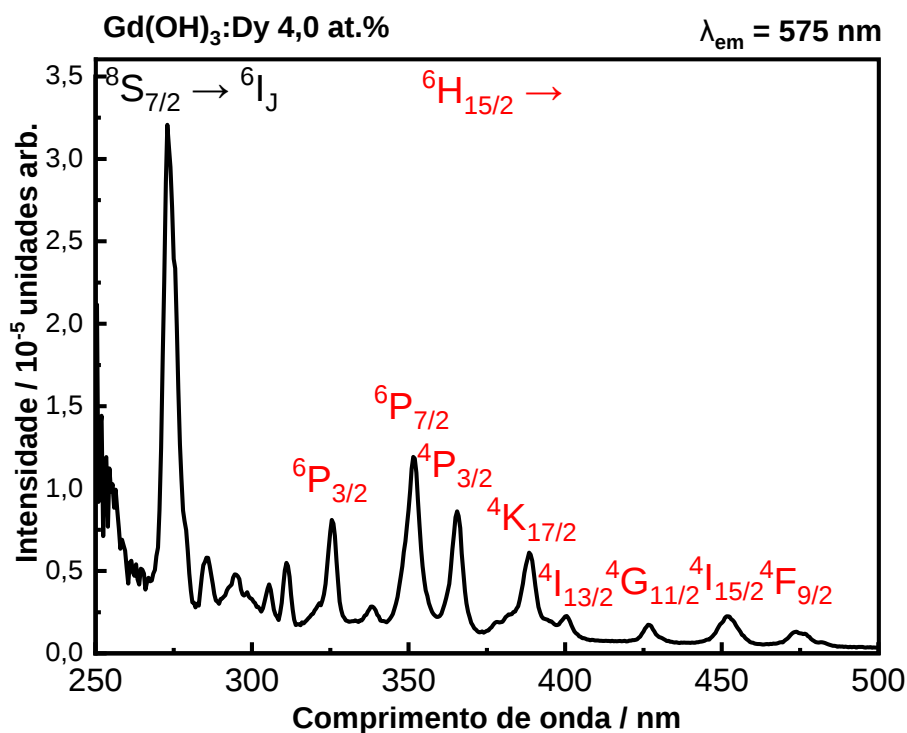


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os hidróxidos de gadolínio dopados com disprósio analisou-se o espectro de emissão, figura 26, ao excitar os materiais no comprimento de onda de 273 nm (transição $^8\text{S}_{7/2} \rightarrow ^6\text{I}_3$), no qual é possível observar a transferência de energia Gd-Dy.

É esperado que a intensidade de emissão aumente até um máximo, seguido da diminuição com a concentração do íon dopante Dy^{3+} , isso ocorre por conta de um fenômeno conhecido como *luminescence quenching* que seria a supressão da luminescência pela concentração. Como pode-se observar no gráfico dos espectros de emissão, a intensidade de emissão para as amostras dopadas com 0,5 e 1,0 % de Dy^{3+} é maior que a do restante dos materiais, isso é devido a essa supressão de luminescência pela concentração.

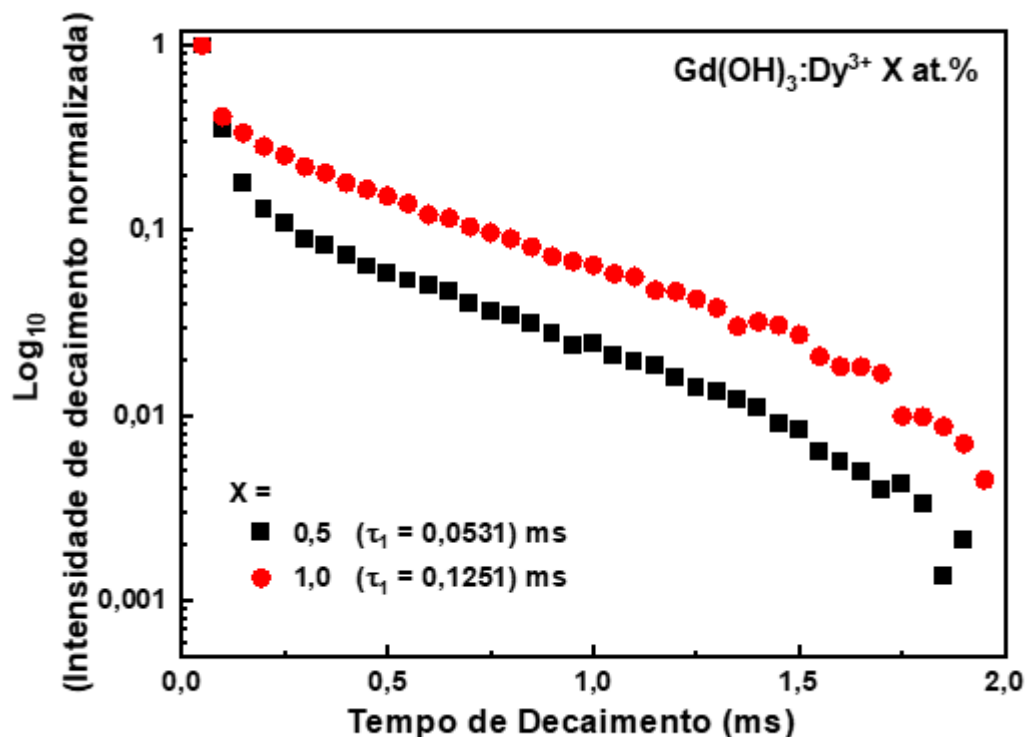
Figura 27 – Espectros de excitação do precursor $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopado com Dy^{3+} em 4,0 at.% com emissão monitorada em 575 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do espectro de excitação, representado na figura 27, podem ser observados os principais comprimentos de onda onde as amostras são capazes de ser excitadas, onde é observado uma região de maior intensidade relacionada a transferência eletrônica do íon Gd^{3+} próximo de 273 nm.

Figura 28 – Curvas de decaimento de luminescência com ajuste monoexponencial dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} nas concentrações de 0,5 e 1,0 at. % com excitação monitorada em 275 nm e emissão fixada em 575 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para hidróxidos dopados com disprósio com concentrações de 0,5% e 1,0%, foi realizado um ajuste monoexponencial para as curvas de tempo de vida do estado excitado, figura 28, onde os valores de tempo de vida relacionados à transferência de energia do gadolínio para o disprósio foram de 0,0531 ms para o hidróxido dopado com 0,5% e 0,1251 ms para o hidróxido dopado com 1,0%. Este tempo de vida, embora seja menor que o das amostras anteriores, ainda é considerado longo para cintiladores, no entanto, isso não impede que os materiais sejam usados para inúmeras aplicações, como em cintiladores usados para exames de raios X planares.

Para os hidróxidos e óxicletores com concentrações superiores a 1,0%, é necessário realizar um ajuste não exponencial dentro da estrutura do modelo Inokuti-Hirayama [27].

De acordo com este modelo, a intensidade do decaimento de luminescência é dada pela equação (2).

$$I(t) = \left\{ -\frac{t}{\tau_0} - Q \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/S} \right\} \quad (2)$$

Onde τ_0 é o tempo de decaimento do doador e t é o tempo após a excitação. O parâmetro S , varia de acordo com a interação, onde é igual a 6 para interações dipolo-dipolo, 8 para dipolo-quadrupolo e 10 para quadrupolo-quadrupolo. Finalmente, Q é o parâmetro de transferência de energia que pode ser obtido a partir da equação (3).

$$Q = \left\{ \frac{4\pi}{3} \Gamma \left(1 - \frac{3}{S} \right) N_c R^3 \right\} \quad (3)$$

Onde R é a distância crítica, Γ é uma função cujo valor é 1,77 para S igual a 6 (interações dipolo-dipolo) e N_c é a concentração crítica do dopante.

Portanto para obter o tempo de decaimento do estado excitado para concentrações superiores a 1,0%, é necessário determinar o tempo de vida do doador inicialmente e realizar o ajuste pelo método de Inokuti-Hirayama.

4.2.3 HIDROXIDOS DE DISPRÓSIO NOMINALMENTE PURO E DOPADO COM EURÓPIO

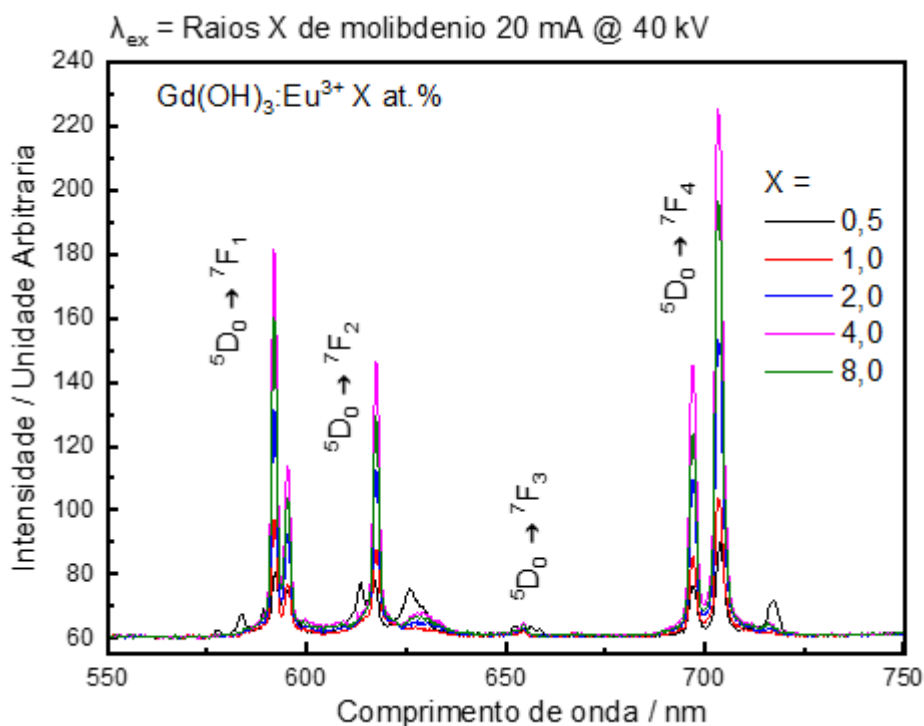
Os hidróxidos de disprósio nominalmente puro e dopados com európio não apresentaram luminescência, possivelmente por supressão da luminescência pela concentração elevada de disprósio na matriz, além da provável não transferência de energia de íons Dy-Eu. Dessa forma, os materiais, mesmo sendo devidamente sintetizados e caracterizados, não apresentaram luminescência o que não permite que eles sejam utilizados como cintiladores. Porém por possuírem possíveis propriedades magnéticas, outras análises podem ser feitas futuramente para aplicações diferentes.

4.3 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS HIDRÓXIDOS PRECURSORES COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL)

Para as análises de luminescência com excitação por raios X (XEOL) os hidróxidos precursores foram submetidos à radiação de raios X de molibdênio de baixa energia. A luminescência produzida pelas amostras foi coletada através de uma fibra óptica e analisada por uma CCD (dispositivo de carga acoplada).

4.3.1 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO

Figura 29 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV.

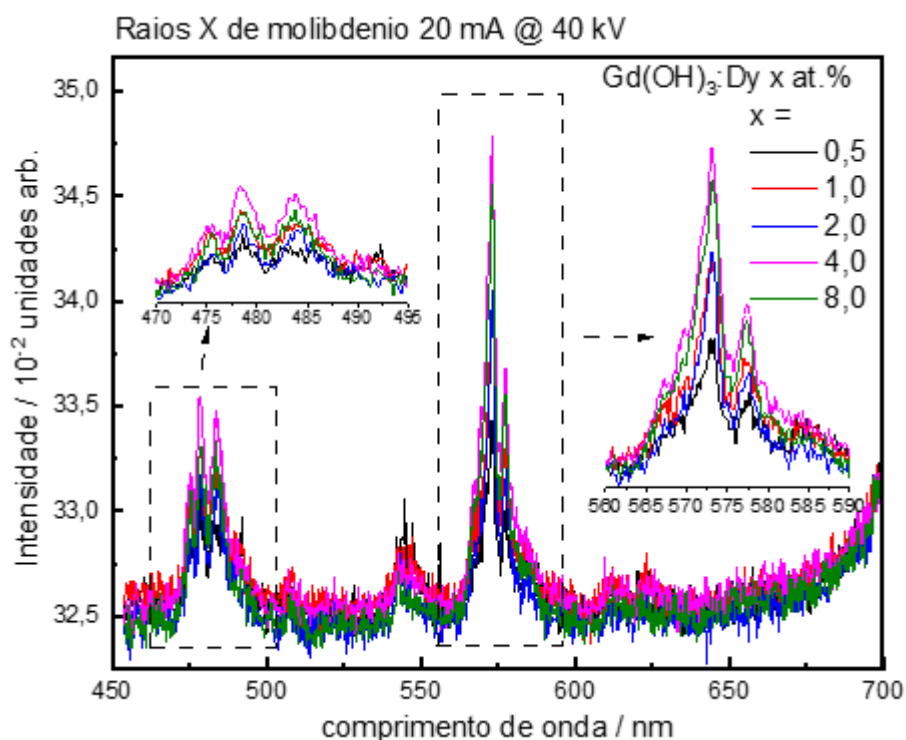


Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das análises de luminescência óptica excitada por raios X (XEOL), representado na figura 29, pode-se observar que todos os hidróxidos de gadolínio dopados com európio, embora com baixa intensidade por conta da supressão de luminescência atribuída a vibração dos osciladores O-H, apresentaram luminescência ao serem excitados por raios X de molibdênio. Por conta disso, mesmo esses materiais sendo precursores, podem ser utilizados como detectores cintiladores de raios X em cintiladores lentos, como os utilizados em exames de raios X planares.

4.3.2 HIDROXIDOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Figura 30 – Espectros de emissão dos precursores $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar que assim como as amostras anteriores os hidróxidos de gadolínio dopados com disprósio também apresentaram luminescência quando excitados por raios X de molibdênio, representado na figura 30, dessa forma, assim como as amostras anteriores, esses hidróxidos precursores poderiam ser utilizados como cintiladores de raios X, de maneira qualitativa por conta da baixa intensidade de luminescência.

Por conta da fraca intensidade de luminescência para ambas as amostras $\text{Gd}(\text{OH})_3$ dopado com Eu^{3+} e Dy^{3+} , não foi possível se observar as diferenças de intensidade, assim, não sendo possível observar a influência da concentração do dopante em relação a matriz para a luminescência das amostras.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXICLORETOS

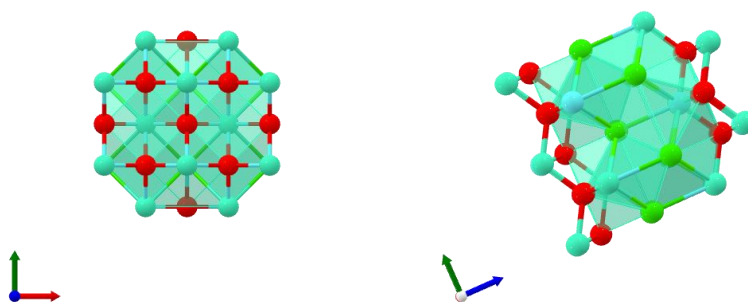
Deu-se prioridade de análises para os óxicloreto de gadolínio dopados com disprósio, por se tratar de materiais novos em que ainda não haviam sido estudadas suas propriedades luminescentes. Dessa forma algumas análises como a microscopia eletrônica de varredura não foram realizadas, para os óxicloreto de gadolínio dopados com európio e óxicloreto de disprósio.

Isso se deve ao fato dos óxicloreto de disprósio DyOCl não terem apresentado resultados de luminescência e os óxicloreto de gadolínio dopados com európio GdOCl:Eu³⁺ já terem sido realizados por RODRIGUES, 2020 [17].

4.4.1 ESTRUTURA E MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE ÓXICLORETOS

Os materiais apresentam uma estrutura cristalina tetragonal com grupo espacial P4/nmm, com tamanhos variados de 200 nm até 1 µm. A estrutura cristalográfica dos óxicloreto de gadolínio está representada abaixo, na figura 31.

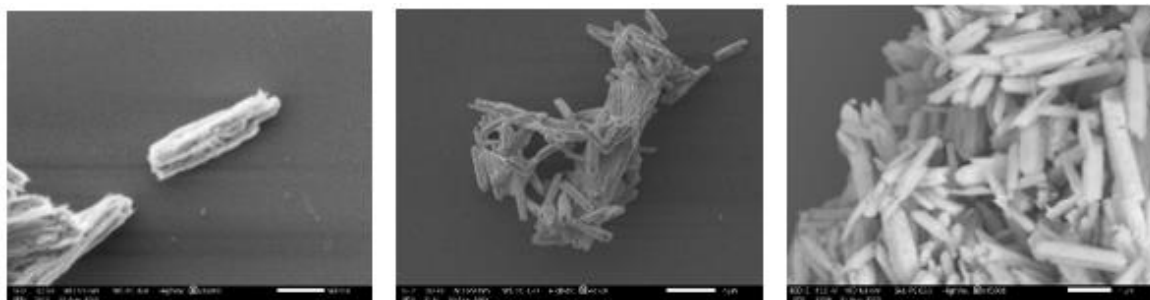
Figura 31 – Estrutura cristalográfica do óxicloreto de gadolínio GdOCl onde os átomos em azul são respectivos ao metal Gd (III), os átomos em vermelho, ao oxigênio e os átomos em verde aos íons cloreto.



Fonte: THE MATERIALS PROJECT. Representação estrutural do óxicloreto de gadolínio GdOCl. Disponível em: <https://materialsproject.org>. Acesso em: 12 nov. 2024.

A morfologia se manteve como nano bastões, como se pode observar na figura 32, embora diferente em relação aos hidróxidos lamelares precursores, por conta das condições de tratamento térmico a 900°C por 4 horas.

Figura 32 – Microscopias eletrônicas de varredura do óxido de gadolínio dopado com 2,0 % de disprósio (III).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A morfologia predominante de nano bastões é interessante por conta de suas diferentes propriedades ópticas. Manter essa morfologia que vem através da síntese dos materiais precursores é importante, por isso é necessário se controlar a temperatura de decomposição térmica durante a síntese, com uma rampa de aquecimento lenta, para evitar uma possível mudança de morfologia [17].

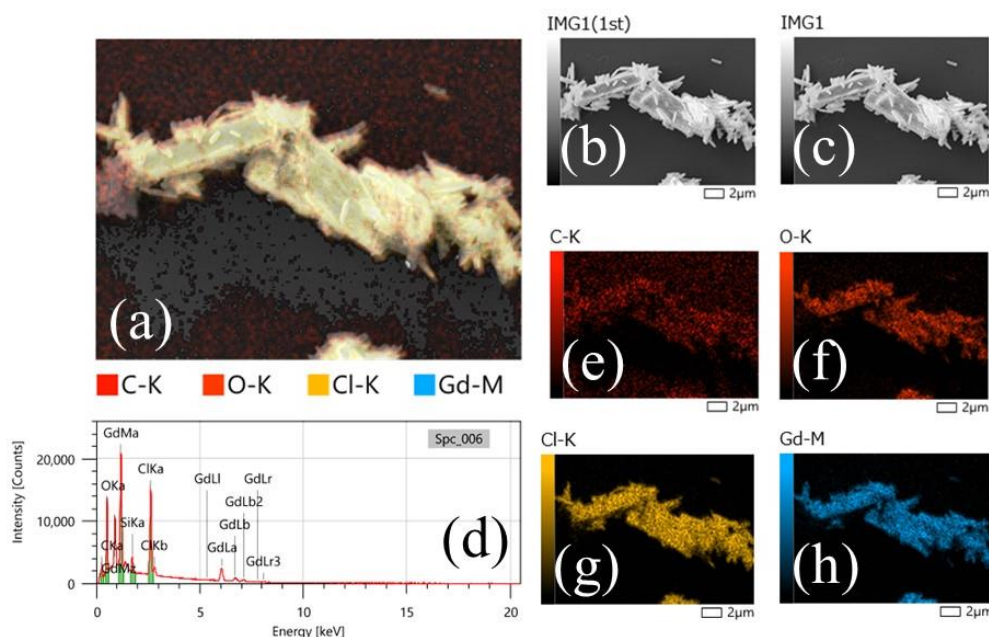
Os cristais mantiveram o tamanho nanométrico que varia de 200 nm até 1 µm.

4.4.2 ESPECTROSCOPIA ELEMENTAR DE MICROANÁLISE POR DISPERSÃO DE ENERGIA (EDS)

A figura 33, abaixo, e a tabela 3, representam a análise de espectroscopia elementar por dispersão de raios X onde podemos observar uma análise elementar qualitativa para as amostras de GdOCl dopados com disprósio (III).

Figura 33 – Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da amostra GdOCl: Dy³⁺ 1,0 at.%. (a) EDS com elementos identificados sobrepostos na imagem. (b) (c) Imagens da região onde a análise foi realizada, com partículas de até 2 µm. (d) Espectro de energia relacionado a cada elemento identificado. (f) Regiões onde o elemento químico oxigênio foi

identificado. (g) Regiões onde o elemento químico cloro foi identificado. (h) Regiões onde o elemento químico gadolínio foi identificado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A posição dos picos no espectro representa o elemento identificado e a intensidade do sinal corresponde a concentração desse elemento na amostra, é importante destacar que a análise de Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é qualitativa, dessa forma alguns elementos como o Dy^{3+} que estão presentes em concentrações muito baixas não são observados.

Pode se identificar o gadolínio, cloro e oxigênio que estão em maior concentração na amostra, porém o disprosio não aparece na análise elementar por estar em menor concentração em relação ao gadolínio. A presença do disprosio pode ser confirmada pela espectroscopia de fotoluminescência onde vemos as principais transições características do elemento, uma vez que o limite de detecção da espectroscopia elementar de microanálise não consegue detectar baixas concentrações de um determinado elemento, o limite de detecção do equipamento é de 2,0 %.

O elemento químico carbono observado é devido ao recobrimento das amostras com fita de carbono para se realizar as imagens de microscopia sem um carregamento de elétrons, o que faria com que as imagens obtidas ficassem com

baixa resolução, porém como foi observado adiante nos espectros de FT-IR, também pode haver a presença de carbonados adsorvidos na superfície do material, o que explicaria essas regiões onde o elemento carbono foi observado.

O elemento química Si observado na tabela 3, é referente ao suporte de silício onde as amostras foram colocadas, para evitar carregamento e obter melhor resolução nas imagens.

Tabela 3 – Resultados qualitativos de porcentagem em massa e valores atômicos de cada elemento identificado através de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) da amostra GdOCl:Dy³⁺ 1,0 at.%.

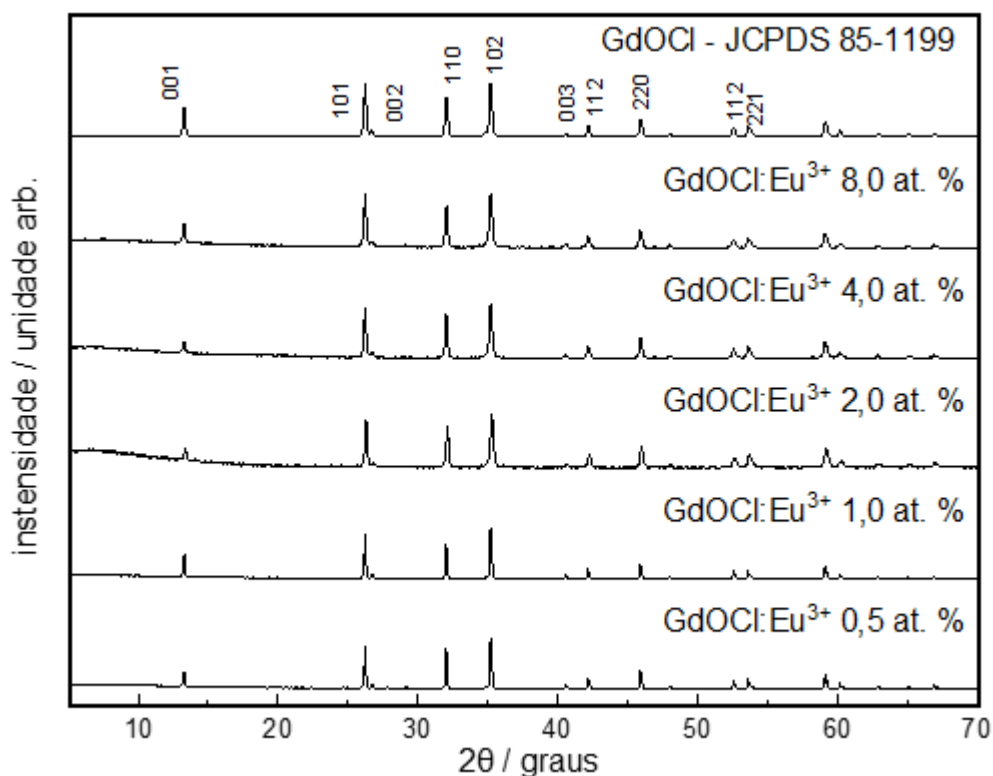
Elemento	Linha	Massa%	Atom%
C	K	1.46±0.01	8.76±0.07
O	K	5.94±0.03	26.85±0.14
Si	K	1.34±0.02	3.44±0.05
Cl	K	12.03±0.06	24.53±0.11
Gd	M	79.23±0.24	36.42±0.11
Total		100.00	100.00

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.3 ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Nas figuras 34, 35 e 36 estão mostradas respectivamente as difratometrias de raios X dos óxicleto obtidos e a comparação com o padrão de difração GdOCl (JCPDS 85-1199) que representa o óxicleto de gadolínio puro.

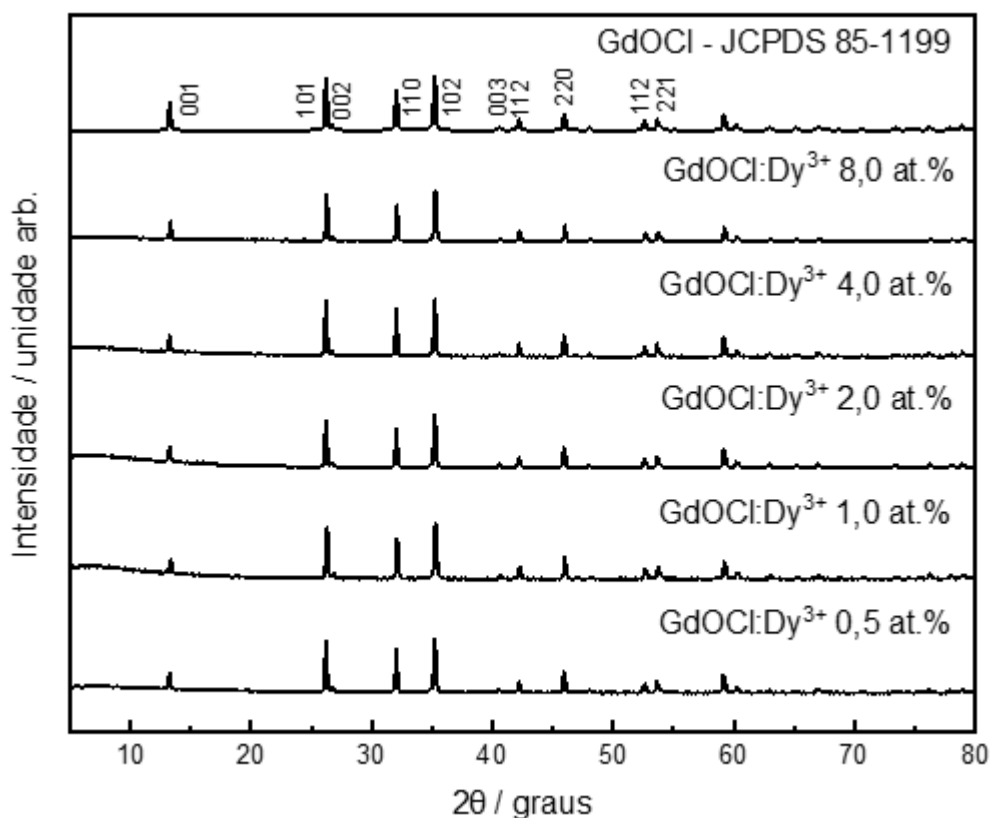
Figura 34 – Difração de raios X dos óxicletores de fórmula GdOCl dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto GdOCl (JCPDS 85-1199).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios X evidenciam a formação de GdOCl com aparente cristalinidade elevada para todos os compostos. Essa formação se deve a proximidade de raio iônico entre o Gd^{3+} e Eu^{3+} , como já observado nos resultados dos hidróxidos precursores, além do método de síntese, que envolve a mistura entre os dois íons antes da precipitação.

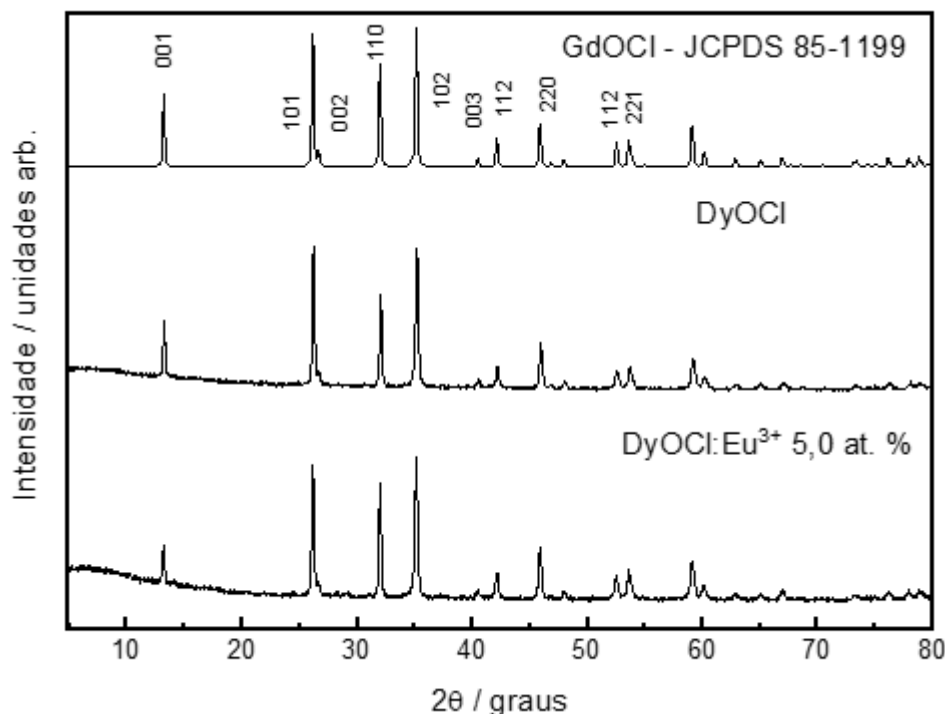
Figura 35 – Difração de raios X dos óxido-hidróxidos de fórmula GdOCl dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% juntamente com os padrões de difração do composto GdOCl (JCPDS 85-1199).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas de raios X evidenciam a formação de GdOCl para todos os compostos. Essa formação também se deve a proximidade de raio iônico entre o Gd^{3+} e Dy^{3+} assim como observado nos resultados dos hidróxidos precursores.

Figura 36 – Difração de raios X do óxicleto de disprósio, DyOCl, nominalmente puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% juntamente com o padrão de difração do composto GdOCl (JCPDS 85-1199).



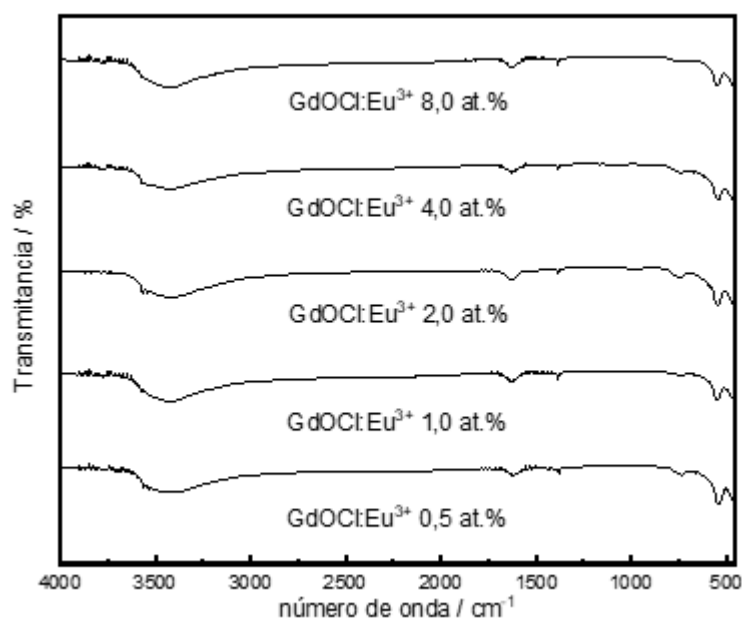
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os difratogramas evidenciam a formação dos óxicletos DyOCl em ambos os casos, mostrando que mesmo com a formação de fases espúrias no $\text{Dy}(\text{OH})_3$ nominalmente puro, a decomposição térmica foi bem-sucedida, havendo apenas formação do composto DyOCl. A comparação com o padrão JCPDS 85-1199 referente ao composto GdOCl é justificada pela grande semelhança entre os resultados de difratometria de raios X de ambos os compostos. Os dados também foram comparados com os resultados obtidos por Chong, S. 2022 [4].

4.4.4 ANÁLISE DE FT-IR DOS ÓXICLORETOS

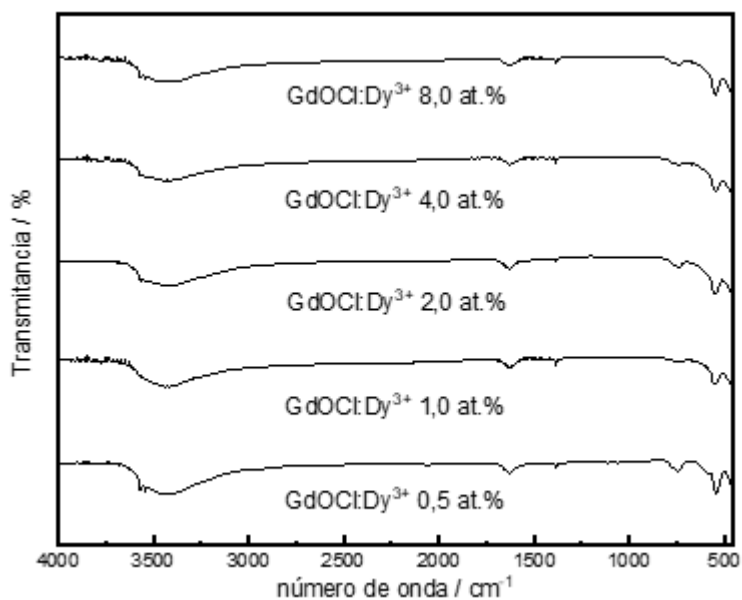
Nas figuras 37, 38 e 39 estão representados os espectros de FT-IR para todos os óxicletos obtidos.

Figura 37 – Espectros de FT-IR dos óxicletores de fórmula GdOCl , dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .



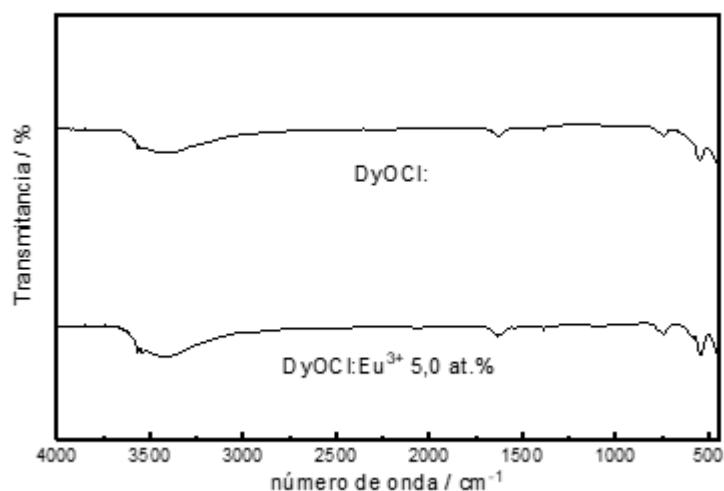
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 – Espectros de FT-IR dos óxicletores de fórmula GdOCl , dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0, 4,0 e 8,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 39 – Espectros de FT-IR dos óxicletores de fórmula DyOCl, puro e dopado com Eu^{3+} em 5,0 at.% na região de 4000-400 cm^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando os espectros de FT-IR para todos os óxicletores obtidos, podemos observar que as bandas presentes nas regiões de 3650 – 3000 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} são devidas à água adsorvida no KBr usado para análise FT-IR. A banda em 1400 cm^{-1} está associada à presença de CO_2 que possivelmente, pode ter se formado na superfície dos materiais.

As bandas observadas abaixo de 750 cm^{-1} estão todas relacionadas a ligações metal-oxigênio (MO).

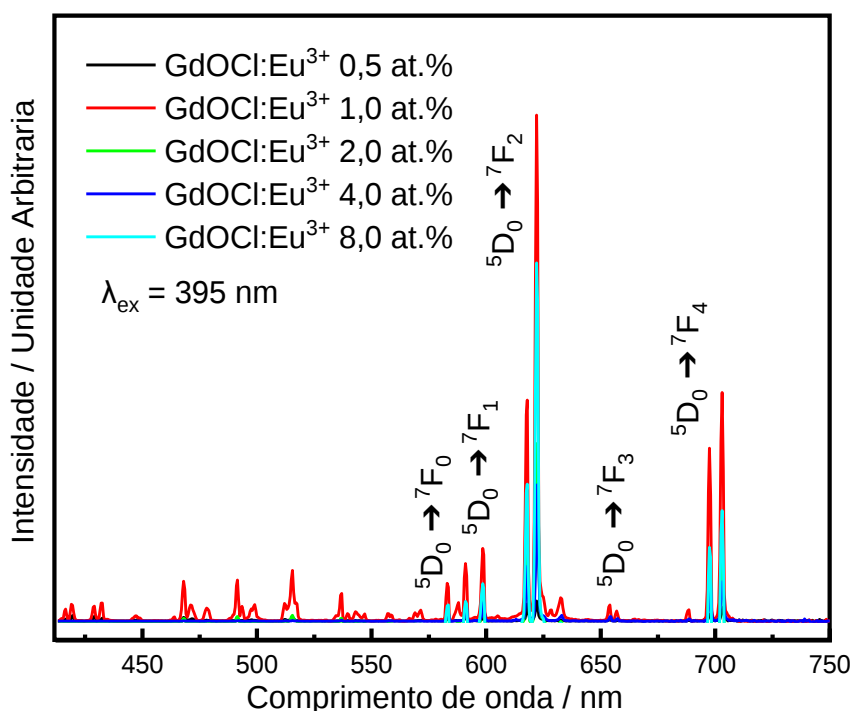
4.5 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS ÓXICLETORES COM EXCITAÇÃO NO UV-VIS

Os óxicletores apresentaram luminescência característica associada a transições eletrônicas localizadas nos dopantes, por exemplo, os óxicletores de gadolínio dopados com európio apresentaram uma intensa luminescência na região do vermelho no espectro visível, característico das transições eletrônicas 4f-4f do íon európio (III), enquanto os óxicletores de gadolínio dopados com disprósio apresentaram luminescência na região do amarelo, característico das transições eletrônicas 4f-4f do íon disprósio (III).

Os óxicletores de disprósio nominalmente puro e dopado com európio não apresentaram luminescência, assim como os hidróxidos precursores.

4.5.1 ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO

Figura 40 – Espectros de emissão dos óxicletores de fórmula GdOCl, dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 395 nm.



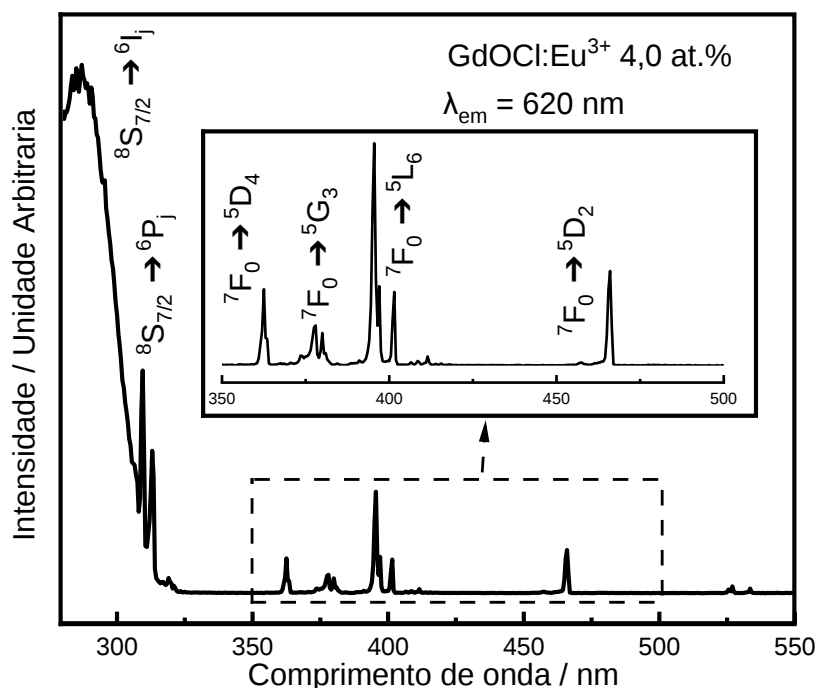
Fonte: Elaborado pelo autor.

Semelhante aos resultados obtidos pelos hidróxidos precursores, pode-se observar através do espectro de emissão, representado na figura 40, relacionado ao íon Eu^{3+} com excitação monitorada em 395 nm (comprimento de onda relacionado a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), que houveram emissões, principalmente na região do laranja e vermelho de 600 a 700 nm.

Como se observa uma transição 4f-4f do Eu^{3+} , ao se aumentar a concentração de íons Eu^{3+} dopantes, deve ser observado um aumento na intensidade de luminescência desses materiais. No entanto assim como nos precursores, não é

possível se realizar essa comparação pois foram realizadas alterações nas fendas de excitação durante a realização do experimento, para garantir melhor resolução de resultados.

Figura 41 – Espectros de excitação do óxido de fórmula GdOCl, dopado com Eu^{3+} em 4,0 at.% com emissão monitorada em 620 nm.



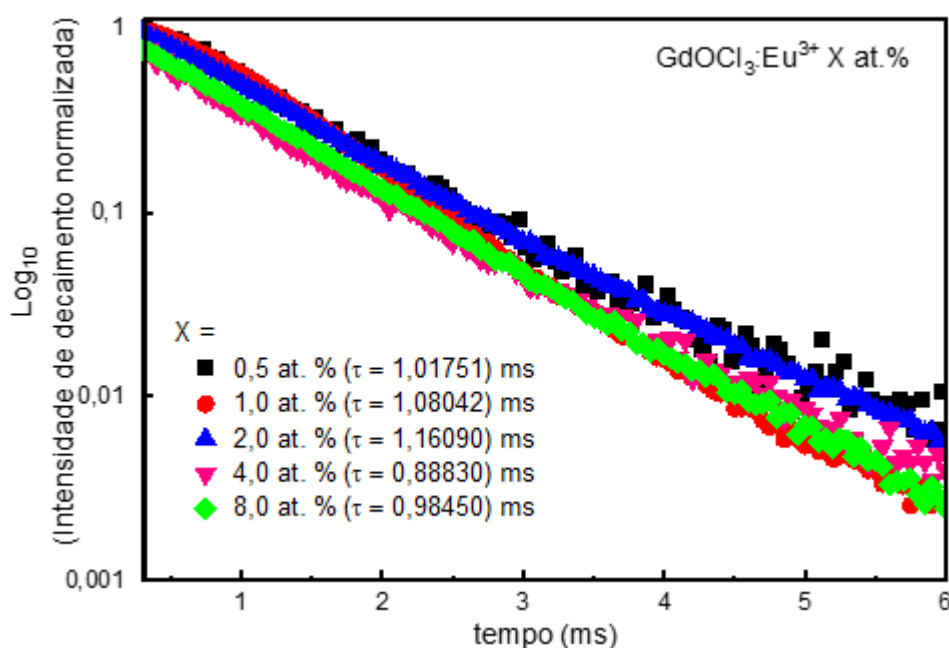
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do espectro de excitação apresentado na Figura 41, é possível identificar as principais regiões onde o óxido absorve energia para ser excitado. Observam-se duas regiões específicas relacionadas à transferência de energia de Gd-Eu, correspondendo às transições $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ e $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$, que obtiveram maior intensidade.

Diferente dos hidróxidos precursores, nos óxidos pode se observar, sobrepostas as transições do Gd^{3+} , excitações da matriz associadas a transição da banda de valência para a banda de condução (BV-BC). Além de possível transferência de carga Eu-O observado em 250 nm. Isso é um indicativo de que a matriz é capaz

de transferir energia eficientemente para o centro luminescente do dopante, o que pode influenciar de maneira positiva na intensidade da luminescência para os resultados de XEOL das amostras.

Figura 42 – Curvas de decaimento de luminescência com ajuste monoexponencial dos óxicletores de fórmula GdOCl_3 dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.%, com excitação monitorada em 273 nm e emissão fixada em 620 nm.



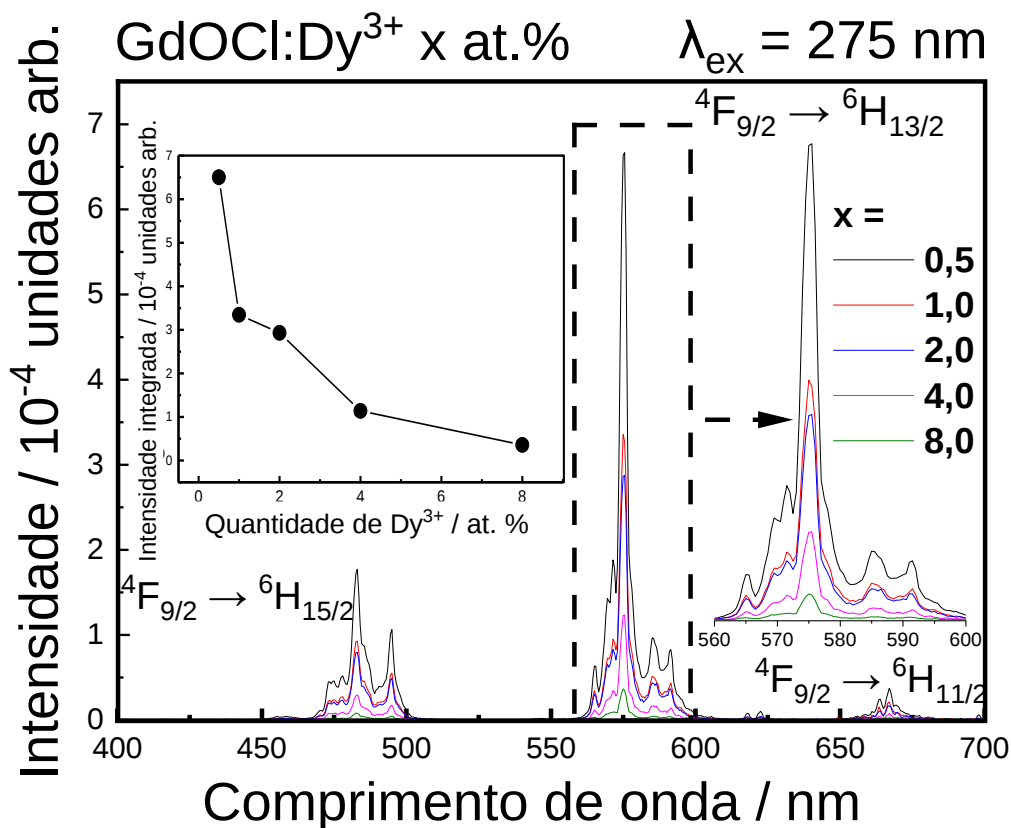
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos espectros de tempo de vida de estado excitado, figura 42, podemos observar que as amostras tiveram um tempo de decaimento próximo umas das outras, com esse tempo diminuindo em relação a concentração do íon dopante.

Diferente dos hidróxidos precursores o tempo de decaimento dos óxicletores é levemente maior, sendo quase o dobro do tempo em milissegundos, isso é devido à ausência da supressão causada pelos osciladores O-H presentes no hidróxido. A ausência dessa supressão permite que o óxicleto apresente um aumento significativo na intensidade de luminescência e um maior tempo de vida de estado excitado.

4.5.2 ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Figura 43 – Espectros de emissão dos óxicloreto de fórmula GdOCl, dopados com Dy³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação em 275 nm.



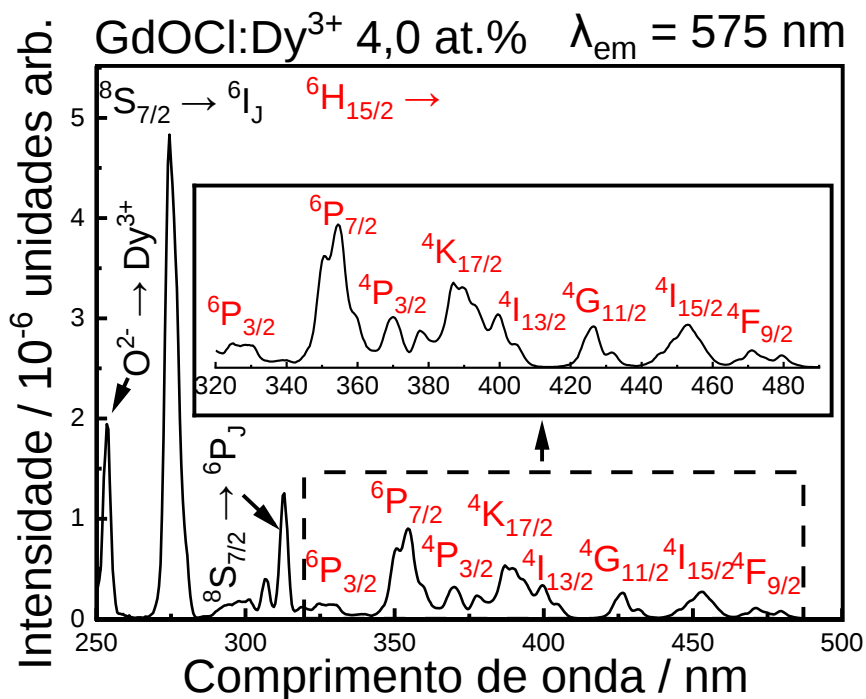
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os óxicloreto de gadolínio dopados com disprósio, assim como nos precursores, é observado na figura 43, o espectro de emissão com relação a transferência de energia Gd-Dy monitorada ao excitar os materiais no comprimento de onda de 275 nm (transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ relacionada ao íon Gd³⁺).

O experimento foi realizado com condições mais próximas possíveis entre as amostras, como a utilização de fendas de excitação iguais e compactação das amostras no porta amostras de maneira mais próxima o possível. Dessa forma é possível se observar as diferenças de intensidade de luminescência entre as amostras, onde a luminescência mais intensa pode ser observada no gráfico de intensidade integrada, como sendo a amostra dopada com 0,5 % em porcentagem atômica de Dy³⁺ seguido da supressão dessa luminescência ao aumentar a concentração do dopante.

Os dados relacionados a intensidade de luminescência podem ser conferidos posteriormente através da realização de experimentos de rendimento quântico para essas amostras, que relaciona intensidade de emissão com a de absorção.

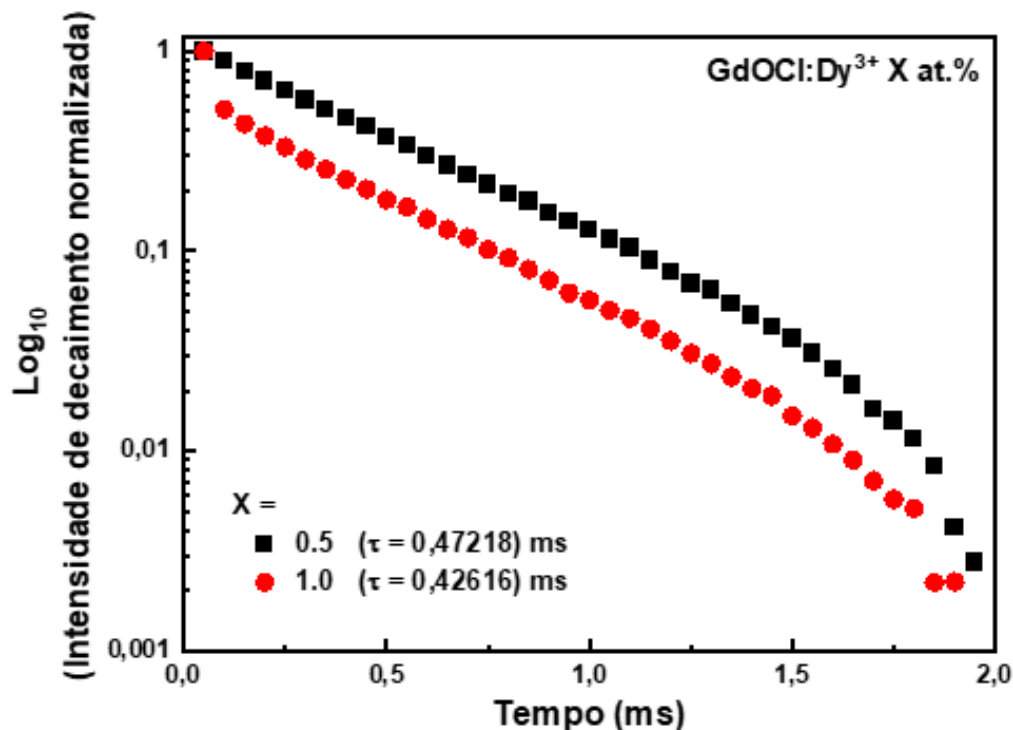
Figura 44 – Espectros de excitação do óxido de fórmula GdOCl, dopado com Dy³⁺ em 4,0 at.% com emissão monitorada em 575 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através dos espectros de excitação, figura 44, observa-se os principais comprimentos de onda onde as amostras podem ser excitadas, onde é possível ver uma região de maior intensidade relacionada a transferência de energia entre os íons Gd-Dy (transição $8S_{7/2} \rightarrow 6I_J$ relacionada ao íon Gd³⁺) em 275 nm e uma região próxima a 250 nm relacionada a transferência de energia do íon oxigênio para o disprósio $O^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$.

Figura 45 – Curvas de decaimento de luminescência com ajuste monoexponencial dos óxicletores de fórmula GdOCl:Dy^{3+} nas concentrações de 0,5 e 1,0 at. % com excitação monitorada em 275 nm e emissão fixada em 575 nm.



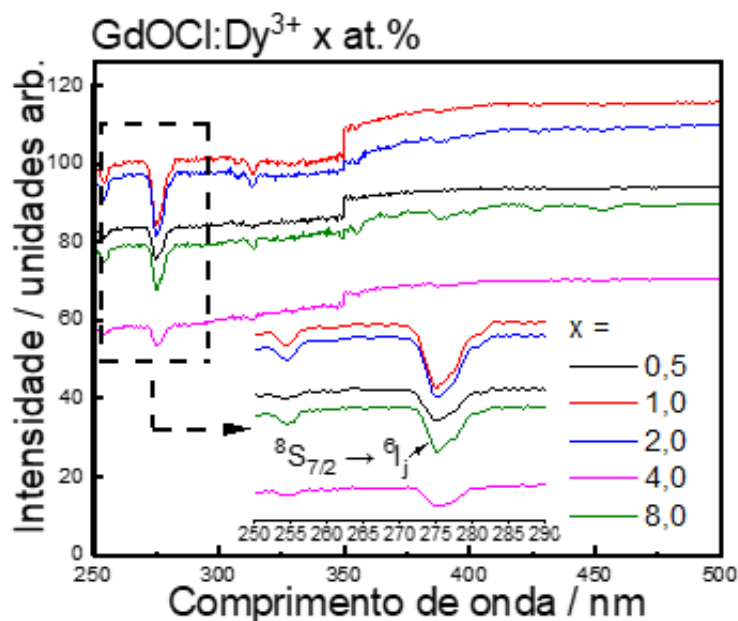
Fonte: Elaborado pelo autor.

É observado na figura 45 o gráfico logarítmico para as curvas de tempo de vida de estado excitado, para os óxicletores dopados com disprosio com concentrações de 0,5% e 1,0%, foi realizado um ajuste monoexponencial para as curvas de tempo de vida, onde os valores de tempo de vida relacionados à transferência de energia do gadolínio para o disprosio foram de 0,472 ms para a amostra dopada com 0,5% de Dy^{3+} e de 0,426 ms para a amostra dopada com 1,0% de Dy^{3+} .

Para os óxicletores com concentrações superiores a 1,0%, é necessário realizar um ajuste não exponencial dentro da estrutura do modelo Inokuti-Hirayama [27] assim como demonstrado nos resultados dos precursores de Gd(OH)_3 dopado com Dy^{3+} .

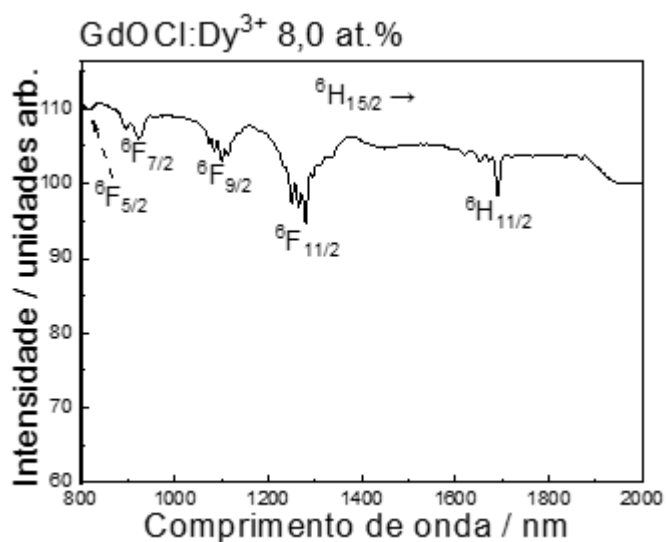
4.6 ANÁLISE VIA ESPECTROSCOPIA POR REFLECTÂNCIA DIFUSA PARA AS AMOSTRAS DE ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Figura 46 – Espectros de reflectância difusa para as amostras de GdOCl:Dy^{3+} com concentração de disprósio em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% na região do UV-Vis de 250 a 500 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Espectros de reflectância difusa para a amostra de GdOCl:Dy^{3+} com concentração de disprósio em 8,0 at.% na região do Infravermelho de 800 a 2000 nm.



Fonte: Elaborado pelo autor.

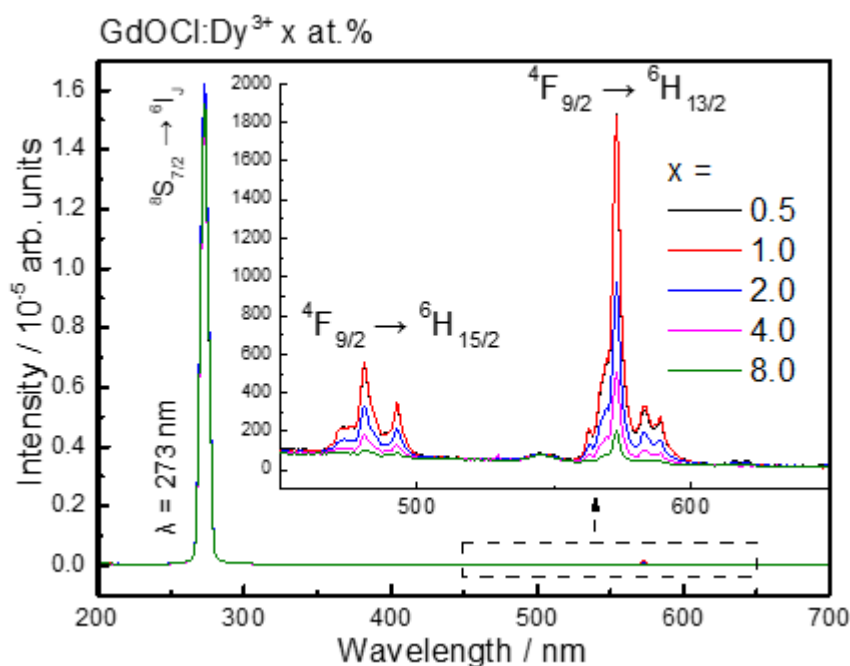
Os espectros de reflectância difusa, figura 46 e 47, mostram que todas as amostras exibiram perfis de absorção semelhantes, com apenas a intensidade variando de acordo com a concentração do dopante na matriz. A diferença significativa na intensidade basal pode estar associada a diferentes tamanhos de partículas e agregados formados nas amostras, assim como fenômenos de espalhamento associados a morfologia do material.

Absorções com baixa intensidade, relacionadas à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Dy^{3+}$ podem ser observadas em 255 nm. Fortes absorções relacionadas ao Gd^{3+} também são identificáveis em 275 nm, associadas à transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$ e em 312 nm, associadas à transição $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_J$, com a intensidade dessas absorções diminuindo com o aumento da concentração de disprósio.

As demais absorções estão relacionadas ao Dy^{3+} , com ampla faixa de absorções na região do infravermelho (800-2000 nm).

4.7 ANÁLISE DE RENDIMENTO QUÂNTICO PARA AS AMOSTRAS DE ÓXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Figura 48 – Espectro de rendimento quântico com excitação monitorada em 273 nm para as amostras de $GdOCl:Dy^{3+}$ com concentração de disprósio em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4 – Valores de Absorção e rendimento quântico com excitação monitorada próximo a 273 nm para as amostras de GdOCl:Dy³⁺ com concentração de disprósio em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at. %.

Concentração de Dy ³⁺ at. %	Rendimento Q. / %	Abs.	Comprimento de onda / nm
0.5	17,9	0.189	272.50
1.0	19,8	0.166	272.50
2.0	11,9	0.156	272.50
4.0	4,8	0.202	273.27
8.0	2,4	0.191	273.27

Fonte: Elaborado pelo autor.

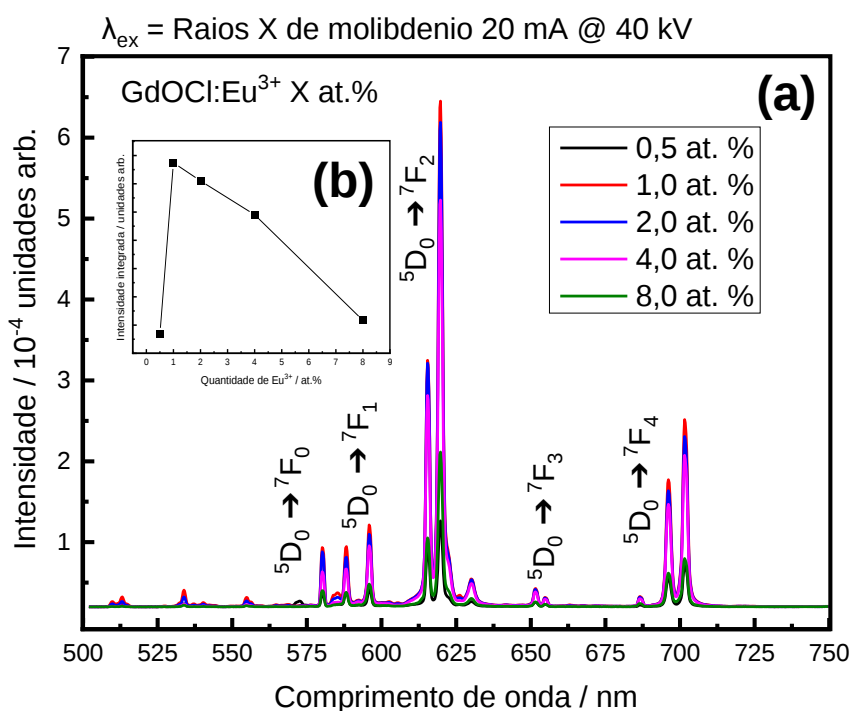
Através dos valores de rendimento quântico, representados na figura 48 e na tabela 4, é possível observar que os óxicletos apresentaram resultados de rendimento quântico variados, com o maior valor na amostra dopada com 1,0 at. % de disprósio, com rendimento de 19,8%, diminuindo com o aumento da concentração de disprósio. A partir dos resultados, pode-se determinar que houve, eficientemente, a conversão da radiação absorvida em emissão.

4.8 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA DOS ÓXICLETOS COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X (XEOL)

Assim como os hidróxidos precursores, os óxicletos foram submetidos à radiação de raios X de molibdênio produzidos através de uma corrente de 20 mA e uma tensão de 40 kV.

4.8.1 OXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM EURÓPIO

Figura 49 – a) Espectros de emissão dos óxicletos GdOCl dopados com Eu^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV. b) Emissão integrada em função da concentração de Eu^{3+} .

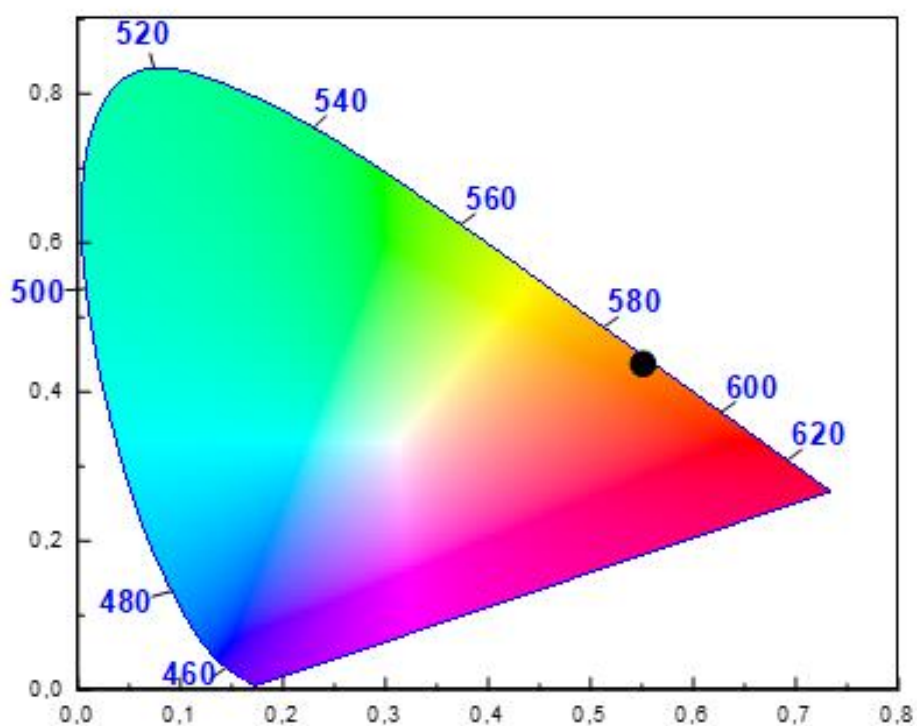


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode-se observar na figura 49, quando excitados com raios X, os óxicletos apresentaram uma intensa emissão, característica do íon Eu^{3+} , com um aumento da luminescência seguido da supressão pela concentração. É provável que a intensidade da luminescência seja caracterizada principalmente pela transferência de energia de Gd^{3+} para Eu^{3+} no XEOL.

Embora a intensidade varie para todos os óxicletos, todos eles exibiram forte luminescência quando excitados por raios X, qualificando-os como potenciais cintiladores.

Figura 50 – Diagrama de cromaticidade para o espectro de emissão do óxido de gadolínio dopado com 1,0 % de európio.

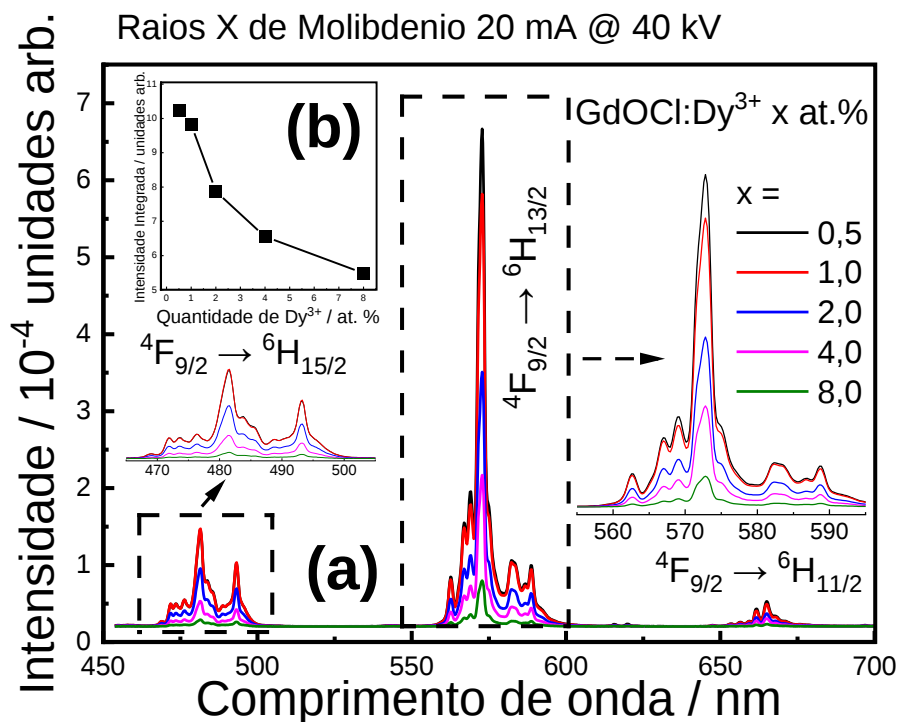


Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do diagrama de cromaticidade, figura 50, é possível se observar a coloração final resultante de todas as regiões de emissão do óxido de gadolínio, onde pode-se ver a cor alaranjada para esse potencial cintilador quando excitado por raios X.

4.8.2 OXICLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Figura 51 – a) Espectros de emissão dos óxicletos GdOCl dopados com Dy^{3+} em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV. b) Emissão integrada em função da concentração de Dy^{3+} .

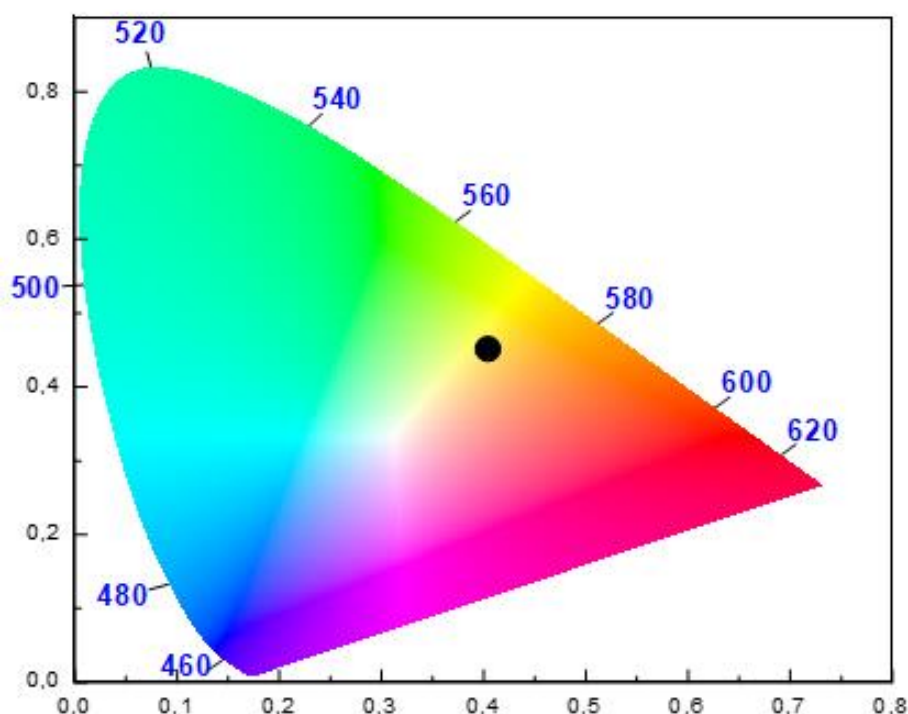


Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode-se observar na figura 51, quando excitados com raios X, os óxicletos exibiram luminescência com emissão característica do íon Dy^{3+} , com maior intensidade de luminescência nas amostras dopadas com 0,5 e 1,0 % em porcentagem atômica de disprósio, seguido da supressão dessa luminescência pela concentração. Assim como o óxicleto anterior, é provável que a intensidade da luminescência seja caracterizada pela transferência de energia de Gd^{3+} para Dy^{3+} .

Embora a intensidade varie para todos os óxicletos, todos eles exibiram forte luminescência quando excitados por raios X, qualificando-os como potenciais cintiladores.

Figura 52 – Diagrama de cromaticidade para o espectro de emissão por excitação de raios X do óxido de gadolínio dopado com 0,5 % de disprósio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através do diagrama de cromaticidade, figura 52, é possível se observar a coloração final resultante de todas as regiões de emissão do óxido de gadolínio, onde pode-se ver a cor amarela para esse potencial cintilador quando excitado por raios X.

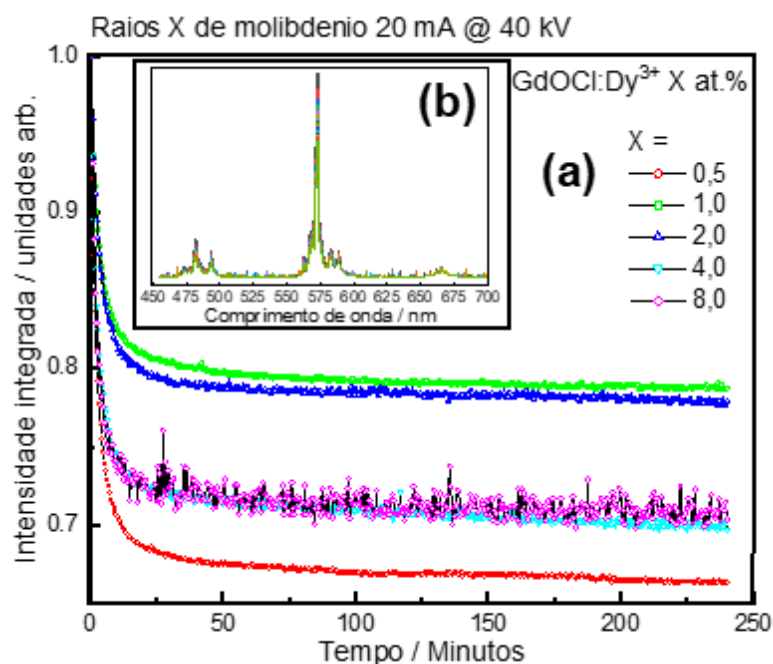
4.9 ANÁLISE DA LUMINESCENCIA EM RELAÇÃO AO DANO POR RADIAÇÃO PARA AS AMOSTRAS DE ÓXIDOCLORETOS DE GADOLÍNIO DOPADOS COM DISPRÓSIO

Devido aos GdOCl:Dy^{3+} se tratarem de materiais novos estudados para a cintilação de raios X, é interessante observar a luminescência desses materiais em relação ao dano causado por essa radiação. Para isso as amostras foram submetidas às análises de XEOL onde era irradiada por raios X de molibdênio com corrente de 20 mA e tensão 40 kV, por um período de exposição de 4 horas.

A cada 1 minuto era coletado um espectro de luminescência durante todo esse tempo, assim ao final do experimento é possível se comparar como a luminescência

se comportava a cada minuto durante esse período de 4 horas. O espectro final de dano por radiação obtido pode ser observado abaixo na figura 53.

Figura 53 – a) Espectros de dano por radiação dos óxicletores GdOCl dopados com Dy³⁺ em 0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 8,0 at.% com excitação por raios X de molibdênio com energia de 20 mA e 40 kV. b) 360 espectros sobrepostos de luminescência excitada por raios X da amostra GdOCl dopado com Dy³⁺ 1,0 at.%.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao se analisar os resultados de luminescência em relação ao dano por raios X, pode se observar que todas as amostras diminuem a luminescência no início do experimento, porém cerca de 30 minutos após exposição de raios X a luminescência passa a ter um comportamento quase constante, diminuindo bem mais lentamente do que no início.

A amostra com maior estabilidade foi a dopada com 1,0 % de disprósio, dessa forma, por apresentar maior rendimento quântico, intensidade de luminescência e maior estabilidade, é a melhor candidata a potencial cintilador dos oxicletores dopados com disprósio.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, óxicletores de gadolínio dopados com diferentes concentrações de disprósio e európio, de fórmulas GdOCl:Dy^{3+} e GdOCl:Eu^{3+} , além de óxicletores de disprósio não dopados, de fórmula DyOCl e dopados com európio de fórmula DyOCl:Eu^{3+} foram sintetizados, através do método da decomposição térmica de precursores lamelares, e caracterizados com sucesso.

Os hidróxidos lamelares, materiais precursores dos óxicletores de gadolínio dopados com disprósio e európio também apresentaram luminescência ao serem excitados por UV-Vis e raios X. Embora a intensidade tenha sido relativamente menor em relação aos óxicletores, esses materiais precursores também podem ser utilizados como cintiladores de raios X.

Os óxicletores de gadolínio dopados com disprósio e európio, com característica de potenciais cintiladores, apresentaram resultados promissores de luminescência ao serem excitados por UV-Vis e raios X, o que permite que esses materiais sejam utilizados como cintiladores de raios X. No entanto os óxicletores de disprósio não apresentaram luminescência ao serem excitados no UV-Vis, nem por raios X, o que evidencia uma provável baixa eficiência de transferência de energia, dessa forma não possuindo as características necessárias para ser um dispositivo cintilador de raios X.

Por conta do tempo de vida de milissegundos para os potenciais cintiladores, sendo de 0,472 ms e 0,426 ms para os óxicletores de gadolínio dopados com disprósio GdOCl:Dy^{3+} em 0,5% e 1,0% em porcentagem atômica, respectivamente e de 1,017 ms; 1,080 ms; 1,160 ms; 0,888 ms e 0,984 ms para os óxicletores de gadolínio dopados com európio GdOCl:Eu^{3+} em 0,5%; 1,0%; 2,0%; 4,0% e 8,0% em porcentagem atômica, respectivamente. Esse tempo de vida na ordem dos milissegundos permite a criação de detectores melhores e mais sensíveis na detecção de eventos de baixa frequência, podendo ser utilizados como cintiladores em exames médicos de raios X planares, monitoramento ambiental onde a radiação de fundo é relativamente baixa, e na astrofísica, com a detecção da radiação cósmica, onde a prioridade é detectar sinais fracos sobre um longo período.

REFERÊNCIAS

1. BATISTA, Nathalia Queiroz; SANTOS, Robinson Alves dos; PEREIRA, Maria da Conceição Costa. **CRESCIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL CINTILADOR CsI:Br PARA USO COMO DETECTOR DE RADIAÇÃO**. 2015. 10 f. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen/Cnen - Sp), São Paulo, 2015.
2. CEBIM, Marco Aurélio; OLIVEIRA, Higor Henrique de Souza; BARELLI, Nilso; DAVOLOS, Marian Rosaly. SISTEMA PARA REALIZAÇÃO DE MEDIDAS DE LUMINESCÊNCIA COM EXCITAÇÃO POR RAIOS X. **Química Nova**, [s. l], v. 34, n. 6, p. 1057-1062, 18 fev. 2011.
3. CEBIM, Marco Aurelio. **Parâmetros espectroscópicos teóricos e experimentais do cintilador Gd₂O₂S:Ce³⁺,Pr³⁺**. 2008. 265 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2008.
4. Chong, S., Riley, B. J., Marcial, J., Lonergan, C. E., & Cutforth, D. A. (2022). Synthesis of Dysprosium Oxychloride (DyOCl). **Journal of Chemical Crystallography**, 52(2), 185–193. <https://doi.org/10.1007/s10870-021-00904-2>
5. COSTA, Amanda Friasça da; SANTOS, Gabriel. **ESTUDO DA SEPARAÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS SAMÁRIO E EURÓPIO UTILIZANDO EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO**. 2020. 98 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Ufrj, Rio de Janeiro, 2020.
6. DWIVEDY, Y.; ZILIO, S. C. Advances in Rare Earth Spectroscopy and Applications. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, n. 2, p. 1578-1596, 2014.
7. Feng, S.; Xu, R.; New Materials in Hydrothermal Synthesis. **Accounts of Chemical Research**. 2001, 34, 239-247
8. GRZYB, T.; WĘCŁAWIAK, M.; PEŹZIŃSKI, T.; LIS, S. Synthesis, spectroscopic and structural studies on YOF, LaOF and GdOF nanocrystals doped with Eu³⁺, synthesized via stearic acid method. **Optical Materials**, v. 35, n. 12, p. 2226- 2233, 2013.
9. HONG, Z. L.; GUO, H.; PENG, L. X.; WANG, M. Q. Influence of pH on the Morphology of Yttrium Oxide Hydroxide Nitrate Nanocrystal. **Key Engineering Materials**. v. 336-338, p.2176-2178, 2007.
10. KRAUSER, M. O.; DE SOUSA OLIVEIRA, H. H.; CEBIM, M. A.; DAVOLOS, M. R. Relationship between scintillation properties and crystallite sizes in Y₂O₃:Eu³⁺. **Journal of Luminescence**. v. 203, p. 100-104, 2018
11. MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras Raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111-117, 05 nov. 2004.
12. **Materials Research-Ibero-American Journal Of Materials**. Sao Carlos, v. 19, n. 5, p. 1155-1161, 2016.
13. MOURÃO, Henrique Aparecido de Jesus Lourdes. **Novas rotas para a síntese hidrotermica de nanoestruturas de óxidos de titânio**. 2012. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Físico-Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

14. NAKAYAMA, K.; NAKAMURA, T. X-Ray Fluorescence Spectroscopy for Geochemistry. In *Treatise on Geochemistry*; Elsevier BV. p. 181–194, 2013.
15. POUDRET, L. et al. Synthesis and crystal structure of new lanthanide hydroxyhalide anion exchange materials, $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X}=\text{Cl}$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$). **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 7447-7453, 2008.
16. REZENDE, Marcos V. dos S.; MONTES, Paulo J. R.; ANDRADE, Adriano B.; MACEDO, Zelia S.; VALERIO, Mário E. G. Mechanism of X-ray excited optical luminescence (XEOL) in europium doped BaAl_2O_4 phosphor. **Royal Society Of Chemistry: Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 18, p. 17646-17654, 03 June 2016.
17. RODRIGUES, Eduardo Raphael. **Síntese e caracterização de óxido de gadolínio dopados com európio a partir da decomposição térmica de precursores lamelares para a aplicação como detectores de radiação ionizante**. 2020. 30 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Araraquara, 2020.
18. SANTOS, Ana Carolina de Mello. **Mecanismos de emissão luminescente nos cintiladores de BaY_2F_8 dopado com terras raras**. 2013. 124 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2013.
19. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 32(5), 751-767.
20. SIGOLI, Fernando Aparecido; BISPO JUNIOR, Airton Germano; SOUZA FILHO, Paulo Cesar de. **Lantanídeos: química, luminescência e aplicações**. Campinas: Átomo, 2022. 420 p.
21. SILVA, Alison Abreu; CEBIM, Marco Aurelio; DAVOLOS, Marian Rosaly. Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Tb}^{3+}$ phosphor. **Journal of Luminescence**. Amsterdam: Elsevier B.V., v. 128, n. 7, p. 1165-1168, 2008.
22. SILVA, Nayara Frezarín da. **Hidróxido lamelar de lutécio ativado com európio trivalente como precursor de óxido luminescente**. 2017. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.
23. SOUSA FILHO, Paulo et al. TERRAS RARAS: tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, [S.L.], v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 13 nov. 2019. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>.
24. WHAT are scintillator materials? **Scintillator Materials Group**. Disponível em: <http://web.stanford.edu/group/scintillators/scintillators.html>. Acesso em: 20/05/2023.
25. WEBER, M. J. Inorganic Scintillators: today and tomorrow. **Journal of Luminescence**, v. 100, p. 35-45, 2002.
26. ZHANG, D.; XIE, Q.; CHEN, A.; WANG, M.; ZHANG, X.; LI, S.; YING, A.; HAN, G.; XU, G.; TONG, Z. Fabrication and characterisation of MnOOH and

- β -MnO₂ nanorods with rectangular cross-sections. **Journal of Experimental Nanoscience**. vol. 8, p. 77-83, 2013.
27. ZHANG, X., MENG, F., LI, W., KIM, S. IL, YU, Y. M., & SEO, H. J. (2013). Investigation of energy transfer and concentration quenching of Dy 3+ luminescence in Gd(BO₂)₃ by means of fluorescence dynamics. **Journal of Alloys and Compounds**, 578, 72–76.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.012>.