

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MINAS

Tese de Doutorado

INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA
-MICROONDAS, RAIOS GAMA E ULTRAVIOLETA-
E DO CAMPO MAGNÉTICO NA ESTRUTURA
DE GÊIS DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL

Autor: Max Passos Ferreira

Orientador: Prof. Wander L. Vasconcelos

outubro/2000

Max Passos Ferreira

**INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA – MICROONDAS, RAIOS
GAMA E ULTRAVIOLETA – E DO CAMPO MAGNÉTICO NA ESTRUTURA DE
GÉIS DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2000

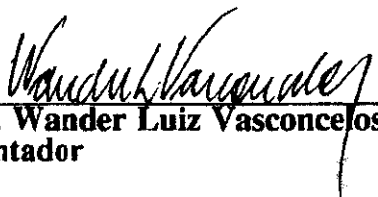
**INFLUÊNCIA DA RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA-MICROONDAS,
RAIOS GAMA E ULTRAVIOLETA-E DO CAMPO MAGNÉTICO NA
ESTRUTURA DE GÉIS DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL**

Max Passos Ferreira

Tese submetida à Comissão Examinadora designada pelo Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas.

Aprovada em 09 de outubro de 2000.

Por:



Prof. Wander Luiz Vasconcelos, Ph.D. (UFMG)
Orientador



Prof. Rodrigo Lambert Orêbec, Ph.D. (UFMG)



Profª Dorila Piló Veloso, Dr. (UFMG)

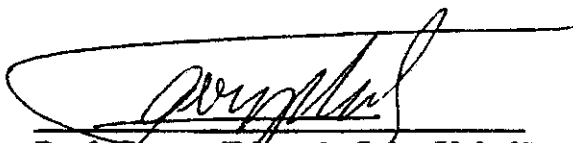


Prof. Oswaldo Luiz Alves, Dr. (UNICAMP)




Fernando Soares Lameiras, Dr. (CDTN)

Aprovada pelo Colegiado do CPGEM



Prof. George Eduardo Sales Valadão
Coordenador do CPGEM/UFMG

Versão final aprovada por



Professor/Orientador

Aos meus pais
Cícero e Maria Antonieta

À Lenira

AGRADECIMENTOS

Ao realizar este trabalho contei com a colaboração e recebi o incentivo de diversas pessoas. A todas quero manifestar os meus agradecimentos.

Agradeço na pessoa do Superintendente Silvestre Paiano Sobrinho, ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear que possibilitou a realização deste trabalho através de suporte técnico e financeiro.

Ao Professor Wander L. Vasconcelos pela orientação, apoio, entusiasmo e também pela amizade me incentivando ao longo deste trabalho.

A todos os colegas da Supervisão de Química e Mineralogia do CDTN pelo apoio e compreensão revelados nos momentos em que tive de me dedicar totalmente a esta pesquisa. Em particular sou grato ao Químico Roberto Pellacani pelo estímulo recebido, ao Geólogo Walter de Brito e ao Técnico em Química Zilmar L. Lula pelas análises de raios X; ao Eng. Clécio C. Murta pelas realizações das análises microestruturais; aos Técnicos Roberto V. Americano e Iraci Teodoro César pelo projeto e confecção de peças e montagens especiais e a Lúcia Maria de Souza pela confecção de figuras.

Sou particularmente grato ao Físico Luiz Oliveira de Faria que me beneficiou com suas experiências no domínio da dosimetria termoluminescente e pelas valiosas discussões que tivemos.

Sou grato ao Tecnologista Ricardo Ferracini e à Técnica Maria Aparecida S. Vieira da Supervisão de Reator e Radioanálises pelas irradiações na célula gama de ^{60}Co e ao Eng. Carlos Manoel de Assis Soares do Laboratório de Calibração de Dosímetros pelas irradiações na fonte de ^{137}Cs ; à Física Ana Maria Matildes dos Santos, pelo apoio nos ensaios térmicos e valiosas discussões; ao Técnico Antônio Pereira Santiago e ao Eng. Wagner Reis da Costa Campos pelas fotografias.

Manifesto o meu reconhecimento ao Departamento de Física do ICEx pela generosa contribuição recebida durante a realização deste trabalho, através do Prof. Roberto Luiz Moreira que me enriqueceu com as suas experiências na área de medidas dielétricas; ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG pela colaboração contínua recebida no decorrer desta pesquisa, particularmente à Eng^a. Daniela C.L. Vasconcelos e ao Técnico Wesller Germano Schmidt, pelos espectros FTIR e ensaios BET, respectivamente.

Agradeço às Bibliotecárias Lenira L.S. P. Ferreira do CDTN e Maria Fátima Pinto Coelho do Departamento de Química do ICEX-UFMG por toda a cooperação que me foi prestada. Aos bolsistas de iniciação científica Gustavo Matheus de Almeida e Karine Rúbia de Melo Martins pela colaboração nos experimentos realizados.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS E QUADRO

RESUMO

ABSTRACT

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1.1	Química do processamento sol-gel da sílica	6
3.1.2	Mecanismos	6
3.1.3	Modelos de estrutura na etapa de polimerização	10
3.1.4	Dados termodinâmicos das reações	13
3.1.5	Compostos híbridos	21
3.1.6	Encapsulamento de material biológico	25
3.2	Microondas	29
3.2.1	Introdução	29

3.2.2	Interações das microondas com a matéria.....	30
3.2.3	Efeitos térmicos das microondas.....	32
3.2.4	Fundamentos teóricos.....	33
3.2.5	Forno de microondas.....	39
3.2.6	Processamento de materiais cerâmicos.....	41
3.2.7	Aplicações no processamento de cerâmicas.....	45
3.2.7.1	Controle de processos.....	45
3.2.7.2	Processamento por plasma.....	45
3.2.7.3	Processamento no estado líquido.....	46
3.2.7.4	Processamento no estado sólido.....	46
3.2.7.5	Processamento em baixas temperaturas.....	47
3.2.7.5.1	Queima de material orgânico.....	47
3.2.7.6	Processamento em altas temperaturas.....	47
3.3	Radiação gama.....	49
3.3.1	Introdução.....	49
3.3.2	Irradiação de materiais.....	50
3.3.3	Radiólise.....	53
3.3.4	Química da radiação de sistemas poliméricos.....	56
3.3.5	Hidrogéis.....	60
3.4	Efeito do campo magnético nas reações químicas.....	61

3.4.1	Introdução.....	61
3.4.2	Mecanismo básico.....	63
3.4.3	Aplicações.....	66
3.5	Fotoquímica.....	68
3.5.1	Introdução.....	68
3.5.2	Reações fotoquímicas.....	69
3.5.2.	Clivagem fotoquímica.....	69
3.5.3	Processos físicos que ocorrem em moléculas excitadas.....	72
3.5.4	Processos químicos que ocorrem em moléculas excitadas.....	74
3.5.5	Fotoquímica de compostos de silício.....	76
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	78
4.1	Introdução.....	78
4.2	Metodologia.....	80
4.3	Equipamentos e reagentes.....	81
4.4	Procedimentos específicos para a obtenção de géis de sílica.....	82
4.4.1	Obtenção de géis de sílica pelo método sol-gel padrão.....	82
4.4.2	Obtenção de géis de sílica na presença da radiação gama.....	83
4.4.3	Obtenção de géis de sílica na presença de microondas.....	85
4.4.4	Obtenção de géis de sílica na presença de ultravioleta.....	89
4.4.5	Obtenção de géis de sílica na presença de campo magnético.....	92

4.5	Tratamento térmico.....	93
4.5.1	Tratamento térmico sob microondas.....	93
4.5.2	Tratamento térmico processo usual – forno mufla.....	96
4.6	Gelação das misturas.....	97
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	99
5.1	Análise nanoestrutural.....	99
5.2	Difratometria de raios X.....	99
5.3	Ensaio BET.....	103
5.3.1	Isotermas de adsorção-dessorção.....	103
5.3.1.1	Introdução.....	103
5.3.1.2	Isotermas de adsorção-dessorção dos géis obtidos.....	105
5.3.2	Área superficial específica, volume dos poros e raio médio dos poros..	120
5.4	Secagem dos géis de sílica sob microondas e no forno mufla.....	130
5.4.1	Isotermas, área superficial, volume dos poros e raio médio dos poros..	130
5.5	Propriedades dielétricas.....	140
5.5.1	Introdução.....	140
5.5.2	Obtenção dos géis.....	140
5.5.3	Medidas dielétricas.....	141
6	FABRICAÇÃO DE DOSÍMETROS TERMOLUMINESCENTES.....	147

6.1	Introdução	147
6.2	Parte experimental	150
6.3	Características estruturais	151
6.3.1	Difratometria de raios X	151
6.3.2	Espectroscopia no infravermelho	152
6.4	Algumas características do SGS-LiF	153
7	CONCLUSÕES	156
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158

LISTA DE FIGURAS

1	Processamento sol-gel de materiais cerâmicos através dos métodos convencional e sol-gel.....	1
2	Rotas possíveis de condensação na polimerização de géis da sílica.....	10
3	Estruturas possíveis de reticulados siloxanos acíclicos e monocíclicos para di, tri, tetra, penta e hexassilicatos.....	12
4	Evolução da energia (kcal.mol^{-1}) durante a reação de condensação para os mecanismos S_N2 e de ataque lateral.....	14
5	Representação esquemática da síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	22
6	Esquema da copolimerização sol-gel em meio ácido para a fabricação de materiais híbridos através da impressão molecular.....	24
7	Conversão do dióxido de carbono para metanol por meio da catálise enzimática.....	27
8	Espectro eletromagnético indicando as frequências usadas no aquecimento dielétrico.....	31
9	Aplicação de um campo elétrico senoidal a um dielétrico líquido ideal (a) e defasagem da corrente de deslocamento que é induzida (b).....	35
10	Diagramas de fase para (a) um dielétrico ideal, onde a energia é transmitida sem perda; (b) há um deslocamento de fase δ e a corrente adquire um componente i $\text{sen}\delta$ em fase com a voltagem, havendo uma dissipação de energia.....	36
11	Varição dos componentes da constante dielétrica em função da frequência.....	38
12	Forno de microondas.....	39
13	Esquema de um magnetron.....	40
14	Modelos de aquecimento no forno convencional e no forno de microondas.....	42
15	Decaimento radioativo do ^{60}Co	49

16	Esquema dos processos responsáveis pela interação gama.....	50
17	Rasto formado pela radiação ionizante na matéria condensada.....	51
18	Escala aproximada de tempo da seqüência de eventos que se sucedem quando da passagem da radiação ionizante através da matéria.....	52
19	Processos de irradiação de polímeros.....	56
20	Estruturas poliméricas simples.....	57
21	Vários processos que ocorrem em um monômero irradiado em função da dose.....	58
22	Estado inicial da molécula (1) é um simpleto (spins desemparelhados); (2) homólise quebra a ligação mas deixa o momento angular total do spin zero.....	63
23	Representação vetorial dos sub-níveis magnéticos tripleto e simpleto de um par de radicais.....	64
24	Representação esquemática do efeito <i>cage</i> em uma solução homogênea. Após a formação par radical é estabelecida uma competição entre os radicais livres <i>scavengearable</i> e o retorno do par à célula do solvente.....	65
25	Curvas de energia para uma molécula diatômica mostrando dois estados possíveis de transição.....	70
26	Promoção a um estado dissociativo resulta na clivagem da ligação.....	71
27	Diagrama Jablonski modificado mostrando as transições entre os estados excitados e o estado fundamental.....	73
28	Reações possíveis para a fotodegradação de polissilanos.....	76
29	Ilustração esquemática do processo da síntese de géis de sílica sob a ação do campo magnético e da radiação eletromagnética.....	79
30	Espectro das radiações eletromagnéticas.....	80
31	Procedimento padrão para a obtenção de géis de sílica.....	83

32	Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob radiação γ	85
33	Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob microondas.....	86
34	Gráfico típico temperatura x tempo de um processamento sol-gel da reação TMOS + H ₂ O sob a ação das microondas. As linhas verticais delimitam as etapas da reação no MDS-2100.....	89
35	Montagem do sistema de luz ultravioleta usado na obtenção de géis de sílica.....	90
36	Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob radiação ultravioleta.....	91
37	Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob a ação do campo magnético.....	92
38	Aquecimento por microondas da sílica, do óxido de cromo (III) e do óxido de níquel (II).....	93
39	Aquecimento de gel de sílica por microondas, patamar de 50 °C.....	94
40	Aquecimento de gel de sílica por microondas, patamar de ~ 80 °C.....	95
41	Difratograma típico de um gel de sílica obtido à temperatura e pressão ambientes.....	99
42	Difratograma típico de um gel de sílica obtido parcialmente sob microondas.....	100
43	Difratograma típico de um gel de sílica obtido totalmente sob microondas.....	100
44	Difratograma típico de um gel de sílica obtido sob a ação de radiação γ	101
45	Difratograma típico de um gel de sílica obtido sob a ação da radiação ultravioleta.....	101
46	Difratograma típico de um gel de sílica obtido sob um campo magnético.....	102
47	Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K para a sílica contendo só microporos (+); para a sílica contendo só mesoporos (■) e contendo só macroporos (□).....	104

48	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de um campo magnético de 0,45 T.....	106
49	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de um campo magnético de 0,45 T.....	107
50	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de radiação ultravioleta.....	108
51	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de radiação ultravioleta.....	109
52	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob temperatura e pressão ambientes.....	110
53	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob pressão e temperatura ambientes.....	111
54	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial das microondas.....	112
55	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial das microondas.....	113
56	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência das microondas até a secagem.....	114
57	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência das microondas até a secagem.....	115
58	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência da radiação γ até a polimerização.....	116
59	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência da radiação γ até a polimerização.....	117

60	Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial da radiação γ	118
61	Isoterma de adsorção-dessorção de gel de sílica obtido sob a influência parcial da radiação γ	119
62	Valores extremos da superfície específica e dos volumes dos poros dos géis obtidos.....	125
63	Raios médios dos poros dos géis de sílica obtidos sob as diferentes condições de reação.....	126
64	Superfície específica, raio médio dos poros e volume dos poros dos géis obtidos sob radiação γ	127
65	Superfície específica, raio médio dos poros e volume dos poros dos géis obtidos sob microonda.....	128
66	Superfície específica, volume dos poros e raio médio dos poros dos géis obtidos sob a ação do campo magnético, ultravioleta e à pressão e temperaturas ambientes.....	129
67	Isotermas dos géis a secos sob microondas e no forno mufla a 50 °C.....	131
68	Isotermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.....	132
69	Isotermas dos géis secos sob microondas e forno no mufla a 50 °C.....	133
70	Isotermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.....	134
71	Isotermas dos géis secos sob microondas e forno mufla a 50 °C.....	135
72	Isotermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.....	136
73	Isotermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 50 °C.....	137
74	Isotermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.....	138
75	Superfície específica, raio médio dos poros e volume específico dos géis secos sob microondas e no forno mufla.....	139

76	Constante dielétrica em função da frequência de géis de sílica puros e dopados com terras raras.....	143
77	Tangente de δ em função da frequência de géis de sílica puros e dopados com terras raras.....	144
78	ϵ'' em função de ϵ' de géis de sílica puros e dopados com terras raras.....	145
79	Constante dielétrica relativa em função da frequência de géis de sílica puros e dopados com terras raras.....	146
80	Ilustração esquemática da termoluminescência em cristais isolantes.....	148
81	Maiores áreas de uso dos dosímetros termoluminescentes.....	149
82	Dosímetro SGS-LiF (direita) e o dosímetro comercialmente disponível TLD-100 da Bicron Harshaw.....	150
83	Difratogramas típicos da sílica, de um dosímetro termoluminescente fabricado SGS-LiF e do TLD-100 da Bicron-Harshaw.....	151
84	Espectro infravermelho dos dosímetros termoluminescentes e da sílica.....	152
85	Curva de fluorescência do SGS-LiF e do TLD-100.....	154
86	Resposta típica dos dosímetros SGS-LiF aos raios γ para doses variando entre ~ 1 Gy até ~ 150 Gy.....	155

LISTA DE TABELAS E QUADRO

1	Valores experimentais das entalpias padrão de silanóis, siloxanos e éteres silil.....	15
2	Entalpias de redistribuição de algumas reações de desproporcionamento de silil poliéteres e siloxanos.....	16
3	Calores de formação de alguns compostos contendo silício.....	17
4	Energias de dissociação silício-oxigênio em compostos de silício.....	18
5	Força das ligações químicas em moléculas diatômicas e poliatômicas.....	19
6	Entalpia de formação de radicais livres.....	20
7	Forças intermoleculares.....	20
8	Comparação relativa da produção de metanol em solução e em enzimas encapsuladas (processo sol-gel).....	28
9	Mecanismos genéricos de radiólise.....	54
10	Processos físicos que ocorrem em moléculas excitadas.....	72
11	Reações fotoquímicas primárias de uma molécula excitada A-B-C.....	74
12	Reações fotoquímicas observadas em compostos organometálicos.....	75
13	Energias nas regiões das microondas, do ultravioleta e radiação γ usadas durante o processamento sol-gel da sílica.....	81
14	Condições de irradiação.....	84
15	Parâmetros do sistema MDS-2100 usado na obtenção de géis de sílica sob a atuação das microondas durante todo o processamento sol-gel.....	88
16	Alguns parâmetros experimentais do processo sol-gel.....	98

17	Valores da superfície específica dos géis de sílica obtidos em diversas condições..	122
18	Valores dos volumes dos poros dos géis de sílica obtidos em diversas condições..	123
19	Valores dos raios médios dos poros dos géis de sílica obtidos em diversas condições.....	124
	Quadro 1 Características e vantagens do processamento cerâmico através da microonda.....	43

RESUMO

Tradicionalmente os vidros e os materiais cerâmicos têm sido fabricados através da fusão ou sinterização que envolvem temperaturas acima de 1000 °C. O processo sol-gel é uma rota química para o preparo de materiais cerâmicos por meio do controle da composição e da estrutura ao nível molecular, permitindo a fabricação, em condições mais brandas, de novos materiais cerâmicos com propriedades específicas, difíceis ou impossíveis de serem obtidas por métodos tradicionais. O processo sol-gel pode ser usado na obtenção de elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filmes cerâmicos, membranas, supercondutores, catalisadores, materiais magnéticos, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos, biomateriais, combustíveis nucleares, etc. Partindo-se de precursores moleculares como os alcóxidos, obtém-se um reticulado molecular através de reações de hidrólise e condensação. As evoluções estruturais durante a transformação sol → gel e as transformações gel → sólido e conseqüentemente as propriedades dos produtos finais, são influenciadas por fatores como tipo e concentração do alcóxido precursor, temperatura, natureza do eletrólito (ácido ou base), natureza do solvente e pressão.

Neste trabalho foram analisados os efeitos das microondas, radiação ultravioleta, raios γ e campo magnético nas estruturas de géis de sílica obtidos através do método sol-gel. Os géis foram fabricados misturando-se o tetrametilortossilício – TMOS e água nas razões molares 1:4; 1:8; 1:16 e 1:32. O tempo de gelação das reações na condição padrão (temperatura e pressão ambientes) variou de 40 ± 20 min para a mistura com razão molar 1:32 até 300 ± 30 min para a mistura com razão molar 1:4. Sob a ação das microondas o tempo de gelação foi de ~ 2 min. Os difratogramas de raios X não indicaram a presença de fases cristalinas nas amostras. Os sólidos amorfos obtidos apresentavam tamanho médio dos poros de $\sim 1,1$ nm. A superfície específica variou de $0,0089 \pm 0,0028 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os géis obtidos na condição padrão e razão molar 1:32, até $702 \pm 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para mistura com razão molar 1:32 polimerizada sob raios γ , enquanto o volume dos poros apresentou, nas mesmas condições, valores de $0,0033 \pm 0,0003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,53 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. As interações do campo magnético e da radiação ultravioleta não afetaram substancialmente as estruturas dos géis obtidos no que se refere aos volumes dos poros, áreas superficiais específicas e raios médios dos poros.

RESUMO

Tradicionalmente os vidros e os materiais cerâmicos têm sido fabricados através da fusão ou sinterização que envolvem temperaturas acima de 1000 °C. O processo sol-gel é uma rota química para o preparo de materiais cerâmicos por meio do controle da composição e da estrutura ao nível molecular, permitindo a fabricação, em condições mais brandas, de novos materiais cerâmicos com propriedades específicas, difíceis ou impossíveis de serem obtidas por métodos tradicionais. O processo sol-gel pode ser usado na obtenção de elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filmes cerâmicos, membranas, supercondutores, catalisadores, materiais magnéticos, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos, biomateriais, combustíveis nucleares, etc. Partindo-se de precursores moleculares como os alcóxidos, obtém-se um reticulado molecular através de reações de hidrólise e condensação. As evoluções estruturais durante a transformação sol → gel e as transformações gel → sólido e conseqüentemente as propriedades dos produtos finais, são influenciadas por fatores como tipo e concentração do alcóxido precursor, temperatura, natureza do eletrólito (ácido ou base), natureza do solvente e pressão.

Neste trabalho foram analisados os efeitos das microondas, radiação ultravioleta, raios γ e campo magnético nas estruturas de géis de sílica obtidos através do método sol-gel. Os géis foram fabricados misturando-se o tetrametilortossilício – TMOS e água nas razões molares 1:4; 1:8; 1:16 e 1:32. O tempo de gelação das reações na condição padrão (temperatura e pressão ambientes) variou de 40 ± 20 min para a mistura com razão molar 1:32 até 300 ± 30 min para a mistura com razão molar 1:4. Sob a ação das microondas o tempo de gelação foi de ~ 2 min. Os difratogramas de raios X não indicaram a presença de fases cristalinas nas amostras. Os sólidos amorfos obtidos apresentavam tamanho médio dos poros de $\sim 1,1$ nm. A superfície específica variou de $0,0089 \pm 0,0028 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os géis obtidos na condição padrão e razão molar 1:32, até $702 \pm 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para mistura com razão molar 1:32 polimerizada sob raios γ , enquanto o volume dos poros apresentou, nas mesmas condições, valores de $0,0033 \pm 0,0003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,53 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. As interações do campo magnético e da radiação ultravioleta não afetaram substancialmente as estruturas dos géis obtidos no que se refere aos volumes dos poros, áreas superficiais específicas e raios médios dos poros.

Os géis dopados com terras raras apresentaram valores das propriedades dielétricas diferentes dos géis não dopados obtidos na condição padrão. Não foram detectadas diferenças nas propriedades dielétricas dos géis polimerizados em condições padrão e sob a influência do campo magnético.

Relata-se um novo processo de fabricação de dosímetros termoluminescentes TLD, usando-se o método sol-gel. Preparou-se um dosímetro termoluminescente sensível aos raios γ usando-se o TMOS e o LiF como precursores. O novo dosímetro tem uma linearidade de resposta a doses variando de 0,1 Gy até ~ 160 Gy e pode ser usado na detecção de doses mais altas sem necessidade de ajustes especiais nos equipamentos de leitura de TLD padrão.

ABSTRACT

Glasses and ceramic materials have traditionally been made via melting or sintering at temperatures above 1000 °C. The sol-gel process is a chemical route for preparation of ceramic materials with specific properties difficult or even impossible to be obtained with traditional processes, combining control of composition and structure at molecular level under relatively mild conditions. Major applications include optical elements and integrated optical devices, ceramic filters, membranes, superconductors, magnetic, catalytic and nanostructured materials to antioxidant, anticorrosion coatings and composite and biomedical materials, nuclear fuels, etc. The structural evolution during the transformation sol → gel and the transformation gel → sol and thus the properties of the final products are influenced by a variety of physical and chemical factors (e.g. temperature, pressure, pH, type and concentration of reagents and catalysts).

In this work the effect of gamma radiation, ultraviolet, microwaves and the action of a magnetic field on the structure of silica gels obtained using tetramethoxysilane (TMOS) as chemical precursor and molar ratios TMOS:H₂O varying from 1:4 to 1:32 were studied. The gelation time varied from 40±20 min for molar ratios TMOS:H₂O 1:32 to 300±30 min for TMOS:H₂O 1:4 at standard reaction condition (normal temperature and pressure). Under microwaves the gelation time was ~ 2 min. Furthermore the use of microwaves allowed the fabrication of silica gels (fragments) in a period of only 45 min compared with ~ 2 months obtained in the conventional sol-gel processing. The xerogels appeared to be almost completely amorphous with no evidence of peaks attributable to crystalline materials with average pore radii usually around 1.1 nm. The surface areas found ranged from 0.0089±0.0028 m².g⁻¹ (gelation under standard reaction condition and molar ratio 1:4) up to 702±16 m².g⁻¹ (gelation under γ radiation and molar ratio 1:32) while the total pore volume ranged from 0.0033±0.0003 cm³.g⁻¹ to 0.53±0.02 cm³.g⁻¹ at the same conditions.

Xerogels doped with rare earths presented dielectric properties values different from the non-doped gels. No difference was observed between the xerogels obtained under or

outside a 0.45 T magnetic field.

A new manufacturing process using sol-gel method to obtain thermoluminescent dosimeters (TLD) is described. A LiF/SiO₂ thermoluminescent dosimeter in the form of reusable solid chip was prepared using an acid-catalyzed sol-gel process, with TMOS and LiF powder as precursors. The new dosimeter has a dose response over a dose range varying from 0.1 Gy to ~160 Gy and can be used to detect higher doses using the typical TLD readers without special adjustments.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos têm sido fabricados por métodos tradicionais como a sinterização ou a fusão que utilizam altas temperaturas. Os avanços recentes na química e na ciência dos materiais abriram perspectivas para o aprimoramento dos produtos existentes e a fabricação de novos materiais cerâmicos usando condições mais brandas, como as que ocorrem no método sol-gel (HENCH & VASCONCELOS, 1990; BRINKER & SCHERER, 1990; RAMAMURTHI, 1989).

O processo sol-gel é uma rota química para o preparo de materiais cerâmicos com propriedades específicas, difíceis ou impossíveis de serem obtidas por métodos convencionais. O processamento sol-gel envolve a transformação de uma solução de reagentes químicos em uma suspensão coloidal de pequenas partículas ou polímeros em um líquido chamado *sol*. Estas partículas ou polímeros continuam a reagir, formando um reticulado sólido de polímeros ou uma aglomeração de partículas em um líquido. A formação de um *gel* ocorre quando a reação perde a fluidez. Os géis são aquecidos lentamente, abaixo da temperatura de fusão, para formar vidros ou outros materiais cerâmicos FIG. 1, II (RAMAMURTHI, 1989).

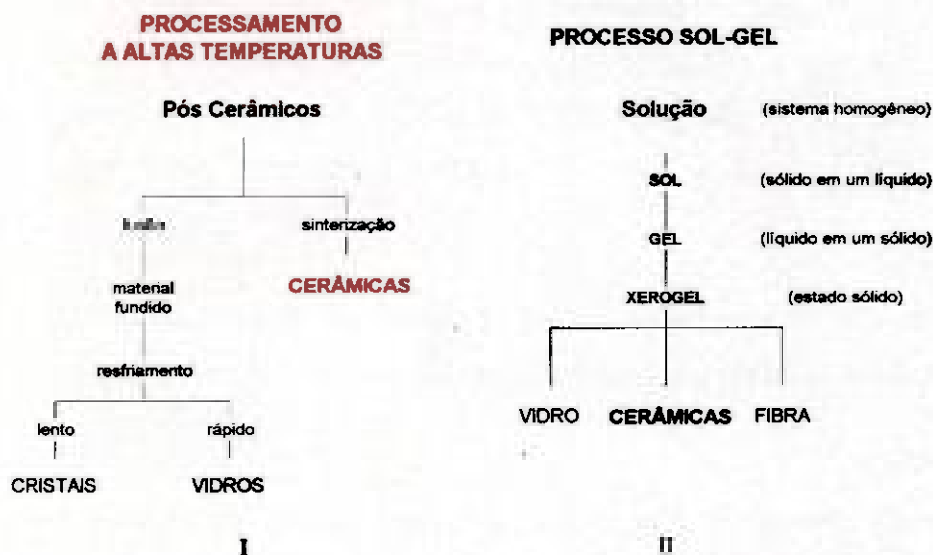


FIGURA 1 – Processamento de materiais cerâmicos através dos métodos convencional e sol-gel.

FONTE – RAMAMURTHI, 1989. p.2, 4.

As condições das reações – o tipo e a concentração dos precursores, a concentração da água, pH, temperatura, solvente e pressão entre outros – afetam as propriedades dos géis. O ajuste destes parâmetros possibilita a fabricação de uma grande variedade de materiais com diferentes naturezas – vidros, materiais cerâmicos e compósitos em diferentes formas: fibras, filmes finos, monolitos, pós e grãos.

Neste trabalho foram analisados os efeitos da radiação eletromagnética - microondas, ultravioleta e raios γ – e do campo magnético nas estruturas de géis de sílica, obtidos através do método sol-gel, usando o tetrametilortossilano (TMOS) como precursor. Na análise nanoestrutural dos géis foram usados a difratometria de raios X, os ensaios BET e o método da impedância complexa (estudo das propriedades dielétricas). Relata-se como exemplos de aplicações, um novo processo de fabricação de dosímetros termoluminescentes sensíveis à radiação γ , usando-se o método sol-gel e a utilização de dopantes terras raras em géis de sílica.

2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são os seguintes:

- (1) Obter géis de sílica através do método sol-gel partindo das misturas TMOS + H₂O, nas concentrações molares de 1:4, 1:8, 1:16 e 1:32 nas seguintes condições: à temperatura e pressão ambientes (condição padrão); na presença de um campo magnético de 0,45 T; sob radiação ultravioleta; sob microondas e sob radiação γ .
- (2) Comparar as estruturas dos materiais obtidos nas diferentes condições.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Processo sol-gel

Tradicionalmente os materiais cerâmicos têm sido fabricados por processos como a sinterização e a fusão que envolvem altas temperaturas. O processo sol-gel é uma rota para a fabricação de vidros, cerâmicas e compósitos por meio do controle da composição e da estrutura no nível molecular, possibilitando a obtenção de uma grande variedade de materiais com diferentes naturezas e formas - fibras, filmes, monolitos, pós e grãos -, podendo ser usado na obtenção de elementos ópticos e dispositivos ópticos integrados, filtros cerâmicos, membranas, supercondutores, catalisadores, materiais magnéticos e nanoestruturados, recobrimentos antioxidantes e anticorrosivos, materiais compósitos, biomateriais, combustível nuclear, etc. (PANEL, 1968; HENCH & VASCONCELOS, 1990; BRINKER & SCHERER, 1990; MEIXNER & DYER, 1999; SCHMIDT & SCHWERTFEGER, 1998; HRUBESH, 1998; WOIGNIER et al., 1998; TILLOTSON et al., 1998; MEZZA et al. 1999; PRICE et al., 2000).

Partindo-se de precursores moleculares como os alcóxidos, obtém-se um reticulado molecular através de reações de hidrólise e condensação. As evoluções estruturais durante a transformação sol → gel e as transições gel → sólido são influenciadas por fatores como temperatura, natureza e concentração do eletrólito (ácido, base), natureza do solvente, tipo do alcóxido precursor e pressão (LIVAGE et al., 1988; BRINKER & SCHERER, 1990; HENCH & WEST, 1990; CORRIU & LECLERCQ, 1996; HÜSING & SCHUBERT, 1998; BRYANS et al., 2000).

Um histórico do desenvolvimento das cerâmicas fabricadas por meio do processo sol-gel desde as suas origens, passando pelas tecnologias correlatas até a era moderna foi feito por WOOD & DISLICH (1995).

As etapas essenciais de um processo genérico sol-gel para a obtenção de materiais cerâmicos são descritas por ROY (1987). Na primeira etapa, os componentes são colocados na forma de uma solução molecular ou iônica, tornando possível a mistura em escala atômica, que é a base para a ultra-homogeneidade obtida através da técnica sol-gel. A fase líquida para a maior parte dos géis óxidos é constituída por um álcool de baixo peso

molecular e os solutos podem ser nitratos inorgânicos, cloretos inorgânicos ou uma variedade de substâncias metal-orgânicas, como os alcóxidos, um dos precursores mais usados no processo sol-gel.

Na segunda etapa ocorre a transformação da solução em um sol. Esta etapa é realizada por meio do ajuste das atividades de algumas espécies, H^+ e OH^- e outros íons, resultando na formação de uma fase sólida dispersa. Muitas vezes um material de partida para as etapas seguintes é um sol estável, podendo também ocorrer a reação entre a solução e os sólidos dispersos.

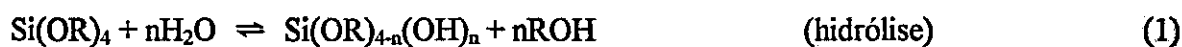
A terceira etapa é a moldagem do sol viscoso e constitui em um passo fundamental na utilização tecnológica do processo. Cada novo desenvolvimento tem um processo diferente para moldar o sol viscoso (ou mesmo o gel, ainda no regime viscoelástico ou plástico) como esferas, fibras, filmes finos, etc.

Em seguida ocorre a transformação de sol para um gel, ou simplesmente a “gelação”. Essa etapa é controlada principalmente pelo pH, força iônica, temperatura e tempo. A manipulação desses parâmetros é um procedimento empírico que deve ser trabalhado para cada composição. Os ajustes necessários nessa etapa para diferentes materiais de partida, especialmente os novos precursores orgânicos e sistemas multicomponentes constituem atualmente uma das principais áreas de pesquisa.

A última etapa compreende a secagem e o tratamento térmico, levando a um xerogel (gel seco) e finalmente a um vidro ou um material cerâmico. Os processos variam com o produto obtido, mas a natureza altamente reativa do xerogel garante que o tempo e a temperatura da reação são menores do que os necessários para os processos tradicionais de se obter materiais cerâmicos.

3.1.1 Química do processamento sol-gel da sílica

No processo sol-gel da sílica, são usadas três reações nucleofílicas bimoleculares para descrever o processo:



e



ou



onde R é um grupo alquila como o CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ou C_4H_9 e n varia de 1 a 4.

As estruturas dos vidros evoluem seqüencialmente como produto de reações sucessivas de hidrólise e condensação e as reações reversas de esterificação e despolimerização alcóolica ou hidrolítica (Equações 1-3).

O resultado macroscópico desta seqüência complexa de reações é a conversão do líquido inicial em um gel que se torna um sólido rígido após a perda do solvente (COWEN et al., 1996).

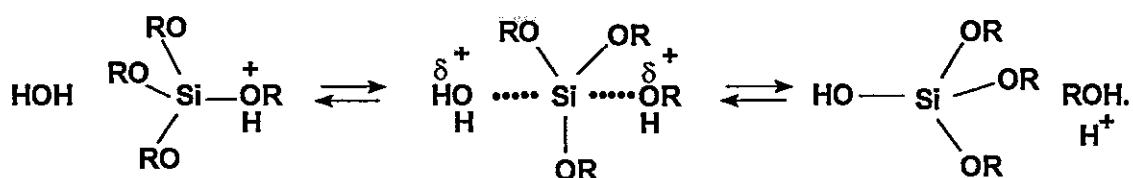
3.1.2 Mecanismos

Tendo como base os estudos de cinética das reações, os efeitos estéricos e indutivos dos grupos funcionais, os efeitos dos solventes e catalisadores na etapa de polimerização e o uso intensivo de novas e sofisticadas técnicas analíticas e de cálculo, foram propostos vários modelos para explicar as reações que ocorrem na hidrólise e/ou condensação das substâncias metal-orgânicas contendo silício no processo sol-gel e em reações similares envolvendo compostos organo-silanos (KHASKIN, 1952; BRINKER, et al., 1984; BRINKER & SCHERER, 1990; HENCH & WEST, 1990; KAY & ASSINK, 1988; JADA,

1987; HOLMES, 1990; JOHNSON et al., 1989; ILER, 1979; SOMMER & FRYE, 1960 a, b; SOMMER et al. 1961; 1964 a, b, c; 1967 a, b, c; MARTIN & GARAFALINI, 1994).

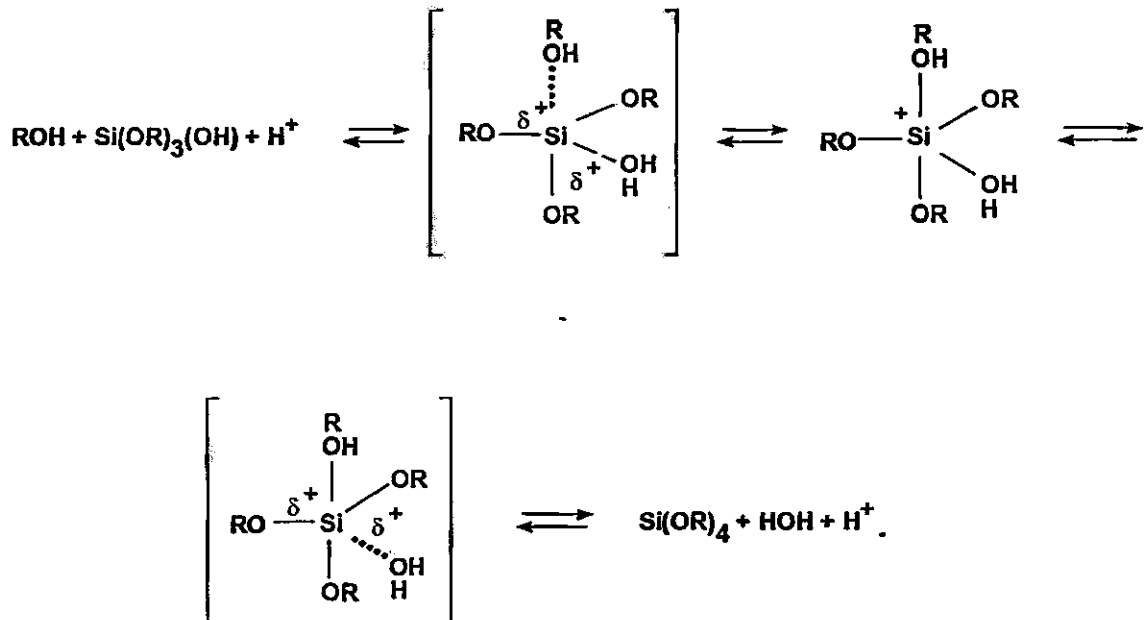
Um dos mecanismos mais aceitos é a reação de substituição nucleofílica bimolecular do silício $S_N2\text{-Si}$, envolvendo intermediários ou estados de transição pentacoordenados.

Numa reação em meio ácido, ocorre, numa primeira etapa uma rápida protonação do grupo alcoxila, a densidade eletrônica do silício diminui, tornando-o mais eletrofílico, mais susceptível a um ataque pela água. No estado de transição, a água ataca o silício e adquire uma carga parcialmente positiva. O alcóxido protonado tem a carga positiva reduzida proporcionalmente, tornando o álcool um bom grupo abandonador. A etapa final ocorre com o deslocamento do álcool, acompanhado pela inversão da configuração do silício tetraédrico:

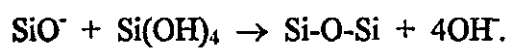


O estado de transição pode ser visto como uma estrutura onde o silício está ligado parcialmente à água e ao álcool; a ligação Si-OH não está totalmente formada e nem a ligação Si-ORH está completamente rompida. As ligações HO--H e OR--H estão com o maior afastamento possível; os três grupos OR e o Si estão em um único plano, com o ângulo de ligação de 120° . As ligações Si-OR estão distribuídas como os aros em uma roda, com as ligações Si...OH H e Si...OR H ao longo do eixo.

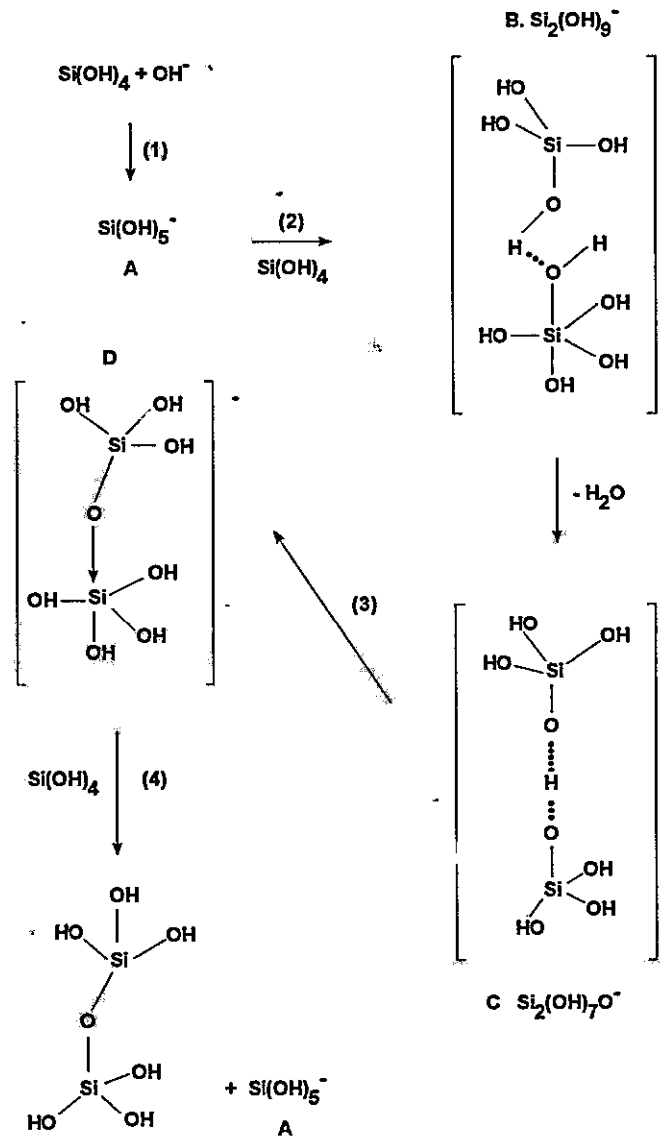
O reverso da reação de hidrólise é a reesterificação e ocorre, provavelmente, através de mecanismos similares aos das reações $S_N2\text{-Si}$, $S_N2^{**}\text{-Si}$ ou $S_N2^*\text{Si}$ (BRINKER & SCHERER, 1990); um mecanismo provável da reação é:



Para explicar a condensação de sistemas silicatos em meio aquoso, ILER (1979) propôs um mecanismo envolvendo o ataque nucleofílico por um silanol desprotonado a um silicato neutro:



JOHNSON e colaboradores (1989) propuseram um mecanismo para a condensação envolvendo um silicato aniônico com pentacoordenação:



Esta condensação ocorre provavelmente através do ataque nucleofílico de um grupo $\text{H}_3\text{O}_3\text{SiO}^-$ a um silício tetracoordenado, criando um dímero contendo um silício pentacoordenado e a liberação subsequente de uma hidroxila para formar um dímero estável com 2 átomos de silício tetracoordenados.

3.1.3 Modelos de estrutura na etapa de polimerização

O interesse no processamento sol-gel da sílica levou ao uso de diferentes técnicas buscando a compreensão das alterações físicas e químicas que ocorrem na hidrólise e na condensação dos alcóxidos de silício. A elucidação das rotas do crescimento molecular na polimerização da sílica, com a identificação dos polissilicatos intermediários é uma etapa importante na compreensão do processo no nível molecular (KLEMPERER et al., 1988).

De acordo com BRINKER et al. (1994), evidências baseadas na ^{29}Si -RMN (ressonância magnética nuclear do Si - 29) e no espalhamento de raios X de ângulo rasante - SAXS - indicam que dependendo das condições das sínteses, partindo de alcóxidos de silício, pode ser preparado um amplo espectro de estruturas, incluindo polímeros pouco ramificados até partículas totalmente condensadas (FIG. 2).

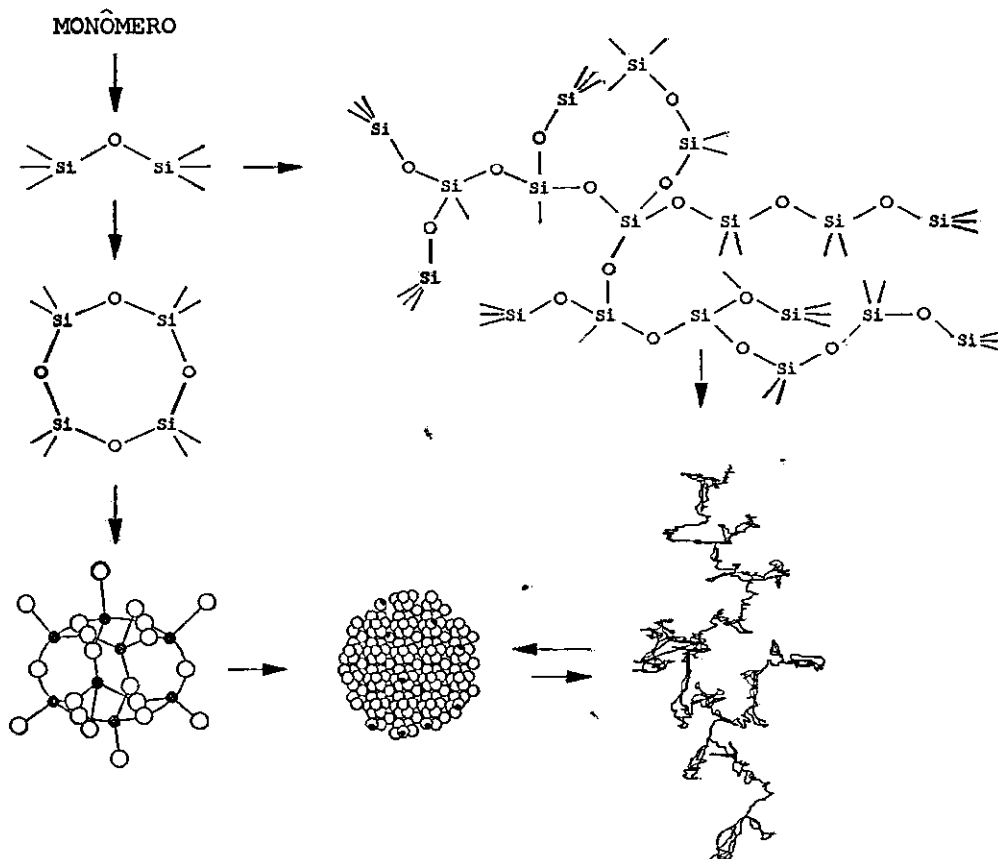


FIGURA 2 - Rotas possíveis de condensação na polimerização da sílica.

FONTE - BRINKER et al., 1994. p.86.

A distinção entre polímeros e partículas pode ser feita através da espectroscopia de ^{29}Si -RMN, e do espalhamento de raios X de ângulo baixo tendo como base a distribuição das espécies $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_n$, onde x , y , n podem assumir os valores 0, 1, 2, 3, 4, tal que $x + y + n = 4$. O uso destas técnicas permite a caracterização do arranjo geométrico na faixa de 1 nm a 1000 nm, na etapa final do processo (BRINKER et al. 1994 e DEVREUX et al., 1990).

ZERDA et al. (1986) demonstraram que a espectroscopia Raman pode ser usada como ferramenta para prever e monitorar o crescimento de partículas poliméricas no processamento sol-gel. As intensidades relativas do Raman refletem as dimensões das partículas, a forma e o grau de condensação polimérica.

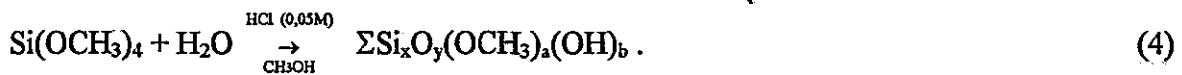
ARTAKI et al. (1985) usaram pela primeira vez às espectroscopias Raman e RMN para o estudo de hidrólise do TMOS. O uso da ^{29}Si -RMN limitou-se ao estágio inicial do processo sol-gel, antes da formação das espécies oligoméricas altamente condensadas. O espalhamento Raman possibilitou a obtenção de dados através de toda a reação, até após a gelação. As diferenças nas massas e nas constantes de força das várias espécies de silício monoméricas parcialmente hidrolisadas permitiram o estudo das diferentes espécies de polímeros de baixa ordem formados.

LIPPERT et al. (1988) estenderam o trabalho de ARTAKI et al. (1985) e identificaram através da espectroscopia Raman oito produtos intermediários da reação sol-gel do TMOS. O estudo possibilitou uma análise mais detalhada da dependência do pH (nas faixas de 2,5 a 12) nas etapas de hidrólise e condensação.

RAMAMURTHI (1989) desenvolveu um procedimento analítico utilizando a cromatografia gasosa, a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) e a espectroscopia de ressonância magnética do ^{29}Si e do ^1H para determinar as estruturas dos polissilicatos intermediários de baixo peso molecular ($1 \leq x \leq 6$) no $[\text{Si}_x\text{O}_y](\text{OCH}_3)_a$ formados durante a hidrólise parcial de uma solução metanólica do tetrametilortossilicato e do octametiltrissilicato em condições similares de reação.

O uso nos experimentos de quantidades sub-estequiométricas de água (razão água/silício < 1) nas reações de hidrólise e condensação de alcóxidos de silício, evitou a formação de muitas espécies que dificultam enormemente a identificação de substâncias além do estágio

de trissilicatos. A reação do tetrametilortossilicato (3 molar) com a água (1,8 molar) em meio ácido, deu origem a uma mistura de ésteres polissilicatos ácidos, conforme mostra a Equação 4:



A FIG. 3 ilustra alguns exemplos de polissilicatos oligoméricos correspondendo a uma situação onde $b = 0$ na Equação (4).

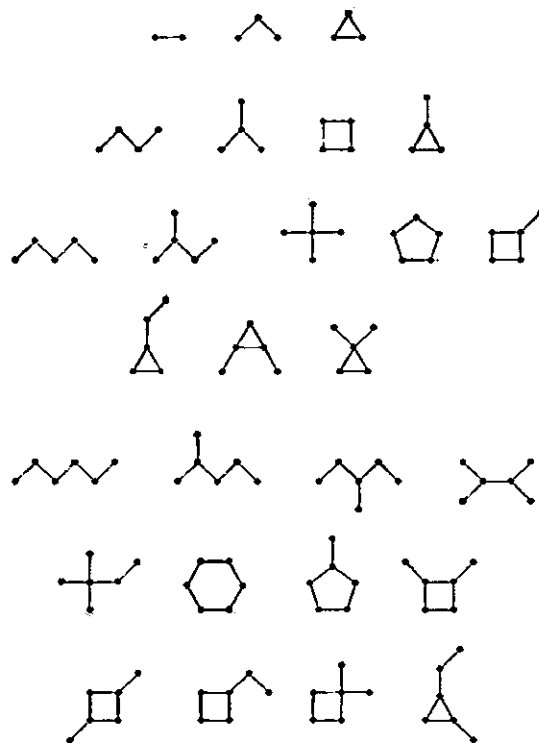


FIGURA 3 - Estruturas possíveis de reticulados siloxanos acíclicos e monocíclicos para di, tri, tetra, penta e hexassilicatos.

FONTE - RAMAMURTHI, 1989. p.8.

Os vértices representam os centros de silício em cada reticulado Si_xO_y e as linhas representam os átomos de oxigênio entre os centros de silício, com a valência 4 do silício sendo satisfeita pela adição do número necessário de grupos OCH_3 . Por exemplo o composto $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ é representado por $\bullet-\bullet$.

3.1.4 Dados termodinâmicos das reações

A cinética das reações de condensação da sílica têm sido amplamente estudadas através do uso de várias técnicas espectroscópicas e de espalhamento (HENCH & WEST, 1992). Devido à multiplicidade de reações simultâneas durante a reação, é difícil obter informações sobre eventos individuais, usando-se somente dados experimentais.

PEREIRA et al. (1998) utilizaram técnicas *ab initio* para estudar mecanismos e energias de condensação de dois monômeros de $\text{Si}(\text{OH})_4$ em um ambiente hidratado simulado. As energias de ativação encontradas são compatíveis com resultados experimentais para as reações de condensação da sílica em sistemas sol-gel.

Dois mecanismos de condensação foram estudados detalhadamente: o mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, onde o ataque ocorre do lado oposto ao grupo abandonador, e o ataque lateral, com a formação de um composto de silício pentacoordenado mais energético do que o obtido na rota anterior. O mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ parece ser uma rota mais fácil para a conversão dos reagentes aos produtos -energia $6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ menor do que no ataque lateral. Entretanto, o estudo mostrou que vários outros mecanismos ainda que energeticamente e estatisticamente menos favoráveis são possíveis e devem ocorrer simultaneamente em solução PEREIRA et al. (1998).

A evolução total da energia desde os reagentes neutros até a obtenção dos produtos neutros é ilustrada na FIG. 4. A diferença na energia entre os reagentes e os produtos é pequena, somente $-0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

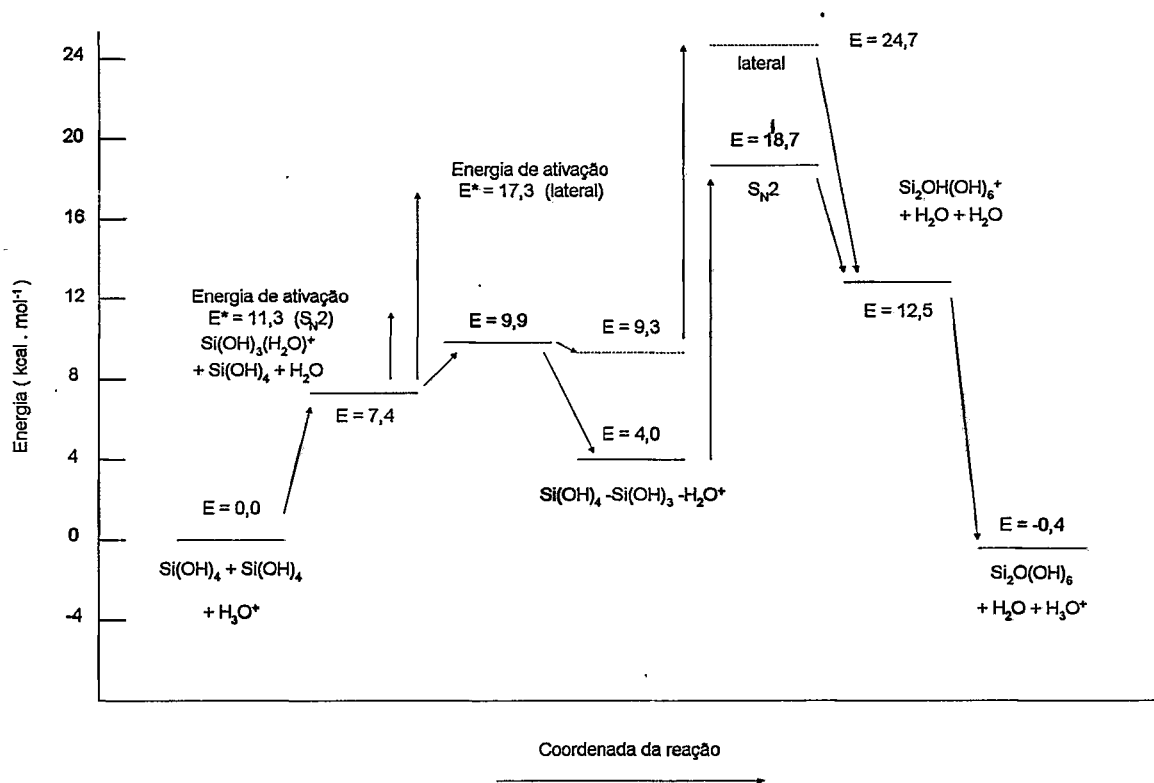


FIGURA 4 - Evolução da energia (kcal . mol⁻¹) durante a reação de condensação para os mecanismos S_N2 e de ataque lateral.

FONTE - PEREIRA et al., 1998. p.1388.

Um conhecimento dos calores de formação e das energias de dissociação das ligações químicas sempre foi tido como fundamental para a compreensão das reações químicas e reatividades das substâncias (WALSH, 1989).

Nas TAB. 1-6 são apresentados dados disponíveis na literatura de parâmetros termodinâmicos de compostos de silício, obtidos pelos métodos tradicionais de calorimetria e/ou cálculos da química teórica - teoria de valência WALSH (1989); LIDE (1996); DEWAR et al. (1986).

TABELA 1

Valores experimentais das entalpias padrão de silanóis, siloxanos e éteres silil.

Composto	Entalpia padrão de formação ΔH_f° (kJ . mol ⁻¹)
(CH ₃) ₃ SiOH	-500 ± 3
[(CH ₃) ₃ Si] ₂ ⁰	-777 ± 6
(CH ₃) ₃ SiOC ₂ H ₅	-498 ± 4
(CH ₃) ₃ SiOC ₃ H ₇	-515 ± 4
(CH ₃) ₃ SiOC ₂ H ₄ CH ₃	-524 ± 4
(CH ₃) ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₂	-777 ± 5
(C ₃ H ₇) ₂ Si(C ₂ H ₅) ₂	-851 ± 4
CH ₃ Si(OCH ₃) ₃	-941 ± 4
CH ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	-1045 ± 5
Si(OCH ₃) ₄	-1179 ± 4
Si(OC ₂ H ₅) ₄	-1315 ± 4
Si(OC ₃ H ₇) ₄	-1397 ± 5

FONTE - WALSH, 1989. p.381.

A TAB. 2 ilustra valores das entalpias de redistribuição de algumas reações de desproporcionamento de poliéteres silil e siloxanos.

TABELA 2

Entalpias de redistribuição de algumas reações de desproporcionamento de silil poliéteres e siloxanos

Reação de desproporcionamento	ΔH_f^0 (kJ . mol ⁻¹)
$2(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_4\text{Si} + (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	-12
$2(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	+10
$2\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	-1
$2(\text{CH}_3)_3\text{SiOH} \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-20
$2(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3 \rightleftharpoons [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{O}$	-34
$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-23

FONTE - WASLH, 1989. p.382.

TABELA 3

Calores de formação de alguns compostos contendo silício.

Composto	ΔH_f (kcal . mol ⁻¹)
SiH	86,4
SiH ₂	58,6
SiH ₄	7,3
(CH ₃) ₂ SiH ₃	-7,8
(CH ₃) ₂ SiH ₂	-20,0
(C ₂ H ₅) ₂ SiH ₂	-43,6
(CH ₃) ₃ SiH	-37,4
(CH ₃) ₄ Si	-57,1
SiF	1,7
SiF ₂	-147,9
SiF ₄	-385,9
SiO	-22,6
(CH ₃) ₃ SiOH	-119,4

FONTE - DEWAR et al. 1986. p.376.

TABELA 4

Energias de dissociação silício-oxigênio em compostos de silício.

Ligação	Energia de dissociação (kJ . mol ⁻¹)
(CH ₃) ₃ Si-OH	536 ± 8
(CH ₃) ₃ Si-OCH ₃	477 ± 9
(CH ₃) ₃ Si-C ₂ H ₅	484 ± 9
(CH ₃) ₃ Si-OSi(CH ₃) ₃	(549)*
(CH ₃) ₃ SiO-H	(493)*
(CH ₃) ₃ SiO-CH ₃	(384)*
(CH ₃) ₃ SiO-C ₂ H ₅	(390)*

* valores entre parênteses são estimativas

FONTE - WASLH, 1989. p.382.

TABELA 5

Força das ligações químicas em moléculas diatômicas e poliatômicas.

ligação	energia de ligação (kJ . mol ⁻¹)
moléculas diatômicas	
H-C	338,4 ± 1,2
H-Si	≤ 299,2
H-O	427,6
C-O	1076,5 ± 0,4
C-C	607 ± 21
C-Si	451,5
O-O	498,36 ± 0,17
Si-O	799,6 ± 13,4
Si-Si	326,8 ± 10,0
moléculas poliatômicas	
H-SiH ₃	384,1 ± 20
HO-Si(CH ₃) ₃	536

FONTE - LIDE, 1996. p.9-51 - 9-52, 9-63 - 9-69.

TABELA 6

Entalpia de formação de radicais livres.

Espécie	Entalpia de formação ΔH_f^0 (kJ . mol ⁻¹)
•CH	596,4 ± 1,2
•CH ₂ (triplete)	390,4 ± 4
•CH ₂ (simpleto)	428,3 ± 4
•CH ₃	146,4 ± 0,4
•OH	39,3

FONTE - LIDE, 1996. p.9-69.

Na TAB.7 estão relacionadas as forças intermoleculares passíveis de atuar nas várias espécies iônicas e moleculares presentes no processamento sol-gel.

TABELA 7

Forças intermoleculares.

Tipo da interação	Dependência da energia potencial em função da distância	Energia típica (kJ . mol ⁻¹)	Comentário
íon-íon	1/r	250	somente entre íons
íon-dipolo	1/r ²	15	
Dipolo-dipolo	1/r ³	2	entre moléculas polares estacionárias
Dipolo-dipolo	1/r ⁶	0,3	entre moléculas polares com movimento de rotação
Forças de dispersão de LONDON	1/r ⁶	2	entre todos os tipos de moléculas

A energia de uma ligação de hidrogênio A-H...B é tipicamente da ordem de 20 kJ . mol⁻¹

FONTE - ATKINS, 1991. p.188.

3.1.5 Compostos híbridos

Muitas estruturas contendo ligações metal - não metal conhecidas como materiais cerâmicos têm sido fabricadas tradicionalmente pela fusão ou sinterização de misturas complexas de compostos inorgânicos como os óxidos metálicos (KINGERY et al., 1976).

Nas últimas décadas, novas possibilidades para a sua síntese foram identificadas pelo uso de rotas químicas, incluindo os métodos sol-gel para vidros e cerâmicas (BRINKER & SCHERER, 1990). Nestes processos, a síntese de reticulados inorgânicos começa à baixas temperaturas com a polimerização de monômeros de alcóxidos metálicos multifuncionais e termina com a remoção dos subprodutos orgânicos da polimerização, dos solventes, do monômero residual e outros produtos orgânicos (STUPP & BRAUN, 1997). Estes métodos oferecem a possibilidade de se obter cerâmicas quimicamente mais homogêneas, novas formas de precursores fluídos e o controle da forma da partícula que é importante no processamento posterior (STUPP & BRAUN, 1997). O uso de moléculas orgânicas relativamente simples para manipular a microestrutura inorgânica de biomateriais, cerâmica e semicondutores, constitui-se numa ferramenta poderosa para o processamento de novos materiais (STUPP & BRAUN, 1997).

FIROUZI et al. (1995) descrevem um modelo que usa a organização cooperativa de espécies moleculares inorgânicas e orgânicas em arranjos estruturais tridimensionais para a síntese de materiais nanocompósitos. Neste modelo, as propriedades e estruturas de um sistema são determinadas pelo inter-relacionamento dinâmico entre pares iônicos e espécies orgânicas. Fases diferentes podem ser obtidas através de pequenas variações nos parâmetros controlados da síntese, incluindo a mistura da composição e a temperatura.

As várias características do processo sol-gel (precursores metal-orgânicos, solventes orgânicos, -baixas temperaturas de processamento) permitem a introdução de moléculas orgânicas “frágeis” dentro do reticulado inorgânico (SANCHEZ & RIBOT, 1994), que podem melhorar as características das matrizes. Podem ser mencionados como exemplos as modificações das propriedades mecânicas, o processamento mais fácil de filmes e fibras, a moldagem com formas mais próximas de várias peças para dispositivos ópticos, o controle da porosidade e ajuste do equilíbrio eletrofilico/hidrofóbico (SANCHEZ & RIBOT, 1994). Além disso, os compostos orgânicos podem contribuir para uma propriedade peculiar do

material (propriedades ópticas ou elétricas, reações eletroquímicas, reatividade química ou bioquímica). A parte inorgânica do material contribui para as resistências mecânica e térmica, permite a modulação do índice óptico e pode levar, também, a propriedades eletroquímicas, elétricas ou magnéticas (SANCHEZ & RIBOT, 1994).

O processo sol-gel permite a síntese de novos compostos híbridos orgânico-inorgânicos que são compósitos na escala nanométrica e possuem propriedades novas (SANCHEZ & RIBOT, 1994).

No aprimoramento dos materiais poliméricos existentes e no projeto de novos polímeros, tem sido dada grande atenção às sínteses de materiais inorgânicos complexos, com ordem de longo alcance. Uma abordagem típica usa reticulados orgânicos como agentes estruturais orientadores da estrutura (WEGNER, 2000). A morfologia final é determinada, então pela organização de espécies inorgânicas e orgânicas nos arranjos estruturados tridimensionais (WEGNER, 2000).

A FIG.5 é uma representação esquemática da síntese de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos usando o processo sol-gel.

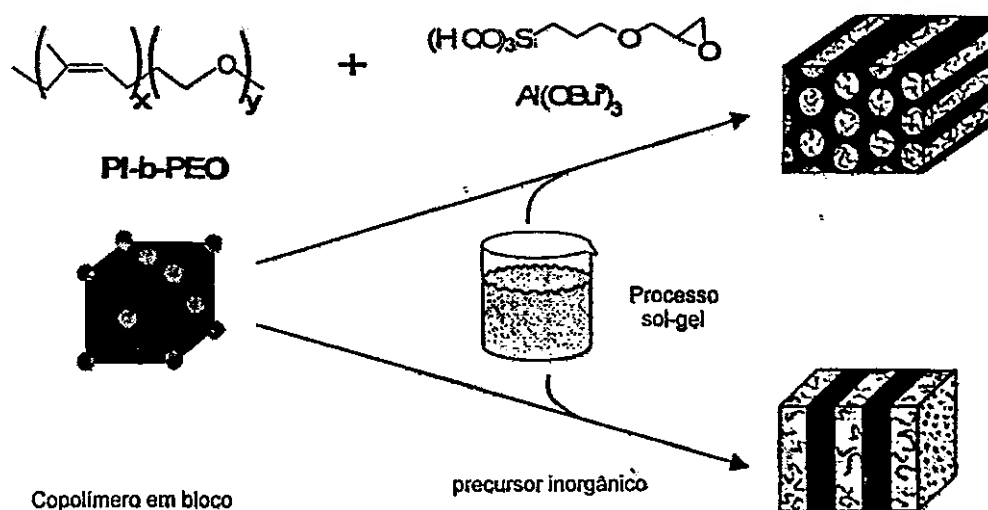


FIGURA 5 – Representação esquemática da síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

FONTE – WEGNER, 2000. p.258.

Nos anos recentes, tem sido dedicada uma intensa pesquisa ao estudo dos sistemas híbridos orgânicos-inorgânicos e o processo sol-gel é uma técnica adequada para a síntese da parte inorgânica destes compostos híbridos (MATĚJKA et al. 1998), permitindo a formação controlada do reticulado tridimensional, tendo como bases a estrutura da molécula precursora (CHEVALIER et al. 1998).

A síntese de materiais inorgânicos com formas complexas, usando rotas que exploram as interações entre moldes orgânicos supramoleculares e moléculas de precursores inorgânicos para criar um sólido poroso ordenado tem atraído grande interesse por causa da imensa gama de aplicações potenciais (HUO et al. 1994). Diferentes estratégias para a síntese de materiais compósitos ordenados, são também relatadas por HUO et al. 1994.

Partindo do tetraetilortossilano – TEOS como precursor da sílica, YANG et al. (1997) descrevem a síntese de materiais inorgânicos com formas complexas, obtendo sílicas mesoporosas com morfologias curvas, incluindo formas toroidais, espirais e esféricas. Outros exemplos de sínteses de sílica mesoporosas são relatadas por YANG et al. (1996a) e YANG et al. (1996b).

A impressão molecular (*molecular imprinting*) tem recebido recentemente muita atenção como um meio para a criação de uma memória espacial de moléculas modelo (*template*) em matrizes poliméricas altamente entrelaçadas (WHITCOMBE et al., 1995).

A impressão molecular tem como objetivo a fabricação de materiais sólidos contendo grupos químicos funcionais organizados no reticulado através de interações covalentes ou não-covalentes com as moléculas do modelo (*imprint*) durante o processo de síntese. A remoção posterior das moléculas modelo deixa sítios projetados para o reconhecimento de pequenas moléculas, tornando o material projetado ideal para aplicações como separações, sensores químicos e catalisadores (KATZ & DAVIS, 2000). No processo desenvolvido por KATZ & DAVIS (2000), as moléculas do imprint reagem inicialmente com o TEOS em uma copolimerização sol-gel em meio ácido (FIG. 6), introduzindo grupos químicos orgânicos no reticulado, que após tratamentos químicos e físicos levam à obtenção de sílicas mesoporosas, amorfas, possuindo grupos orgânicos com propriedades específicas (KATZ & DAVIS, 2000).

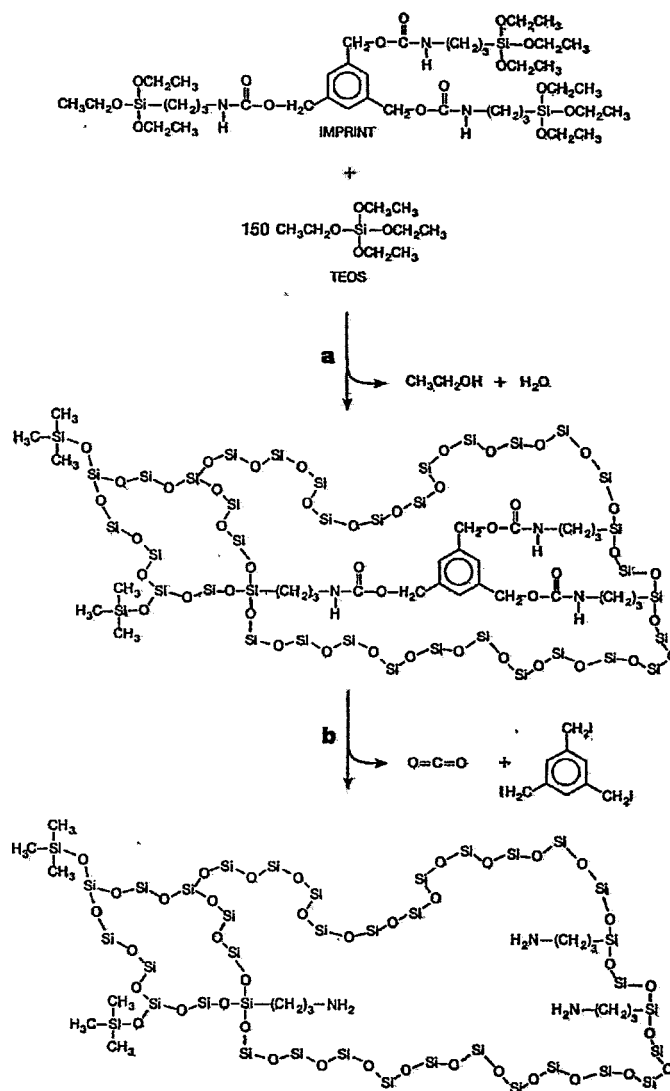


FIGURA 6 – Esquema da copolimerização sol-gel em meio ácido para a fabricação de materiais híbridos através da impressão molecular.

FONTE – KATZ & DAVIS, 2000. p. 286.

YANG et al. (1998) desenvolveram um procedimento simples para preparar estruturas hierarquicamente ordenadas combinando, ao mesmo tempo ou sequencialmente, micromoldagem, moldagem de esferas de látex e montagem cooperativa de espécies inorgânicas hidrolisadas e copolímeros anfífilos. Os materiais obtidos através deste processo apresentavam ordenação estrutural em escalas de comprimento variando de 10 nm até 5×10^{-4} m. Foram obtidos materiais macro e mesoporosos de várias composições, incluindo óxido de silício, óxido de nióbio e óxido de titânio (YANG et al., 1998). Ainda de acordo com YANG et al. (1998), a montagem de um copolímero em bloco pelo método sol-gel inorgânico em torno de um arranjo organizado de esferas de látex em um molde, leva à estruturas singulares com textura complexa, com aplicações tecnológicas promissoras como catálises, separações seletivas, arranjos de sensores, guias de ondas, dispositivos eletrônicos e magnéticos miniaturizados e cristais fotônicos especiais.

WANG et al. (1998) descrevem uma rota simples e atraente para a fabricação de reticulados tridimensionais com camadas de géis de sílica tendo como base processos sol-gel e técnicas de “auto montagem de camadas”. De acordo com os autores, através desta abordagem seria possível obter-se materiais com uma ampla faixa de aplicações tecnológicas, incluindo sensores químicos, superfícies bioativas e quimicamente reativas, nanoestruturas auto-montadas ou eletrônica e óptico-eletrônica molecular (WANG et al. 1998).

3.1.6 Encapsulamento de material biológico

Demonstrou-se em meados de 1980 que os novos materiais obtidos pelo método sol-gel podiam ser dopados com vários compostos químicos, incluindo moléculas orgânicas e bioorgânicas – enzimas e anticorpos - (SHEN & KOSTIC, 1997; AVNIR, 1995; SLAMA-SCHWOK et al., 1991), abrindo-se uma nova e promissora área de aplicação do método sol-gel.

As condições brandas do processo sol-gel (i.e. pH e temperatura) constituem-se em uma maneira para a imobilização de microorganismos, retendo ainda as suas biofuncionalidades nas matrizes de sílica. Após a imobilização, as células podem ser liofilizadas ou pirolizadas para remover total ou parcialmente o material orgânico, deixando para trás vazios na matriz de sílica. Alternativamente, células intatas em posições conhecidas de um arranjo matricial

endereçável poderiam achar aplicações em bibliotecas para a varredura de genomas. Tanto as células vivas quanto as células mortas são de interesse, as células vivas retêm toda a sua biofuncionalidade, ao passo que as células mortas podem ainda reter biomoléculas ativas que possuam aplicações específicas (CHIA et al., 2000).

CHEN et al. (1998), HELLER & HELLER (1998), discutem interações eletrostáticas entre as enzimas na sílica hidratada, que exercem influência na estabilidade e/ou na perda de atividade de proteínas imobilizadas em géis de sílica hidratada.

GILL & BALLESTEROS (1998) relatam o esforço vigoroso para se conseguir técnicas genéricas de encapsulação de materiais biológicos com a tecnologia sol-gel para a imobilização eficaz de substâncias biológicas sensíveis, especialmente proteínas e células em matrizes inorgânicas e compósitos fisicoquimicamente resistentes. Eles descrevem uma nova classe de precursores baseados em silicatos polióis e siloxanos polióis, especialmente os obtidos de glicerol - ésteres de silicatos e siloxanos.

A metodologia foi estendida aos metassilicatos, alquilsiloxanos, siloxanos com funções específicas e compósitos sol-gel. O desempenho dos materiais encapsulados obtidos é comparado ou supera o dos sol-biogéis convencionais e outros produtos imobilizados para aplicações como biocatalisadores, biossensores e aplicações de biodiagnóstico (GILL & BALLESTEROS, 1998).

Apesar de um grande número de artigos indicando sucessos no encapsulamento de moléculas de proteínas em matrizes de sílica porosa transparente através do processo sol-gel usando alcóxidos como precursores, sabe-se que a presença do álcool nestes processos tem levado à desnaturação das proteínas, causando o desdobramento da cadeia, a agregação e destruição das estruturas secundárias e terciárias das proteínas a uma extensão significativa (LIU & CHEN, 1999).

LIU & CHEN (1999) desenvolveram um processo sol-gel isento de álcool para encapsulação de materiais biológicos em uma matriz transparente. Como ponto de partida para o encapsulamento das proteínas foi usada uma solução aquosa coloidal de sílica e a transição sol-gel foi induzida pela coagulação, evitando a necessidade do uso de álcool. Os estudos efetuados com as proteínas citocromo c, catalase, mioglobina e hemoglobina

demonstraram uma melhor estabilidade do que quando se usa o processo sol-gel convencional, tendo como base o uso de alcóxidos (LIU & CHEN, 1999).

WILLIAMS & HUPP (1998) desenvolveram um sensor para álcoois e aldeídos, por meio do encapsulamento da enzima ADH (álcool desidrogenase) em uma matriz de sílica obtida pelo método sol-gel.

A sílica propicia uma estabilidade suficiente à enzima, permitindo o uso analítico do sensor em ambientes que normalmente levariam à desnaturação de biomoléculas – vapor e líquidos não polares como o hexano e a gasolina.

Estratégias para a conversão do CO₂ da atmosfera em metanol proporcionam novas tecnologias promissoras, não só para a reciclagem do gás do efeito estufa, mas para a produção eficaz de combustíveis alternativos (OBERT & DAVE, 1999). Os catalisadores óxidos são usados predominantemente na fixação industrial do dióxido de carbono (OBERT & DAVE, 1999; BELEY et al., 1986).

Uma abordagem única nesta direção envolve o uso de enzimas como catalisadores para a conversão de dióxido de carbono em metanol (KUWABATA & TSUDA, 1994). O uso de enzimas é particularmente atraente para a geração de metanol diretamente do dióxido de carbono gasoso, em um processo à baixas temperaturas (OBERT & DAVE, 1999).

OBERT & DAVE (1999) relatam a redução seqüencial enzimática acoplada do dióxido de carbono a metanol usando uma série de reações catalisadas por três diferentes hidrogenases (FIG. 7).

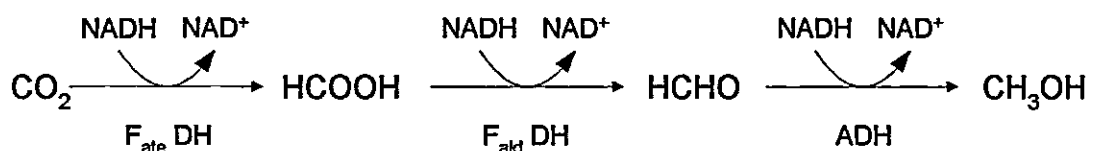


FIGURA 7 - Conversão do dióxido de carbono para metanol por meio de catálise enzimática.

FONTE – OBERT & DAVE, 1999. p.12193.

A característica marcante deste novo processo é que as enzimas são encapsuladas em uma matriz de sílica porosa através do processo sol-gel. Os resultados obtidos indicam que o confinamento do sistema enzimático nos nanoporos da sílica altera a termodinâmica e o equilíbrio final da reação (OBERT & DAVE, 1999). Observa-se na TAB.8 que a produção do metanol é significativamente aumentada quando comparada com o processo enzimático em solução, com os rendimentos variando de 40% a 90%.

TABELA 8

Comparação relativa da produção de metanol em solução e em enzimas encapsuladas (processo sol-gel).

NAD (μmol)	Solução			Sol-gel		
	MeOH (μmol)	MeOH/ NADH	* rendimento %	MeOH (μmol)	MeOH/ NADH	* rendimento %
50	1,3 \pm 0,7	0,02	7,8	15,2 \pm 0,4	0,30	91,2
100	7,0 \pm 0,9	0,9	21,0	26,6 \pm 0,6	0,26	79,8
150	10,2 \pm 0,6	0,07	20,4	28,5 \pm 0,7	0,19	57,0
200	11,2 \pm 0,9	0,05	16,8	29,2 \pm 0,6	0,15	43,8

* rendimento = $[\text{moles de MeOH} / \{0,33(\text{moles de NADH})\}] \times 100$

FONTE – OBERT & DAVE, 1999. p.12193.

3.2 Microondas

3.2.1 Introdução

O aquecimento dos reagentes ainda permanece como a maneira usual de se estimular as reações químicas que ocorrem lentamente sob condições ambientes. Técnicas fotoquímicas, catalíticas, sonoras e o uso de alta pressão, também têm sido usadas para acelerar as reações (MINGOS & BAGHURST, 1991).

O uso da radiação microondas como alternativa para o aquecimento convencional (MINGOS & BAGHURST, 1991) tem sido aplicado de uma maneira crescente na indústria, constitui-se em uma nova rota para síntese de compostos químicos e é uma área de pesquisa que se desenvolve rapidamente (RAO et al., 1999).

MURRAY et al. (1994) descrevem o uso das microondas para iniciar várias reações químicas como sínteses do tipo S_N2 (substituição nucleofílica bimolecular), polimerização e preparo de poliuretanos e poliamidas e sínteses de microgéis coloidais. CADDICK (1995), MAJESTICH & HICKS (1995) e BOSE et al. (1991) fizeram uma extensa revisão do uso das microondas em substituição ao aquecimento tradicional de reações orgânicas. MINGOS & BAGHURST (1991), BAGHURST et al. (1988), CHATAKONDU et al. (1989), ALLOUM et al. (1989), GEDYE & WEI (1998) e GEDYE et al. (1986) dão exemplos de aplicações à reações e/ou sínteses de compostos organometálicos, compostos de coordenação, sínteses orgânicas, zeólitas, compostos de intercalação, abordando também, a química do processamento de materiais supercondutores, sínteses de reações no estado sólido e reações de decomposição. WHITTAKER & MINGOS (1992, 1993 e 1995) pesquisaram a aplicação direta das microondas em sínteses químicas e em reações no estado sólido envolvendo pós metálicos e pós metálicos / gás. RAO et al. (1999) relatam a síntese de materiais inorgânicos sob microondas.

O processamento de materiais cerâmicos através das microondas é descrito por SUTTON (1989), que enfoca os aspectos de controle (umidade, espessura e defeitos), processamento por plasma (sínteses e sinterização induzida), processamento no estado líquido (soluções e suspensões) e processamento no estado sólido (secagem, queima do aglutinante, aquecimento/queima, calcinação, sinterização e fusão).

As características do aquecimento por microondas, suas vantagens sobre os métodos convencionais, os desafios e questões atuais, as atividades de pesquisa e equipamentos usados no processamento de materiais são relatados por CLARK & SUTTON (1996).

3.2.2 Interações das microondas com a matéria

No espectro eletromagnético, a região das microondas está situada entre a radiação infravermelho e a frequência de rádio, FIG. 8 e corresponde aos comprimentos de onda de 1 cm até 1 m (frequências de 30 GHz até 300 MHz, respectivamente). A maior parte do espectro das microondas é usada para o RADAR – comprimentos de onda entre 1 cm e 25 cm – e o restante da faixa espectral das microondas é usado para comunicações. Os sistemas industriais de aquecimento por microondas operam somente em faixas estreitas, centralizadas em 900 MHz (33,3 cm) e 2,45 GHz (12,2 cm) (MINGOS & BAGHURST, 1991; RAO et al., 1999). Os fornos domésticos de microondas operam geralmente a 2,45 GHz.

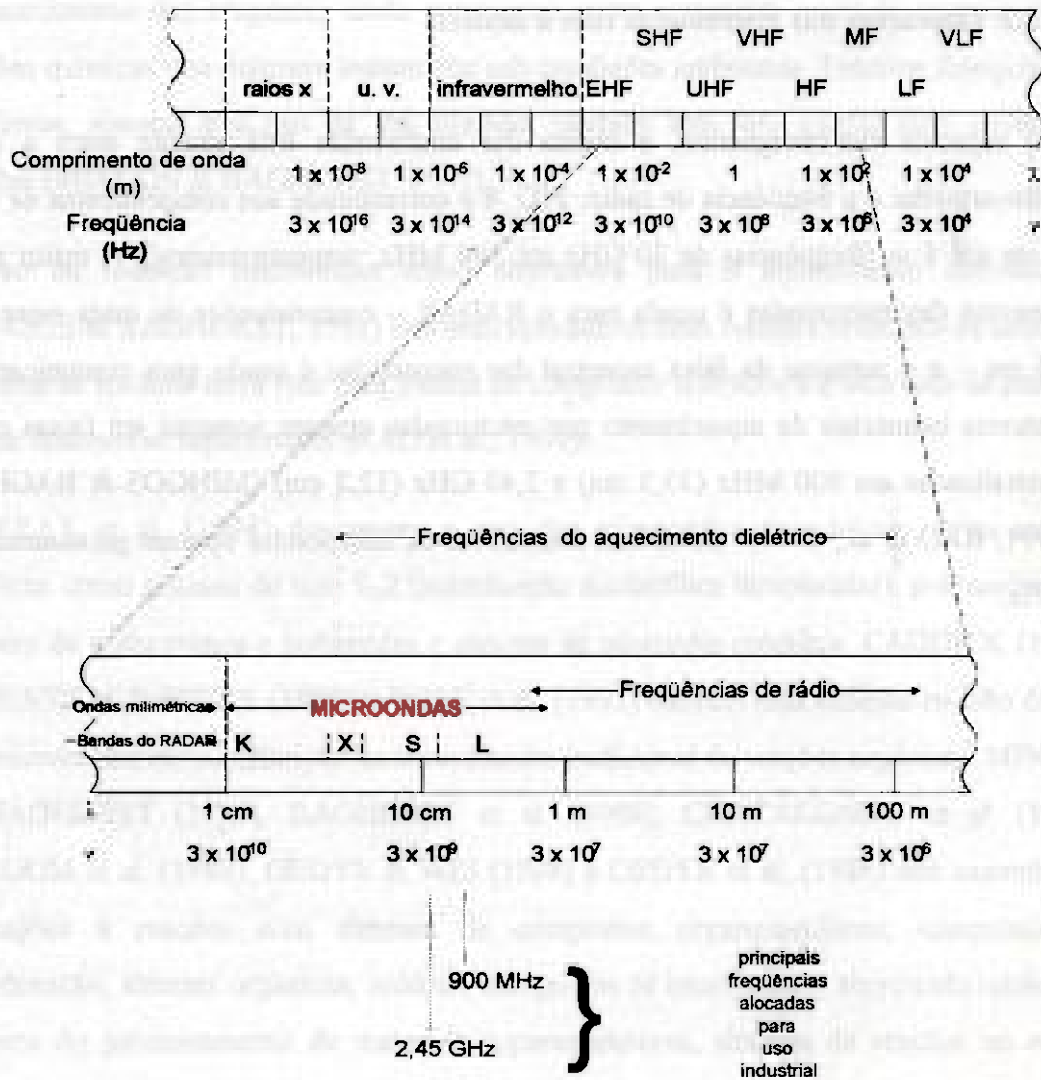


FIGURA 8 - Espectro eletromagnético indicando as freqüências usadas no aquecimento dielétrico.

FONTE - MINGOS & BAGHURST, 1991. p.3.

Na espectroscopia molecular na região das microondas, são estudadas as transições entre os estados rotacionais quantizados das moléculas, definido pela relação: energia rotacional $E_j = J(J + 1)h^2/8\pi I^2$, onde J é o número quântico rotacional, I é o momento de inércia e h é a constante de Planck (MINGOS & BAGHURST, 1991).

Os espectros das substâncias na fase gasosa, apresentam muitas bandas agudas na faixa de frequência entre 3 GHz a 60 GHz. Nos líquidos e nos sólidos, onde as moléculas geralmente não estão livres para efetuar o movimento de rotação independentemente, os espectros são muito largos para serem observados. Os efeitos térmicos da perda dielétrica são relevantes nestas fases e devem ser diferenciados dos efeitos espectroscópicos das microondas (MINGOS & BAGHURST, 1991).

3.2.3 Efeitos térmicos das microondas

O aquecimento dielétrico através das microondas tem atraído a atenção dos químicos na última década. Inicialmente a redução na escala do tempo das reações químicas efetuadas nas cavidades de microondas foram atribuídas a “*um efeito específico das microondas*” (GABRIEL et al., 1998). Posteriormente os estudos mais detalhados das medidas levaram à conclusão que as reações químicas que ocorrem sob as microondas são governadas pelos mesmos princípios fundamentais da termodinâmica e da cinética, como nas reações que ocorrem sob condições normais (RANER & STRAUSS, 1992; RANER et al., 1993). JACOB & CHIA (1995) discutem os resultados conflitantes das interações térmicas e não térmicas da radiação microonda com os materiais, relatados na literatura.

De acordo com GALEMA (1997), parece já haver um consenso que o principal fator para o aumento da velocidade das reações é o *regime de temperatura diferente*, causado pelo aquecimento dielétrico das microondas. O efeito térmico pode ser causado, também, por um aquecimento inicial mais rápido, ou ainda devido à ocorrência pontual de temperaturas mais altas (enquanto a temperatura global da reação permanece mais baixa). Além disto, as reações podem transcorrer sob pressões elevadas, quando são usados frascos especiais fechados.

3.2.4 Fundamentos teóricos

Um material dielétrico contém dipolos permanentes ou induzidos que atuam como um capacitor – material que permite o armazenamento de cargas, mas não conduz corrente elétrica contínua entre as placas. A polarização do dielétrico surge do deslocamento finito de cargas ou da rotação de dipolos em um campo elétrico (GABRIEL et al., 1998).

No nível molecular, a polarização envolve a distorção da distribuição da nuvem eletrônica dentro da molécula ou a rotação dos dipolos moleculares, tendo este último um significado particularmente importante no contexto do aquecimento dielétrico pelas microondas.

Substâncias com valores elevados de momento dipolo permanente apresentam, também, constantes dielétricas elevadas, já que a polarização dielétrica depende principalmente da capacidade dos dipolos se reordenarem no campo elétrico aplicado (GABRIEL et al., 1998).

Uma das fontes de aquecimento dielétrico por microondas é a capacidade de um campo elétrico polarizar cargas em um material e a incapacidade desta polarização seguir uma rápida reversão de um campo elétrico.

A polarização total (α_T) é a soma de um número de componentes individuais:

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i.$$

- α_e é a polarização eletrônica que surge do realinhamento dos elétrons em torno dos núcleos específicos;
- α_d é a polarização bipolar resultante da orientação dos dipolos permanentes pelo campo elétrico;
- α_a é a polarização atômica resultante do deslocamento relativo dos núcleos devido à distribuição desigual das cargas dentro da molécula e
- α_i é a polarização interfacial que ocorre quando há uma formação de cargas nas interfaces.

As escalas de tempo para a polarização e para a despolarização (α_e e α_d) são muito mais rápidas do que as frequências das microondas, deste modo esses efeitos não contribuem para o aquecimento dielétrico (MINGOS & BAGHURST, 1991).

A permissividade ϵ de um material é uma propriedade que descreve a capacidade de armazenamento de carga de uma substância, independente das dimensões da amostra. A constante dielétrica ou permissividade relativa é uma medida da polarizabilidade (capacidade de ser polarizada) de uma molécula ou conjunto de moléculas, por um campo elétrico (GALEMA, 1997). Os compostos com valores elevados dos momentos dipolo permanentes, têm também valores elevados de constantes dielétricas, já que a polarização dielétrica depende principalmente da capacidade de reorientação dos dipolos em um campo elétrico aplicado (GABRIEL et al., 1998).

A reorientação dos dipolos e o deslocamento das cargas equivalem a uma corrente elétrica, denominada corrente de deslocamento de Maxwell. Para um dielétrico ideal, não há defasagem entre a orientação das moléculas e as variações das correntes de deslocamento (do campo alternante) estão 90° fora de fase com o campo elétrico oscilante, FIG. 9 (GABRIEL et al., 1998).

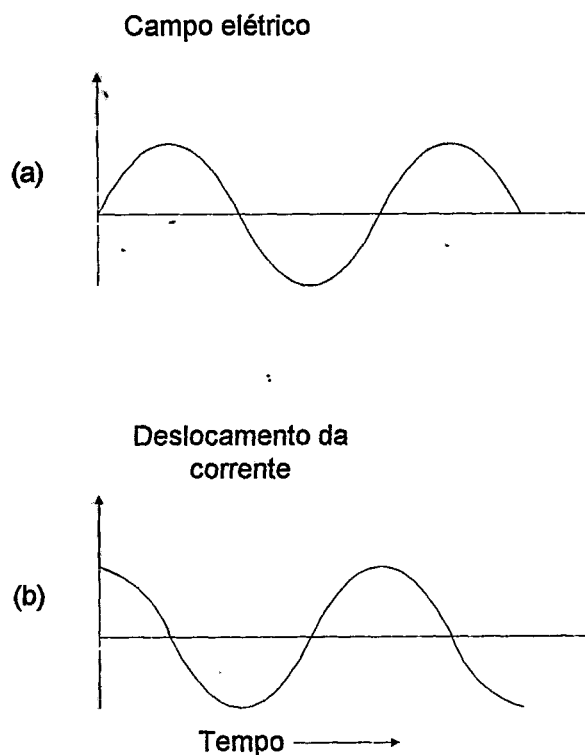


FIGURA 9 – Aplicação de um campo elétrico senoidal a um dielétrico líquido ideal (a) e defasagem da corrente de deslocamento que é induzida (b).

FONTE – GABRIEL et al., 1998. p.215.

Não há aquecimento em um material dielétrico onde as moléculas podem acompanhar as mudanças do campo elétrico; não há componente da corrente em fase com o campo elétrico, o produto $E \times I$ é igual a zero (FIG. 10 (a)).

Quando as rotações das moléculas bipolares começam a ficar defasadas no campo elétrico oscilante, a resultante δ do deslocamento das fases FIG. 10 (b) possui um componente $I \times \sin \delta$ em fase com o campo elétrico, ocorrendo o aquecimento no meio, que é chamado de perda dielétrica e faz com que a energia seja absorvida do campo elétrico (GABRIEL et

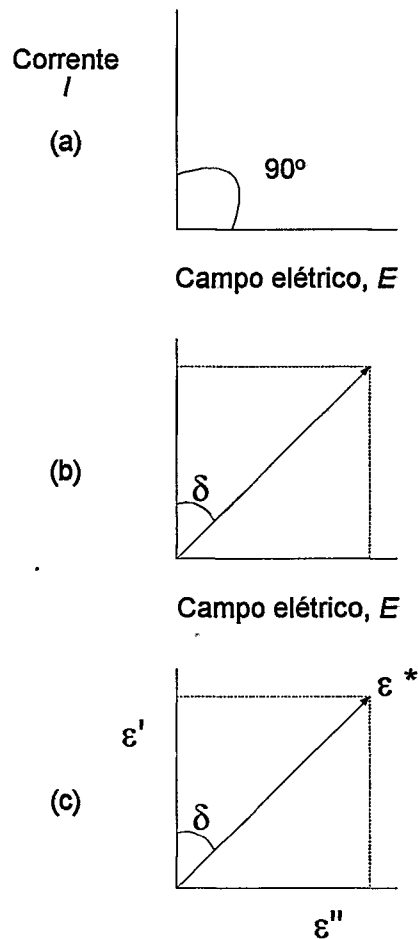


FIGURA 10 – Diagramas de fase para (a) um dielétrico ideal, onde a energia é transmitida sem perda; (b) há um deslocamento de fase δ e a corrente adquire um componente $i \times \sin \delta$ em fase com a voltagem, havendo uma dissipação de energia.

FONTE – GABRIEL et al., 1998. p.215.

Quando se aplica um campo elétrico estático a uma solução contendo moléculas polares, as moléculas se alinham na direção do campo externo aplicado. Ao se retirar o campo, as moléculas não retomam imediatamente a orientação aleatória. O tempo de relaxação é o tempo que se leva para atingir o estado aleatório inicial (GABRIEL et al., 1998).

Nos materiais onde os dipolos giram livremente, como nos líquidos, a frequência rotacional dos dipolos determina a dissipação da energia do campo aplicado (RAO et al., 1999). As espécies bipolares em geral possuem um tempo de relaxação característico τ (RAO et al., 1999).

As constantes dielétricas dos sólidos e dos líquidos dependem acentuadamente da frequência da medida (COLE & COLE, 1941). A constante dielétrica pode ser definida através da permissividade complexa, que é dada pela seguinte fórmula

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (5)$$

onde ϵ' é a parte real da permissividade relativa (a constante dielétrica) e ϵ'' é o fator de perda que reflete a condutância do material (RAO et al., 1999; GABRIEL et al., 1998).

A razão $\epsilon''/\epsilon' = \tan \delta$ (FIG. 9 (c)) é o fator de dissipação ou tangente de perda. O valor da $\tan \delta$ de um arranjo molecular depende de vários fatores: frequência das ondas eletromagnéticas, temperatura e composição da mistura (GALEMA, 1997).

A dependência das frequências de ϵ' e ϵ'' e suas magnitudes controlam a extensão na qual uma substância é capaz de acoplar com a radiação microondas (GABRIEL et al., 1998).

O valor máximo de ϵ'' ocorre quando ϵ' atinge a metade do valor ao passar de ϵ_s (a permissividade em um campo estático) para ϵ_∞ (permissividade em frequências muito maiores do que τ^{-1}) (GABRIEL et al., 1998). A variação dos componentes da constante dielétrica em função da frequência é ilustrada na FIG. 11.

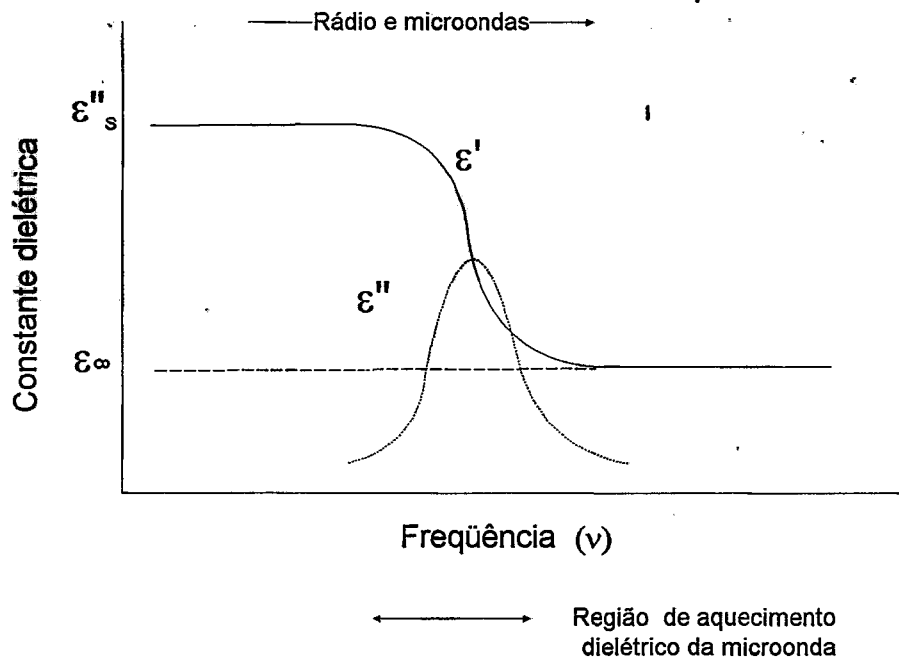


FIGURA 11 – Variação dos componentes da constante dielétrica em função da frequência.

FONTE – Adaptado de MINGOS & BAGHURST, 1991. p.5.

O gráfico permissividade x frequência pode ser obtido usando as equações (5) e (6).

Usando a equação (1) e separando as partes reais e imaginárias, obtemos as equações:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (6)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \omega \tau / (1 + \omega^2 \tau^2). \quad (7)$$

Para um líquido com um único tempo de relaxação, a permissividade complexa pode ser expressa pela equação de Debye

$$\epsilon^* = \epsilon_0 + (\epsilon_s - \epsilon_0) / (1 + i\omega\tau), \quad (8)$$

onde ω é a frequência do campo elétrico aplicado (como as microondas), ϵ_s e ϵ_0 são respectivamente as constantes dielétricas para frequências muito baixas e muito altas (GABRIEL et al., 1998).

A frequência angular da radiação eletromagnética $\omega = 2\pi\nu$ e $\tau = 1/\omega_0$, onde ω_0 é a frequência angular onde ϵ'' é um máximo (GABRIEL et al., 1998).

O tempo de relaxação da água pura a 20 °C é 9×10^{12} s, ou seja tem uma frequência da energia de ~ 2,5 GHz. Deste modo a conversão mais eficaz da energia da microonda em energia térmica ocorrerá nesta região (GABRIEL et al., 1998).

3.2.5 Forno de microondas

O equipamento típico usado no aquecimento de amostras por meio de microondas possui como componentes principais o gerador das microondas - magnetron -, o guia de ondas, a cavidade de microondas e o misturador das microondas geradas. ERICKSON (1998) analisou as especificações e características de 10 novos sistemas de microondas disponíveis no mercado, usados na dissolução de amostras, sínteses orgânicas e inorgânicas e outras aplicações. A FIG. 12 é um esquema de um forno de microondas moderno.

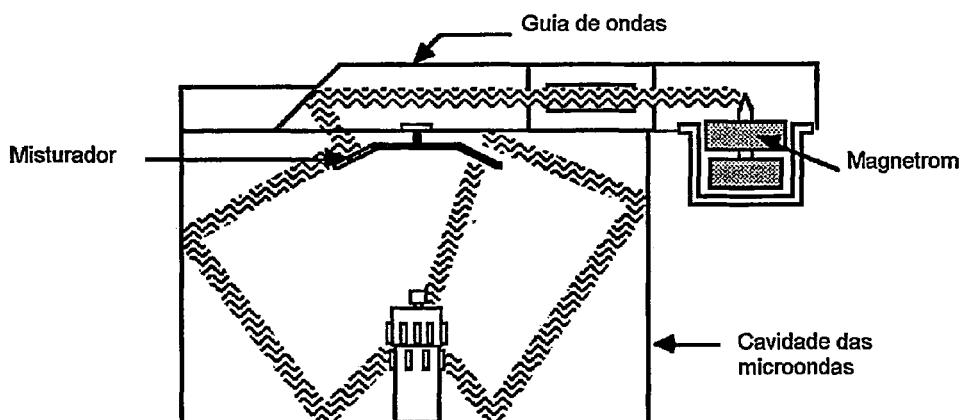


FIGURA 12 - Forno de microondas.

FONTE - NEAS & COLLINS, 1988. p.19.

O magnetron é um díodo termoiônico tendo um ânodo e um cátodo aquecidos diretamente. Quando o cátodo é aquecido, os elétrons são emitidos e atraídos em direção ao ânodo. O ânodo é constituído por um número par de pequenas cavidades, cada uma atuando como um circuito sincronizado. O *gap* através de cada terminal das cavidades se comporta como

um capacitor. O ânodo atua como uma série de circuitos sintonizados para oscilar numa frequência específica ou seus sobretons (MINGOS & BAGHURST, 1991).

Um campo magnético muito forte é induzido axialmente através da montagem do ânodo e tem o efeito de curvar o percurso dos elétrons assim que eles caminham do cátodo em direção ao ânodo. Quando os elétrons defletidos passam pelos *gaps* da cavidade, eles induzem uma pequena carga no circuito sintonizado, resultando na oscilação da cavidade. As cavidades alternadas são ligadas por 2 pequenos fios de conexão que asseguram a relação de fases correta. Este processo de oscilação continua até que a oscilação atinja uma amplitude suficientemente alta, quando ela é liberada do ânodo através da antena (MINGOS & BAGHURST, 1991). A FIG. 13 ilustra esquematicamente um magnetron.

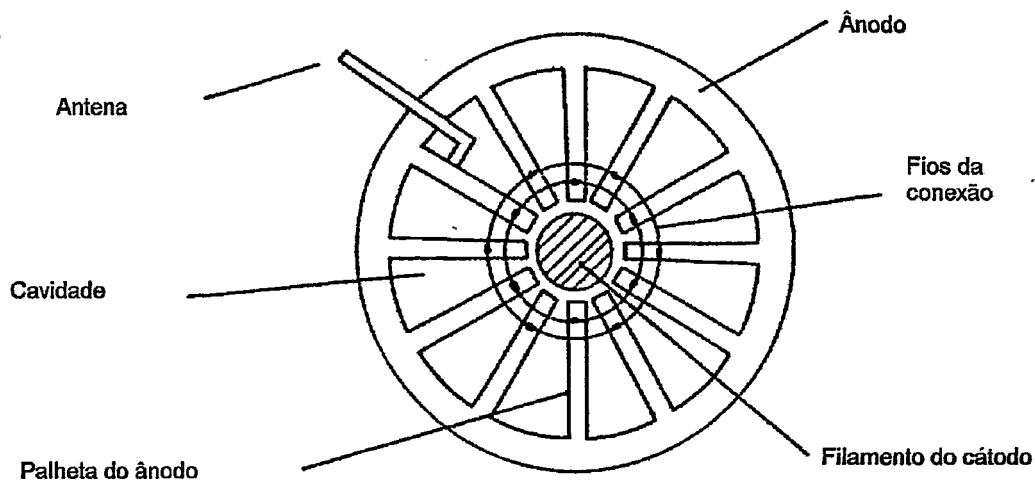


FIGURA 13 – Esquema de um magnetron.

FONTE - MINGOS & BAGHURST, 1991. p.16.

3.2.6 Processamento de materiais cerâmicos

O aquecimento por microondas é uma técnica estabelecida na indústria, onde suplementa e em alguns casos substitui totalmente os sistemas de aquecimento ou secagem (METAXAS, 1993). Tem havido um crescente interesse pelo uso da energia das microondas no processamento de materiais, que apresenta novas e fascinantes perspectivas (CLARK et FOLZ, 1997). SUTTON, 1989 destaca algumas de suas aplicações:

- tempos menores de processamento, com redução significativa no consumo de energia;
- obtenção de produtos homogêneos em larga escala;
- obtenção de produtos aprimorados ou com microestruturas e propriedades únicas;
- possibilidade de síntese de novos materiais.

Num processo utilizando a microonda, o calor é gerado internamente, dentro do material e não através de fontes externas de aquecimento, como ocorre nos métodos convencionais. Como resultado deste aquecimento interno e volumétrico, os gradientes térmicos e os fluxos de calor nos materiais processados sob microondas são o reverso daqueles que ocorrem nos materiais processados pelo aquecimento convencional, como indicado na FIG. 14 (SUTTON, 1989).

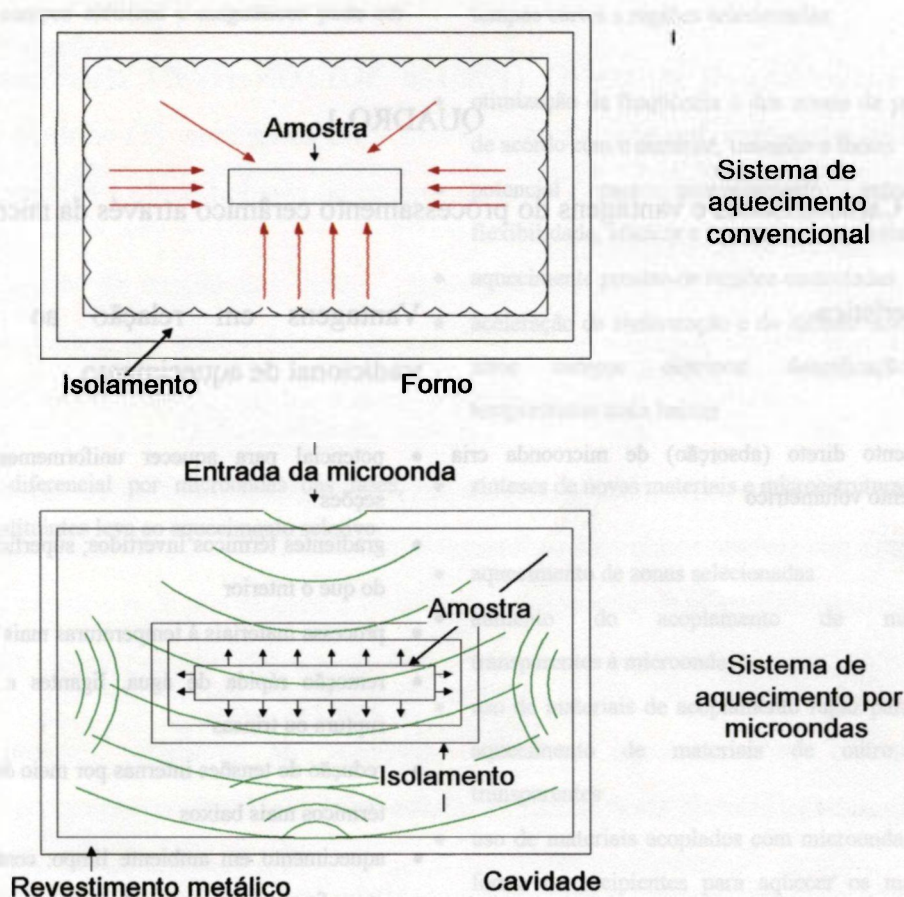


FIGURA 14 - Modelos de aquecimento no forno convencional e no forno de microondas.

FONTE - SUTTON, 1989. p.376.

As microondas permitem o aquecimento rápido e uniforme de materiais grandes ou pequenos, possibilitando a remoção eficaz dos constituintes voláteis (ligantes, umidade, etc.) de sessões finas e a redução da tensão térmica que causa a formação de trincas durante o processo de secagem. A absorção de microondas varia com a composição e com a estrutura das diferentes fases, possibilitando o aquecimento seletivo. No QUADRO 1, é apresentado o resumo das características e vantagens do processamento cerâmico através da microonda, conforme proposto por SUTTON (1989).

QUADRO 1

Características e vantagens do processamento cerâmico através da microonda.

Característica	Vantagens em relação ao processo tradicional de aquecimento
Acoplamento direto (absorção) de microonda cria aquecimento volumétrico	<ul style="list-style-type: none"> • potencial para aquecer uniformemente grandes seções • gradientes térmicos invertidos; superfície mais fria do que o interior • processa materiais a temperaturas mais baixas • remoção rápida de água, ligantes e gases sem ruptura ou trincas • redução de tensões internas por meio de gradientes térmicos mais baixos • aquecimento em ambiente limpo: controle do ar, atmosfera, vácuo ou pressão • controle da pressão parcial de gases reativos para oxidação/redução de certas fases • melhoria na qualidade, na uniformidade e no rendimento dos produtos obtidos • resposta instantânea às mudanças de potências das microondas • massa térmica baixa: controle preciso e automático da temperatura
Perdas dielétricas (e aquecimento) aceleram muito rapidamente com o aumento da temperatura acima de T_{crit}	<ul style="list-style-type: none"> • capacidade de aquecer materiais “transparentes” acima da T_{crit} • processamento muito rápido (2 a 50 vezes mais rápido do que o convencional) • densifica materiais rapidamente com o mínimo de crescimento de grãos (sinterização acelerada) • reduz os custos do processo (tempo, energia e trabalho) • capacidade de aquecer a cerâmica bem acima de 2000 °C (no ar, vácuo ou atmosferas controladas)

Microondas são polarizadas e coerentes; localização máxima dos campos elétricos e magnéticos pode ser controlada

- capacidade de concentração de alta energia em tempos curtos e regiões selecionadas
- otimização da frequência e dos níveis de potência de acordo com o material, tamanho e forma
- potencial para processamento automático, flexibilidade, eficácia e economia de energia
- aquecimento preciso de regiões controladas
- aceleração da sinterização e da difusão devido aos altos campos elétricos; densificação em temperaturas mais baixas

Acoplamento diferencial por microondas das fases, aditivos e constituintes leva ao aquecimento seletivo

- sínteses de novos materiais e microestruturas
- aquecimento de zonas selecionadas
- aumento do acoplamento de materiais transparentes à microonda
- uso de materiais de acoplamento fugaz para o pré aquecimento de materiais de outro modo transparentes
- uso de materiais acoplados com microondas como forma ou recipientes para aquecer os materiais mais transparentes
- controle superior em relação ao estado de oxidação através do aquecimento seletivo de fases e controle sobre a pressão parcial do oxigênio

FONTE - SUTTON, 1989. p.377.

3.2.7 Aplicações no processamento de cerâmicas

ROY, KOMARNENI & YANG (1985) e SUTTON (1989) classificaram as várias aplicações potenciais das microondas nas seguintes categorias: (1) controle de processos; (2) processamento por plasma; (3) processamento no estado líquido e (4) processamento no estado sólido em altas temperaturas.

3.2.7.1 Controle de processos

Muitos materiais cerâmicos são transparentes às microondas à temperatura ambiente; deste modo elas podem ser usadas para detectar umidade, defeitos, poros, etc. que apresentam características diferentes de absorção.

CAMPBELL & SHIVERS (1973) analisaram o uso das microondas em várias etapas no controle do processamento cerâmico: medidas de umidade, espessura, falhas e descontinuidade, porosidade e inclusões sólidas, medidas de vibração, etc.

De acordo com os autores, a medida de umidade pode ser efetuada em vários materiais: pós, grânulos, sólidos, flocos, líquidos, barbotina, pastas, filamentos, grãos, fibras, filmes e folhas, entre outros.

3.2.7.2 Processamento por plasma

O plasma gerado através das microondas pode ser usado para a deposição de vapor químico (MPCVD) na decomposição de espécies gasosas para a produção de elementos com estado eletrônico altamente excitados que se recombina para formar elementos metaestáveis. Diamantes e filmes semelhantes aos diamantes podem ser produzidos através do plasma induzido por este processo.

A sinterização através do plasma induzido por microondas (MPIS) constitui-se em uma outra aplicação.

3.2.7.3 Processamento no estado líquido

3.2.7.3.1 Soluções

O calor gerado pelas microondas aumenta a temperatura e a pressão em frascos fechados, permitindo a dissolução de cerâmicas, minerais, ligas, etc. para a análise química em poucos minutos. Frascos de reação em Teflon[®], transparentes às microondas foram projetados e podem ser usados em temperaturas de até 250 °C e pressões de até 8,2 MPa. Outra vantagem do uso de frascos selados é evitar a perda de elementos voláteis.

Outros exemplos do processamento de líquidos em materiais cerâmicos através das microondas são citados por SUTTON (1989): evaporação de soluções; calcinação de sais de urânio e rejeitos radioativos para a formação de vidro e a vitrificação final. Aquecedores térmicos em tanques de imersão que podem corroer e contaminar os materiais processados foram substituídos por aquecimento com microondas.

O uso de microondas na moldagem de barbotinas, onde o teor de sólidos é de 60% a 70% pode melhorar a uniformidade microestrutural das peças moldadas.

Experimentos na produção de louça sanitária com o uso de microondas demonstraram que: (1) as microondas aceleram o movimento da água no interior da barbotina para a superfície do molde, onde acontece a evaporação; (2) os moldes drenados conservam a superfície perfeita e podem ser usados imediatamente sem a necessidade de secagem adicional e (3) o desenvolvimento da resistência à verde da louça e o processo de secagem foram acelerados (SUTTON, 1989).

3.2.7.4 Processamento no estado sólido

O uso das microondas para o processamento de cerâmicas sólidas é dividido em aplicações de baixas temperaturas < 500 °C e altas temperaturas > 500 °C. O uso de temperaturas mais elevadas estava associado inicialmente só com trabalhos de pesquisa. Inúmeras aplicações comerciais envolvem o uso de baixas temperaturas.

3.2.7.5 Processamento em baixas temperaturas

A água absorve fortemente as microondas em 0,915 GHz e 2,45 GHz, sendo aquecida com muita eficácia nestas frequências. Para teores de água acima de 5% a 10% nos sólidos, os processos convencionais de aquecimento são mais econômicos, já que a energia das microondas é mais cara. A secagem por microondas é particularmente eficaz na remoção de baixos teores de água de sessões finas onde o aquecimento volumétrico retira a água do interior, a parte mais quente. Uma das primeiras aplicações comerciais do aquecimento por microondas foi a cura e secagem de macho de moldes (*foundry cores*), onde o tempo foi reduzido pela metade e em alguns casos até um décimo do requerido pelo aquecimento convencional (SUTTON, 1989).

3.2.7.5.1 Queima de material orgânico

Os ligantes usados normalmente na moldagem de materiais cerâmicos podem ser removidos pelo aquecimento por microondas, quer pelo acoplamento direto (material dielétrico) ou pelo calor gerado pela parte cerâmica. Por exemplo os ligantes usados na fabricação de isolantes de velas de ignição e pelotas ferroelétricas de zirconato-titanato de chumbo (PZT) podem ser retirados durante os estágios iniciais de queima através das microondas (SUTTON, 1989).

O uso das microondas para remover a cera de moldes é um sucesso comercial, demonstrando muitas vantagens em relação aos processos convencionais: permite a reutilização da cera; usa um décimo da energia do processo empregando a autoclave; queima muito pouca cera (processo quase livre de fumaça e minimiza a contaminação pelo PCB) e reduz a quebra dos moldes (SUTTON, 1989).

3.2.7.6 Processamento em altas temperaturas

Várias etapas do processamento envolvendo o uso de temperaturas elevadas como a calcinação, a queima, a sinterização e a fusão com emprego da microondas são descritos.

O uso das microondas nas etapas de secagem, calcinação, queima do ligante e sinterização foi relatado pela primeira vez no preparo de materiais ferroelétricos: o PZT e o PLZT. O processo mostrou-se de 6 a 12 vezes mais rápido do que a sinterização convencional e além disso foi possível obter-se PZT com propriedades microestruturais únicas (SUTTON, 1989).

A secagem de peças de refratário de Al_2O_3 com aproximadamente 70 kg e 1 m de comprimento foi feita com o uso de microondas num processo 50% mais rápido e a um custo menor do que o obtido na fabricação usando-se o gás liquefeito de petróleo GLP como fonte de aquecimento (SUTTON, 1989).

A calcinação, sinterização e o recozimento de pelotas supercondutoras de $YBaCaO_{7-x}$ através de microondas levou a um material com microestrutura mais refinada, menor porosidade e uma temperatura de transição de supercondutividade mais alta do que as das amostras processadas convencionalmente (SUTTON, 1989).

De acordo com SUTTON (1989), o aquecimento por microondas aparenta ser um método viável para se produzir pó de mulita extremamente fino, difícil de se conseguir através dos processos usuais de pulverização. O autor descreve ainda outros materiais investigados em experiências de sinterizações com microondas: óxidos de ítrio e zircônio, carbetos de boro, óxido misto de titânio e estrôncio, compósitos, óxidos magnéticos como ferritas, etc.

MINGOS & BAGHURST (1991), relatam a síntese de zeólitas usando a radiação das microondas, observando algumas diferenças na morfologia das amostras quando são comparados os produtos obtidos da forma convencional.

ZHONG et al. (1994) descrevem a obtenção de monolitos de sílica densos, livres de espuma, opticamente transparentes, através do uso da energia das microondas (1600 W), que possibilitou altas temperaturas de aquecimento, rápida desidratação e densificação dos géis de sílica.

O processo para a obtenção de compósitos de epóxi-vidro é analisado criteriosamente por OUTIFA et al. (1995).

Os resultados acima descritos mostram a versatilidade e a flexibilidade das microondas em aplicações envolvendo materiais no estado sólido.

3.3 Radiação gama

3.3.1 Introdução

A química da radiação trata das alterações químicas e fisico-químicas produzidas quando a radiação de alta energia é absorvida pela matéria. Neste contexto, alta energia refere-se às energias maiores do que as energias de ionização de átomos e moléculas, que se situam em geral entre $1,3 \times 10^{-18}$ J à $2,4 \times 10^{-18}$ J (9eV a 15 eV) por átomo ou molécula (WOODS & PIKAEV, 1994).

Os radioisótopos naturais e os artificiais, os aceleradores de partículas e os reatores nucleares são as fontes das radiações ionizantes - partículas α , partículas β , raios γ , raios X, feixe de nêutrons e feixes de partículas carregadas - usadas na química da radiação, pesquisa e tecnologia (WOODS & PIKAEV, 1994; MEHNERT, 1995).

O cobalto 60, emissor γ , meia vida 5,27 anos é uma das fontes de radiação ionizante mais usadas. O ^{60}Co decai predominantemente pela emissão de uma partícula β , com energia de 0,313 MeV dando origem ao ^{60}Ni , que perde energia emitindo 2 fótons γ em cascata, com energias de 1,173 e 1,333 MeV respectivamente, FIG.15.

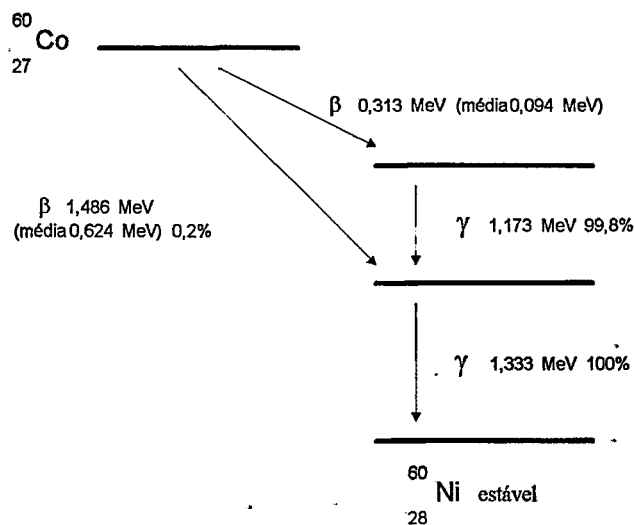


FIGURA 15 - Decaimento radioativo do ^{60}Co .

FONTE - WOODS & PIKAEV, 1994. p.32.

3.3.2 Irradiação de materiais

A absorção de raios γ ocorre através de quatro processos diferentes: (1) espalhamento coerente (ou espalhamento Bragg ou Rayleigh), o raio γ é absorvido e imediatamente reemitido do átomo com energia praticamente inalterada, mas numa direção diferente; (2) efeito fotoelétrico, o fóton incidente ejeta um elétron (a energia do elétron ejetado é igual a diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron); (3) efeito Compton - é o efeito provocado por raio γ de alta energia que causa a ejeção do elétron e a deflexão do raio γ com uma energia menor e; (4) produção de par, que envolve a absorção de um fóton no campo coulombiano do núcleo produzindo um par de elétrons, sendo um positivo e o outro negativo (CHOPPIN & RYDBERG, 1980; WOODS & PIKAEV, 1994; ALPEN, 1998).

A FIG. 16 é um esquema dos processos principais responsáveis pela interação e absorção γ .

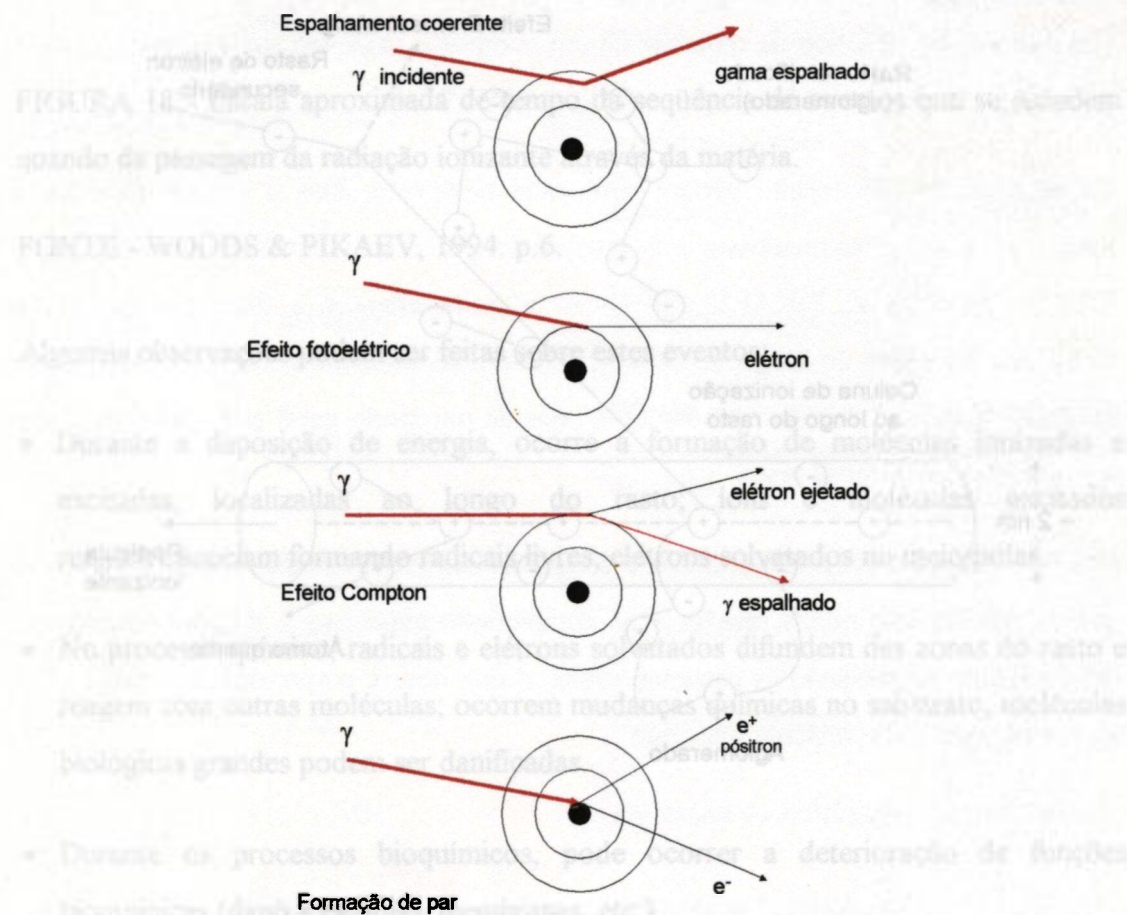


FIGURA 16 - Esquema dos processos responsáveis pela interação gama.

FONTE - CHOPPIN & RYDBERG, 1980. p.282.

Na química da radiação são estudados os eventos que ocorrem 10^{-15} s após a passagem da radiação ionizante, produzindo espécies ionizadas e excitadas no material irradiado até o momento em que a reação química se completa, em geral entre 10^{-3} s a 10^3 s depois (WOODS & PIKAEV, 1994).

Os íons e moléculas excitadas podem ser produzidos em pequenos aglomerados, separados uns dos outros ao longo dos rastos ou podem ser formados mais próximos de modo a coalescerem e formar uma coluna, dentro da qual as moléculas estão ionizadas ou excitadas. A distribuição observada é determinada pelo tipo e energia da radiação ionizante e está relacionada com a velocidade que a radiação perde energia para o meio ambiente - transferência linear de energia - LET (WOODS & PIKAEV, 1994).

A FIG. 17 é um esquema da interação entre a radiação ionizante e a matéria condensada.

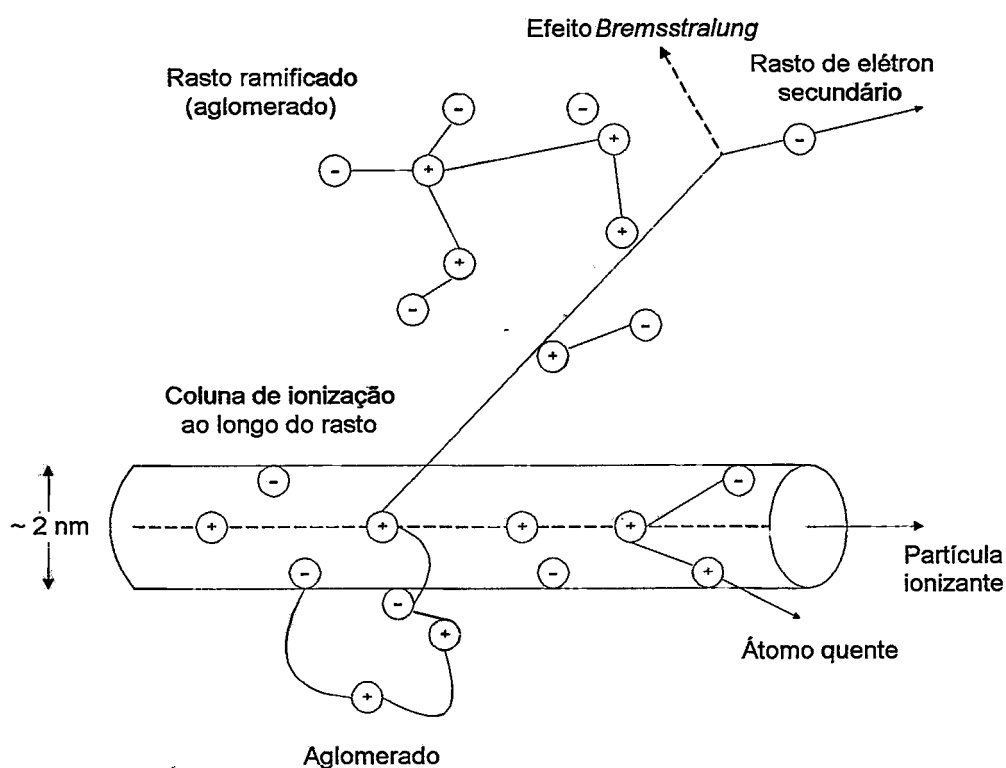


FIGURA 17 - Rasto formado pela radiação ionizante na matéria condensada.

FONTE - CHOPPIN & RYDBERG, 1980. p.317.

A interação entre a radiação ionizante e a matéria é completada em aproximadamente 10^{-15} s e dá origem a íons e moléculas eletronicamente excitados. A escala aproximada de tempo da seqüência de eventos que se sucedem quando da passagem da radiação ionizante através da matéria é apresentada na FIG. 18.

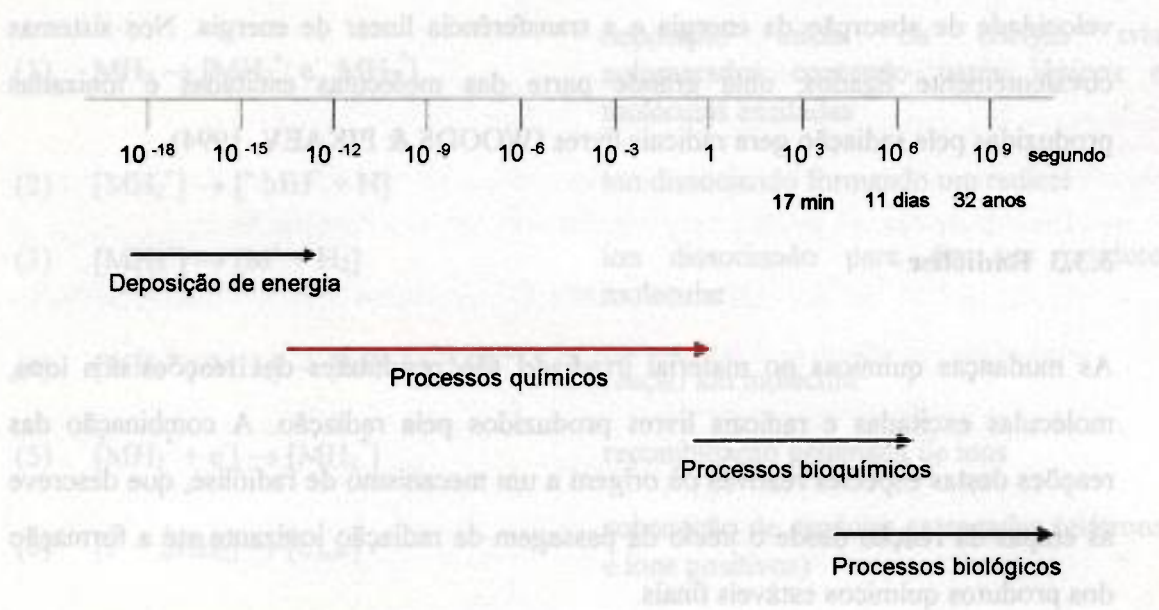


FIGURA 18 - Escala aproximada de tempo da seqüência de eventos que se sucedem quando da passagem da radiação ionizante através da matéria.

FONTE - WOODS & PIKAEV, 1994. p.6.

Algumas observações podem ser feitas sobre estes eventos:

- Durante a deposição de energia, ocorre a formação de moléculas ionizadas e excitadas, localizadas ao longo do rasto; íons e moléculas excitados reagem/dissociam formando radicais livres; elétrons solvatados no meio polar.
- No processo químico, radicais e elétrons solvatados difundem das zonas do rasto e reagem com outras moléculas; ocorrem mudanças químicas no substrato; moléculas biológicas grandes podem ser danificadas.
- Durante os processos bioquímicos, pode ocorrer a deterioração de funções bioquímicas (dano a enzimas, membranas, etc.).
- Nos processos biológicos ocorre a perda da viabilidade, esterilidade, câncer, danos genéticos.

Os efeitos químicos produzidos pela exposição à radiação ionizante são proporcionais à quantidade de energia transferida da radiação para o material absorvedor - dose absorvida.

Nos estudos mais acurados, devem ser consideradas, também, as influências da velocidade de absorção da energia e a transferência linear de energia. Nos sistemas covalentemente ligados, uma grande parte das moléculas excitadas e ionizadas produzidas pela radiação gera radicais livres (WOODS & PIKAEV, 1994).

3.3.3 Radiólise

As mudanças químicas no material irradiado são resultantes das reações dos íons, moléculas excitadas e radicais livres produzidos pela radiação. A combinação das reações destas espécies reativas dá origem a um mecanismo de radiólise, que descreve as etapas da reação desde o início da passagem da radiação ionizante até a formação dos produtos químicos estáveis finais.

Um mecanismo genérico da radiólise de um composto orgânico simples, representado por MH_2 (H é o hidrogênio) é apresentado na TAB 9.

Os detalhes do mecanismo variam para cada composto, mas o esboço genérico é similar para todos os materiais e é constituído por etapas similares às descritas na TAB.9 (WOODS & PIKAEV, 1994). A primeira etapa é a formação de íons e moléculas excitadas ao longo do rasto das partículas ionizantes. Os íons e moléculas excitadas podem se formar isoladamente, mas de um modo geral estão agrupados em aglomerados ou colunas rasto.

Nas reações (1) a (10), os produtos e reagentes são representados entre colchetes já que as reações são muito rápidas e se completarão antes que a difusão expanda os aglomerados, dispersando as espécies ativas, o que ocorre a aproximadamente 10^{-11} s após a passagem da partícula ionizante.

TABELA 9

Mecanismos genéricos de radiólise.

Reação	Comentários
Reações que ocorrem dentro de um aglomerado ou rasto colunar	
(1) $MH_2 \rightarrow [MH_2^+, e^-, MH_2^*]$	deposição inicial da energia cria aglomerados contendo pares iônicos e moléculas excitadas
(2) $[MH_2^+] \rightarrow [^*MH^+ + H]$	íon dissociando formando um radical
(3) $[MH_2^+] \rightarrow [M^+ + H_2]$	íon dissociando para dar um produto molecular
(4) $[MH_2^+ + MH_2] \rightarrow [MH_3^+ + MH^*]$	reação íon molécula
(5) $[MH_2^* + e^-] \rightarrow [MH_2^*]$	recombinação geminada de íons
(6) $[e^- + {}_nMH_2] \rightarrow [e^-_{solv}]$	solvatação de espécies carregadas (elétrons e íons positivos)
(7) $[MH_2^*] \rightarrow [MH_2]$	dissipação de energia excitada sem que haja reação
(8) $[MH_2^*] \rightarrow [MH^* + H^*]$	dissociação de molécula excitada em produtos radicais
(9) $[MH_2^*] \rightarrow [M + H_2]$	dissociação de molécula excitada em produtos moleculares
(10) $[MH^* + H^*] \rightarrow [MH_2]$	recombinação de radicais presos
(11) $[MH^* + H] \rightarrow MH^* + H$	difusão de radicais, produtos moleculares e possivelmente estados excitados tripleto do rasto
Reações que acontecem após expansão do aglomerado (após $\sim 10^{-10}$ s)	
(12) $MH_3^+ + e^-_{solv} \rightarrow MH_2 + H^*$	neutralização iônica
(13) $MH_3^+ + e^-_{solv} \rightarrow MH^* + H_2$	neutralização iônica
(14) $H + MH_2 \rightarrow H_2 + MH^*$	abstração do hidrogênio por um radical
(15) $2MH^* \rightarrow MH-MH$	combinação de radicais
(16) $2MH^* \rightarrow MH_2 + M$	desproporcionamento de radical (M é não saturado)

FONTE - WOODS & PIKAEV, 1994. p.154.

Nos processos químicos representados pelas equações da TAB. 9, os seguintes dados podem ser ressaltados:

- (2) e (3) íons excitados;
- (3) e (9) moléculas excitadas;
- (4) reações íon-molécula;
- (7) perda de energia de espécies excitadas sem que haja dissociação;
- (5) diminuição da velocidade dos elétrons secundários leva à transformação de sua energia em energia térmica seguida pela recombinação com um íon positivo;
- (6) diminuição da velocidade dos elétrons secundários leva à transformação de sua energia em energia térmica seguida pela recombinação com um íon negativo;
- (10) reações entre 2 radicais formados próximos, no mesmo aglomerado;
- (11) nem todo par de íons e radicais sofrerá necessariamente as reações de geminação e aquelas que não escaparem do volume do líquido como aglomerados, expandem por difusão;
- (12) a (16) são reações típicas de radicais em sistemas orgânicos.

Os mecanismos genéricos de radiólise incluem alternativas em várias etapas; os mecanismos verdadeiros e as proporções das espécies reativas seguem rotas alternativas dependendo das condições de irradiação e da natureza do material que está sendo irradiado.

As espécies reativas produzidas pela radiação de alta energia são capazes de iniciar diversos tipos de reações químicas orgânicas, inorgânicas, organometálicas - incluindo compostos de fósforo, silício e arsênio -, polimerização e reações em polímeros e colóides, entre outros (WOODS & PIKAEV, 1994; CHAPIRO, 1962; DANNO, 1968; HAÏSSINSKY, 1971).

3.3.4 Química da radiação de sistemas poliméricos

As radiações de alta energia podem dar início à polimerização através de radicais livres ou íons, dependendo das condições experimentais e dos monômeros envolvidos. Na reação através de radicais livres, a etapa inicial não depende da temperatura e as energias de ativação são muito menores do que as dos processos químicos convencionais.

As principais áreas de aplicação da química de irradiação de polímeros são a polimerização de monômeros, a formação de ligações cruzadas, a degradação, a cura e a obtenção de polímeros enxertados (FIG. 19) MAKUUCHI (2000).

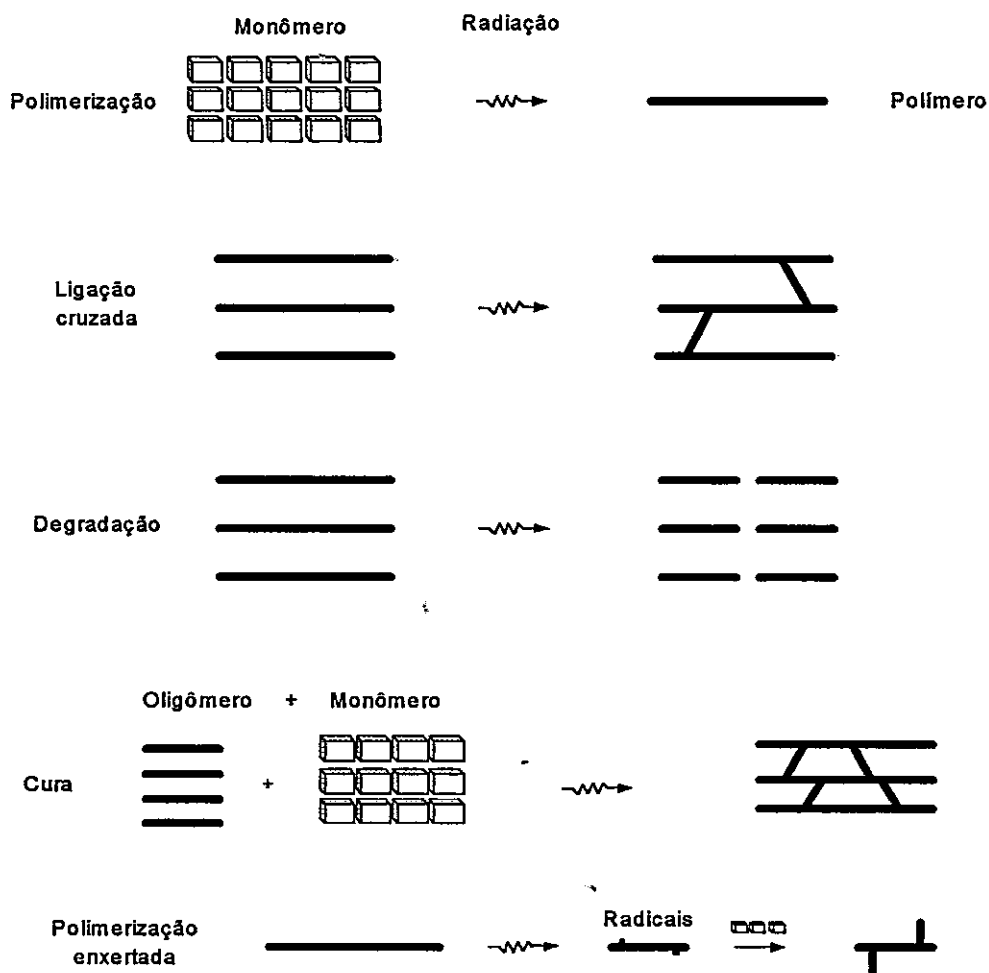


FIGURA 19 – Processos de irradiação de polímeros.

FONTE – MAKUUCHI, 2000. p.3.

Na presença de um solvente, a polimerização é iniciada por radicais formados pela radiólise do monômero e do solvente (CHAPIRO, 1979).

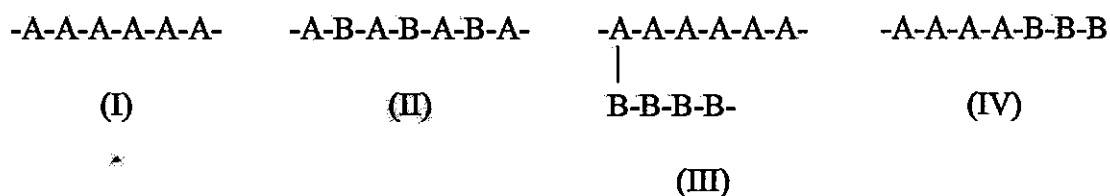
Os polímeros mais simples (I), em termos de estrutura, podem ser considerados quimicamente homogêneos e provenientes de um monômero (A). Polímeros formados por dois ou mais monômeros diferentes, (A) e (B), são denominados copolímeros.

Na FIG.20, as espécies (II) e (III) representam as estruturas básicas dos copolímeros mais simples formados por (A) e (B) e são denominados copolímeros normais ou aleatórios (II) - quando as unidades monoméricas estão distribuídas aleatoriamente ao longo da sua cadeia - e denominados enxertados (III), resultante da combinação química de duas macromoléculas quimicamente diferentes.

Quando (-A-A-A-) e (-B-B-B-) estão ligados a uma das extremidades da cadeia é formado um copolímero de enxerto linear ou um copolímero em bloco (IV) (CHAPIRO, 1962; GARNETT, 1979).

A parte da estrutura originalmente presente (-A-A-A-) é a espinha dorsal *backbone* e as novas cadeias são chamadas de *enxerto* (GARNETT, 1979).

No copolímero enxertado, a espinha dorsal está ligada às cadeias laterais através de ligações covalentes (STANNETT, 1981)



(-B-B-B-) referido como enxerto.

FIGURA 20 - Estruturas poliméricas simples.

FONTE - GARNETT, 1979. p.79.

Os vários processos que podem ocorrer em um monômero irradiado em função da dose estão representados esquematicamente na FIG. 21.

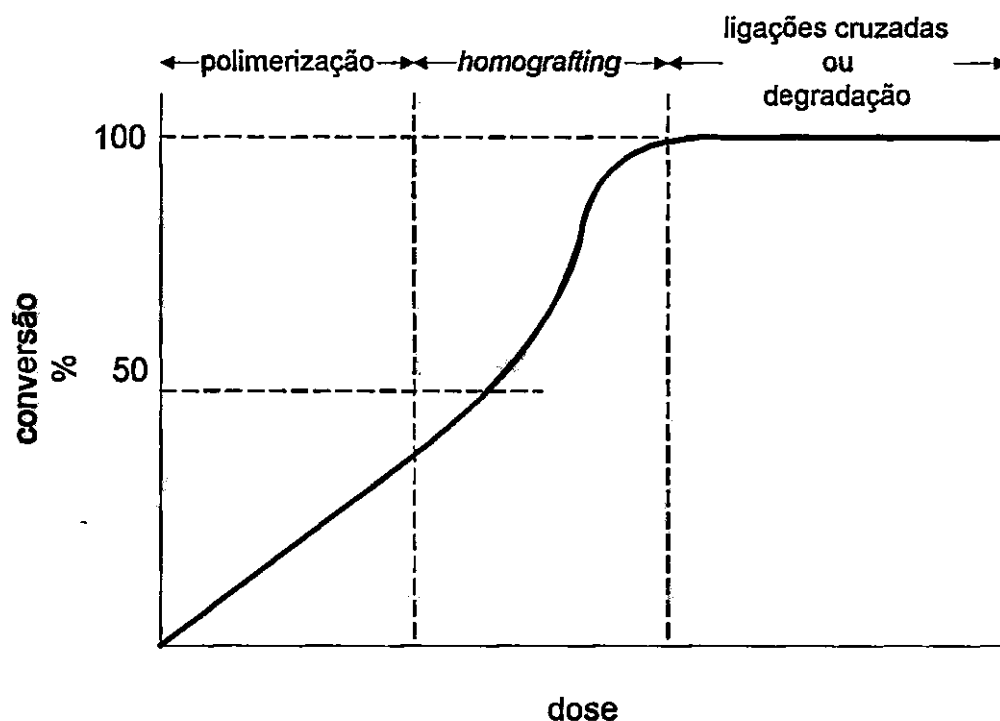
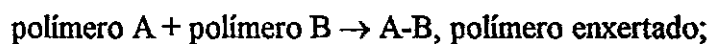


FIGURA 21 - Vários processos que ocorrem em um monômero irradiado em função da dose.

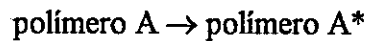
FONTE - CHAPIRO, 1979. p.108.

De acordo com STANNETT (1981), as duas técnicas gerais mais importantes usadas na obtenção de copolímeros enxertados são:

(1) combinação de duas cadeias poliméricas diferentes através de reações químicas de entrelaçamento (*crosslinking*), que usa métodos químicos convencionais



(2) criação de sítios ativos na espinha dorsal polimérica capazes de reagir com monômeros ou misturas de diferentes tipos de monômeros dando origem à cadeia ramificada:



(A* é um radical ou íon polimérico).

A segunda técnica tem sido particularmente bem sucedida usando processos químicos convencionais e a radiação ionizante para *ativar o polímero A*.

A copolimerização enxertada pelo processo convencional de ativação da reação tem sido usada por muitos anos. Um dos problemas do método, em alguns casos, é a necessidade do controle acurado da temperatura no início da reação, pois isto se torna crítico no controle do grau de copolimerização influenciando, também, na formação de homopolímeros (polímeros que apresentam um só tipo de monômero na estrutura) (GARNETT, 1979).

Neste aspecto, o início da reação de copolimerização enxertada por meio da radiação ionizante é única, desde que a interação da radiação ionizante com a matéria produz íons e radicais por processos que são virtualmente independentes da temperatura e da estrutura molecular. Deste modo, teoricamente, qualquer sistema polimérico quando exposto à radiação ionizante poderia ser ativado uniformemente para a copolimerização em um grau que não é conseguido pelos métodos químicos convencionais de ativação química (GARNETT, 1979).

CHAPIRO (1962) descreve uma excelente revisão geral dos três processos - enxerto direto ou mútuo, pré-irradiação e uso de peróxidos - usados na síntese de copolímeros enxertados, através da radiação ionizante.

3.3.5 Hidrogéis

No início da década de 50, os pioneiros da química da radiação de polímeros, iniciaram experimentos com polímeros hidrofílicos. Entretanto os hidrogéis (reticulados poliméricos hidrofílicos que podem absorver água até milhares de vezes o seu peso seco) foram analisados apenas do ponto de vista de fenômenos associados com os mecanismos de reação, topologia dos reticulados e relações entre os parâmetros da irradiação dos processos (ROSIAK et al. 1995a).

O interesse na aplicação da radiação para obter hidrogéis para fins biomédicos surgiu após os trabalhos pioneiros de pesquisadores americanos e japoneses no final da década de 60 (ROSIAK et al. 1995a).

A imobilização de espécies biologicamente ativas em matrizes de hidrogel, seu uso como sistema para liberação controlada de drogas e enzimas, bem como modificações de superfícies de materiais para o aumento da compatibilidade biológica e a capacidade de se ligar a antígenos e anticorpos, tem sido objeto de intensa pesquisa (ROSIAK et al. 1995a). Avanços recentes na fabricação e aplicações de hidrogéis são relatados por ROSIAK (1997) e ROSIAK et al. (1995b).

3.4 Efeito do campo magnético nas reações químicas

3.4.1 Introdução

As maneiras pelas quais os campos magnéticos podem afetar as reações químicas têm sido objeto de pesquisas há longo tempo, mas só no final da década de 1960, com a abordagem teórica dada pela interpretação da polarização magnética quimicamente induzida é que foi feito um progresso significativo (ATKINS & LAMBERT, 1976).

ATKINS & LAMBERT (1976) descrevem vários exemplos do efeito dos campos magnéticos em reações químicas, com os efeitos variando desde a fluorescência até a variação na concentração dos produtos.

STEINER & ULRICH (1989) relatam as pesquisas desenvolvidas sobre os efeitos dos campos magnéticos na cinética das reações químicas - *magneto cinética* - e tópicos correlatos. Alguns dos itens abordados são: influência do campo magnético na velocidade das reações químicas, cujos estudos iniciais datam de 1927, magnetismo e catálise (1946), influência do campo magnético em sólidos orgânicos (1973), luminescência eletroquímica (1976), influência do campo magnético nas reações em solução (1977), influência do campo magnético em cristais orgânicos moleculares (1978), efeito do campo magnético nas reações com radicais em soluções (1979 e 1982), efeitos do campo magnético em reações fotoquímicas em solução (1983), efeito do campo magnético nas reações orgânicas (1984) e efeitos biofísicos do campo magnético (1986).

O mecanismo de par radical que constitui o cerne destes fenômenos tornou-se uma ferramenta fundamental para a verificação sistemática dos efeitos do campo magnético - MFE - na cinética e no rendimento químico das reações (STEINER & ULRICH, 1989).

Os argumentos teóricos iniciais em favor dos efeitos do campo magnético nas reações químicas eram baseados na termodinâmica e sugeriam que transformações químicas deveriam ser aceleradas por um campo magnético se fossem levadas de estados diamagnéticos para estados paramagnéticos e reciprocamente.

Uma estimativa quantitativa das contribuições magnéticas para o cálculo de ΔG , a energia livre de Gibbs mostra entretanto que não se deve esperar nenhum efeito acentuado do campo magnético nas reações químicas.

A contribuição magnética ΔG_m para a entalpia livre da reação em um campo magnético de força B_0 no vácuo é $\Delta G_m = -(1/2)\Delta\chi_M B_0^2$, onde χ_M é a mudança da suscetibilidade magnética durante a reação de um mol de reagente e B_0 é a indução magnética.

Supondo um valor elevado de $10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, que corresponderia à produção ou consumo de $\sim 5 \mu_B \cdot \text{mol}^{-1}$, (μ_B = magneton de Bohr) obtém-se em um campo de 1 tesla (10 000 gauss) um valor de $\sim 0,05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. À temperatura ambiente, isto corresponde a uma variação na mudança da constante de equilíbrio de um fator de 10^{-5} , significando que ainda em campos magnéticos muito altos, os efeitos no equilíbrio químico devem ser difíceis de se detectar (STEINER & ULRICH, 1989).

De acordo com esta abordagem termodinâmica, até uma substância paramagnética necessitaria de campos magnéticos com valores muito elevados - aparentemente inatingíveis - para que houvesse um efeito químico perceptível nas suas reações sob este campo (ATKINS, 1976).

Nas experiências e nos estudos teóricos, deve-se observar a influência do campo no esquema dinâmico global e fazer a distinção entre cinética e equilíbrio. Em alguns sistemas, aparentemente em equilíbrio, pode-se desenvolver uma situação inteiramente peculiar onde o campo magnético tenha uma profunda influência.

Os trabalhos mais recentes sobre os efeitos do campo magnético, fazem uso das condições cinéticas e pseudoestacionárias peculiares, concentrando-se em sistemas onde o campo magnético abre, aumenta ou inibe os canais de reação. Efeitos como estes têm sido observados provocando alterações no rendimento e nas velocidades das reações em até 30% e algumas vezes ainda maior. Longe de ser completamente inexpressivos, os efeitos magnéticos de um campo magnético de poucos tesla podem influenciar as reações dramaticamente (ATKINS, 1976).

Recentemente TIMMEL et al. (1998) e TILL et al. (1998) relataram os efeitos de campos magnéticos fracos nas reações de recombinação que tinham radicais livres como espécies intermediárias. De acordo com o mecanismo de par radical, um modelo teórico e experimentalmente bem estabelecido (TIMMEL et al. 1998), os produtos das reações radical-radical podem ser alterados substancialmente por um campo magnético aplicado se o spin do elétron desemparelhado em cada radical interagir com o campo magnético de uma maneira tão forte como interage com os núcleos magnéticos na vizinhança. Mudanças

nos rendimentos dos produtos de 10% ou mais, em reações que ocorrem em campos magnéticos de 0,01 T a 10 T são bem documentadas (TIMMEL et al. 1998).

3.4.2 Mecanismo básico

O mecanismo básico dos efeitos provocados em uma reação química exposta ao campo magnético pode ser ilustrado pelo processo que ocorre quando uma molécula sofre uma homólise, produzindo um par de radicais duplete; variações deste mecanismo são também responsáveis por outros processos (ATKINS, 1976).

O estado inicial do spin numa molécula é um simpleto (spins emparelhados). Na ausência de um campo magnético, a homólise deixa os dois vetores spin separados com a mesma orientação relativa, FIG. 22.

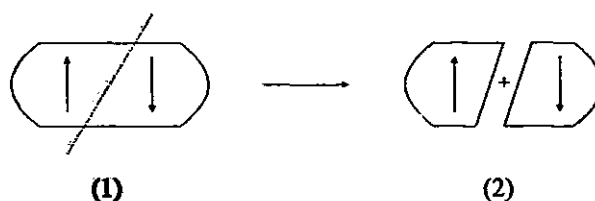


FIGURA 22 - Estado inicial da molécula (1) é um simpleto (spins emparelhados); (2) homólise quebra a ligação mas deixa o momento angular total do spin zero.

FONTE - ATKINS, 1976. p.215.

Efeitos magnéticos deveriam ser esperados nas reações de clivagem homolítica para produzir pares de radicais, já que estas reações geram momentos magnéticos eletrônicos que interagem fortemente entre si, com os momentos magnéticos dos núcleos e com os campos magnéticos do laboratório (TURRO & WEED, 1983).

O par de radicais pode ser classificado, imediatamente após a sua formação, como um simpleto ou um tripleto. O simpleto e os três níveis do tripleto podem ser descritos de acordo com um modelo vetorial, FIG. 23 (TURRO & WEED, 1983).

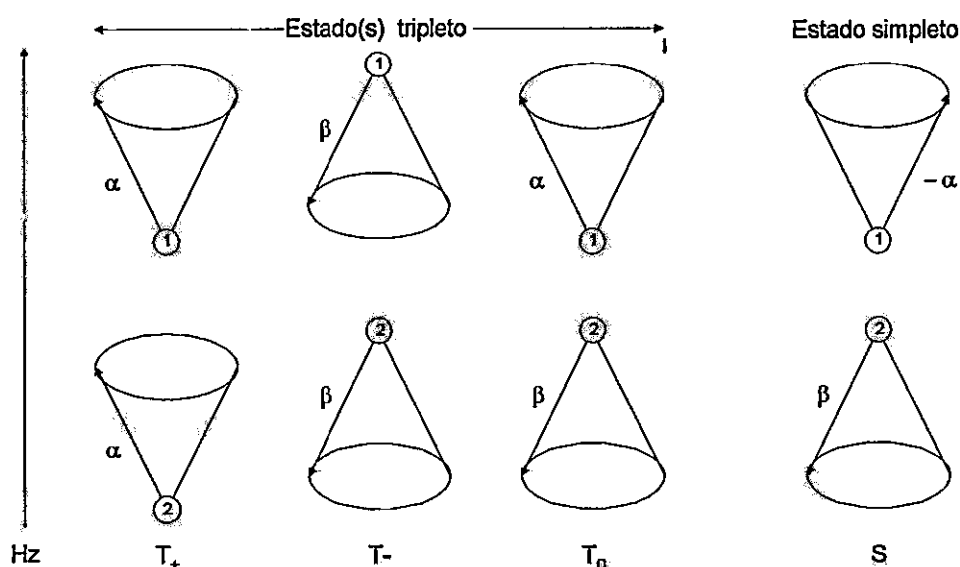


FIGURA 23 - Representação vetorial dos sub-níveis magnéticos tripleto e simpleto de um par de radicais.

Nota: α = spin “para cima” e β = spin “para baixo”; $-\alpha$ refere-se à precessão totalmente fora de fase do spin “para cima” relativo ao spin associado β , “para baixo”.

FONTE - TURRO & WEED, 1983. p.185.

Na presença de um campo magnético, os spins fazem a precessão na direção do campo, com a velocidade determinada pela força do campo (ATKINS, 1976). Quando o campo é idêntico nos dois spins separados, as velocidades de precessão são idênticas e a fase simpleto é preservada. Quando os campos são diferentes, as frequências das precessões são diferentes e os spins perdem a fase inicial simpleto, assumindo a fase tripleto, com os pares de radicais se alterando nos estados tripleto e simpleto (ATKINS, 1976).

Os radicais produzidos na homólise se separam, havendo uma grande possibilidade da recombinação ocorrer antes desta dispersão. A recombinação geminada pode ocorrer em um reencontro, mas isto só é possível se os spins estiverem no estado simpleto. No estado tripleto os radicais não se recombinam, mas seus componentes se separam e reagem com outras espécies.

Este é o ponto crucial dos efeitos do campo magnético: quando a velocidade da mudança de fase simpleto \leftrightarrow tripleto depende da força do campo aplicado, a proporção das espécies na célula (*cage*) e das que se dispersam será afetada porque a extensão do carácter tripleto do par radical será modificada pela ação do campo (ATKINS, 1976).

De acordo com ATKINS (1976), os papéis do campo magnético podem assim ser compreendidos: influência na transformação simpleto \leftrightarrow tripleto; influência no processo de indução das interações hiperfinas nucleares e influência na proporção dos produtos formados e que ficam retidos na célula e os que escapam.

A FIG. 24 ilustra esquematicamente a descrição do efeito *cage* em uma solução homogênea.

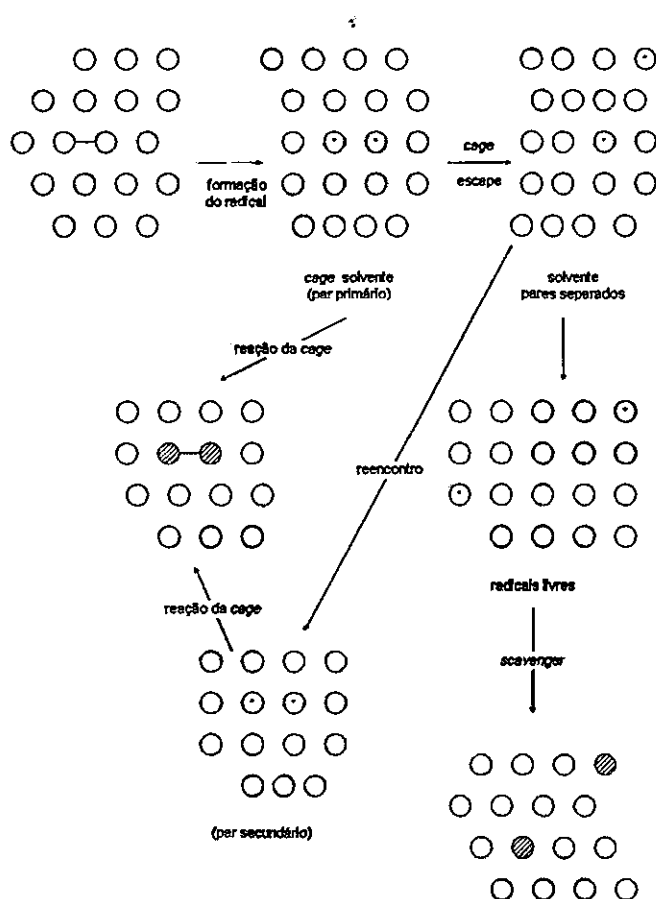


FIGURA 24 - Representação esquemática do efeito *cage* em uma solução homogênea. Após a formação par radical, é estabelecida uma competição entre os radicais livres *scavengearable* e o retorno do par à célula do solvente.

FONTE - TURRO & WEED, 1983. p.1862.

3.4.3 Aplicações

Uma extensa revisão dos efeitos do campo magnético na cinética das reações químicas e fenômenos correlatos é feita por STEINER & ULRICH (1989). Além da descrição dos princípios mecanísticos gerais, dos métodos experimentais e estudos teóricos, diversas aplicações em soluções líquidas, sólidos e gases, soluções micelares, sistemas biológicos, entre outras.

MILLER & EPSTEIN (1994) efetuaram uma ampla revisão dos materiais magnéticos orgânicos e organometálicos, descrevendo o comportamento magnético típico de materiais moleculares.

São discutidos três modelos diferentes que permitem projetar e fabricar materiais moleculares com propriedades magnéticas:

- acoplamento intramolecular de spin através dos orbitais ortogonais na mesma região de uma molécula/íon;
- acoplamento de intermolecular de spins através da “interação configuracional” e
- interações dipolo-dipolo.

FIGUERAS ROCA (1967) fez uma revisão de várias experiências sobre a influência do campo magnético na reatividade química - efeito do campo na escala molecular; polimerizações em um campo magnético; influência de um campo exterior sobre uma reação heterogênea; propriedades magnéticas e catalíticas de um sólido.

GUPTA & HAMMOND (1972) descrevem o efeito do campo magnético no estudo da fotoquímica de isômeros geométricos, relatando que as razões do equilíbrio trans/cis variam de 0,61 a 0,67 em um campo magnético de 0,9 T, que corresponderia a uma alteração na energia livre de Gibbs de $0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

O campo magnético atua sobre a transição simpleto \leftrightarrow tripleto: assim que o estado intermediário se desloca para o simpleto, ele é desativado. Se os isômeros cis e trans formam estados intermediários diferentes, suas velocidades de desativação serão diferentes e se refletirão no valor da constante de equilíbrio cis/trans.

TURRO & WEED (1983) descrevem a influência de um campo magnético aplicado a sistemas micelares para as reações de pares geminados radicais e BARETZ & TURRO (1983) ampliam os estudos indicando que os efeitos do campo magnético nas recombinações de par radicais não se aplicam somente à soluções micelares, mas também a silicatos porosos, géis de sílica e vidros porosos.

JOHSON & MERRIEFIELD (1972) estudaram o efeito do campo magnético externo em sistemas do estado sólido - cristais de antraceno e RAGSDALE et al. (1998) descrevem o efeito de campos magnéticos não uniformes em processos eletroquímicos.

Além dos efeitos microscópicos na dinâmica dos elétrons e núcleos através dos seus momentos magnéticos que dão origem à ressonância magnética, às propriedades magnéticas dos sólidos e aos efeitos do campo magnético nas reações químicas, existem os efeitos provenientes da força magnética atuando nos materiais devido as suas propriedades magnéticas macroscópicas (WADA et al. 1999).

Pesquisadores do Laboratório Magnético Tsukuba do Instituto Nacional para Pesquisa de Metais, Japão desenvolvem e operam magnetos avançados (supercondutores, resistivos, híbridos e de campo pulsado), com campos variando de 10 T a 50 T em programas de pesquisa de processamento de materiais (WADA et al. 1999). Nesse Laboratório, é estudado o controle das microestruturas dos materiais através dos efeitos de campos magnéticos intensos nas transformações de fase e em outras propriedades de ligas (WADA et al. 1999).

WADA et al. (1999) relatam os resultados de experimentos efetuados em colaboração com o Instituto Nacional de Biociência e Tecnologia Humana do Japão, onde observaram que cristais de proteína são formados alinhando-se com a direção do campo magnético aplicado e que o número de cristais formados parecia ser afetado pela presença da força magnética.

Um novo conceito de cromatografia magnética - caracterizado pela separação magnética e cromatografia de fase única é descrito por WADA et al. (1999). Aplicando-se campos magnéticos de alta intensidade a um processo de fluxo fracionado, obtém-se uma distribuição das partículas que são analisadas por um método óptico. Materiais quimicamente similares, mas magneticamente diferentes como os elementos lantanídeos e os actinídeos podem ser separados usando este novo sistema (WADA et al. 1999).

3.5 Fotoquímica

3.5.1 Introdução

Os estudos sistemáticos da conexão entre a absorção da luz pela matéria e as suas conseqüências químicas e físicas datam do início do século XIX, quando se demonstrou que a exposição da matéria à luz solar levava a uma gama rica de transformações, que agora são denominadas reações fotoquímicas (RAMAMURTHY & TURRO, 1993).

ROTH (1989) reporta o início da fotoquímica orgânica aos primórdios do século XVIII, descrevendo uma variedade de reações fotoquímicas que foram observadas - algumas por chance, outras provenientes de estudos cuidadosamente planejados - que levaram em última análise a uma pesquisa sistemática que estabeleceu a fotoquímica como uma área pujante da química.

Os estudos teóricos e experimentais das transferências de energia e transições tripleto-tripletto estabeleceram uma base científica sólida para o surgimento da moderna fotoquímica molecular na década de 60 (RAMAMURTHY & TURRO, 1993).

O desenvolvimento de novas técnicas espectroscópicas - espectroscopia laser, a espectroscopia de emissão, a espectroscopia de ressonância de elétrons e técnicas para a contagem de um único fóton, além do surgimento de novas teorias - regras de Woodward-Hoffman, teoria das transições sem a emissão de radiação, cálculos da mecânica quântica, estados excitados intermediários, energias de superfície e processos de transferência de elétrons entre outras - ampliaram a relação da fotoquímica com vários campos da química - orgânica, inorgânica, analítica, biológica e físico química e a ciência dos materiais (RAMAMURTHY & TURRO, 1993).

3.5.2 Reações fotoquímicas

Muitas reações de compostos organometálicos podem ser iniciadas pela absorção da luz através de um dos seguintes mecanismos: (1) transições entre orbitais de um complexo metálico - transições $d - d$; (2) transições por transferência de carga; transições provenientes de uma vibração molecular assimétrica - transição vibrônica (GEOFFROY & WRIGHTON, 1979).

Para as moléculas orgânicas, quatro tipos de excitação podem ocorrer normalmente: (1) transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (reações características de alcanos, que não possuem elétrons π nem elétrons n - elétron em par solitário, só podendo ser excitados desta maneira); (2) transições $n \rightarrow \delta^*$; (3) transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e (4) transições $n \rightarrow \pi^*$ (aldeídos, cetonas, ésteres carboxílicos, etc. podem também sofrer esta transição além das outras três anteriores) MARCH (1992). Detalhes destas transições são apresentados por HERZBERG (1950), ATKINS (1998), MARCH (1992), HENDRICKSON et al. (1970), HUHEEY et al. (1993), TURRO et al. (1978).

3.5.2.1 Clivagem fotolítica

Quando a energia luminosa absorvida pela molécula é da mesma ordem de grandeza das ligações covalentes existentes ($\sim 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $\sim 400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), a molécula pode clivar-se em duas partes, num processo denominado fotólise.

De acordo com MARCH (1992), três situações podem levar à clivagem:

- (1) A absorção de energia pode levar a molécula a um nível vibracional tão elevado (linha A, na FIG. 25) que a molécula excitada se parte na primeira vibração (MARCH, 1992).
- (2) Mesmo que a energia do nível vibracional seja mais baixa, situada dentro da curva E_2 (como por exemplo, em V_1 ou V_2 , na FIG. 25), a molécula pode ainda clivar.
- (3) Existem situações onde o estado excitado é inteiramente dissociativo (FIG. 26); não há distância onde a atração sobrepuje a repulsão e a ligação se rompe, como por exemplo, na molécula H_2 onde a promoção $\sigma \rightarrow \sigma^*$ sempre leva à clivagem (MARCH 1992).

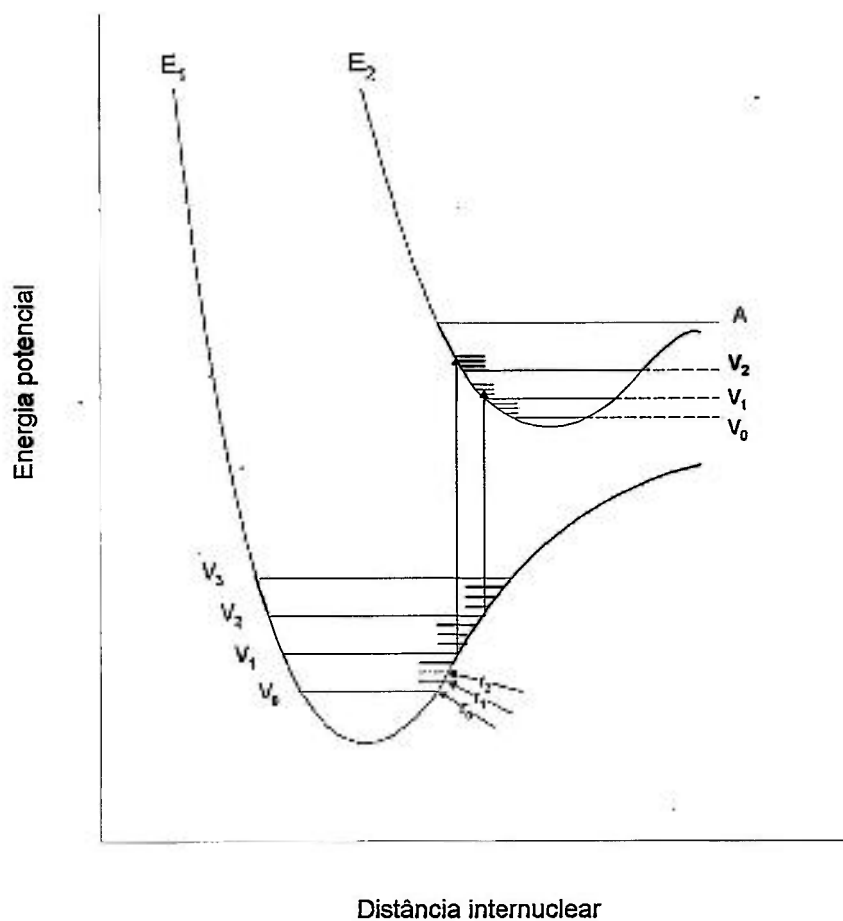


FIGURA 25 - Curvas de energia para uma molécula diatômica mostrando dois estados possíveis de transição.

FONTE - MARCH, 1992. p.233.

O princípio Franck-Condon afirma que a promoção de um elétron a um nível de maior energia ocorre muito mais rapidamente do que uma vibração (a promoção eletrônica ocorre em $\sim 10^{-15}$ s e a vibração ocorre em $\sim 10^{-12}$ s). Quando um elétron é elevado subitamente a um nível vibracional de maior energia, a distância entre os átomos permanece praticamente inalterada e as ligações são comprimidas; esta condição pode ser aliviada com a liberação de energia, que é suficiente para que provocar a quebra da ligação (MARCH 1992).

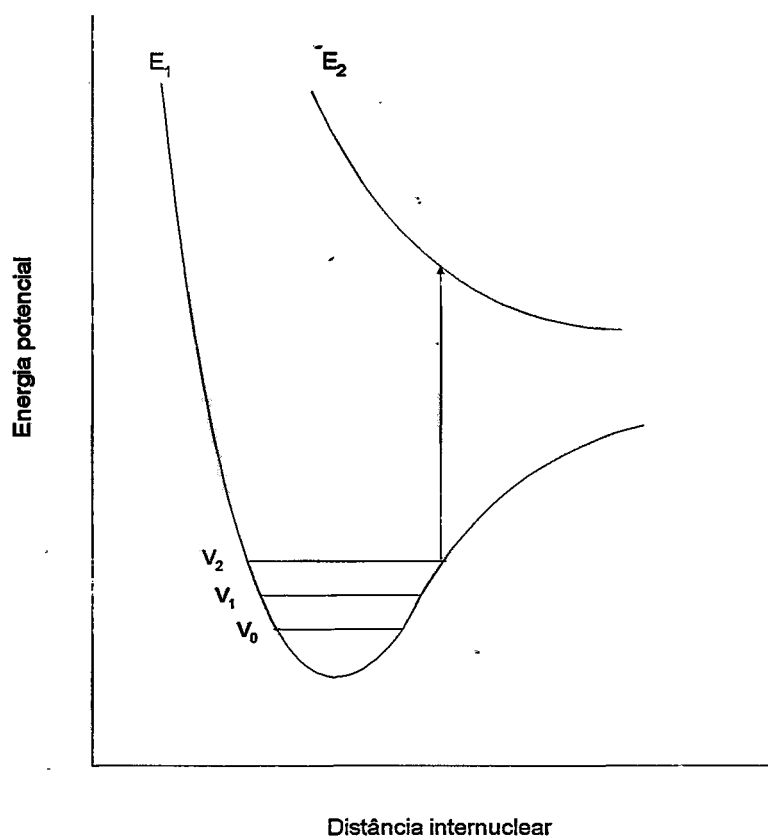


FIGURA 26 - Promoção a um estado dissociativo resulta na clivagem da ligação.

FONTE - MARCH, 1992. p.237.

A clivagem fotolítica pode quebrar a molécula em duas outras moléculas menores ou em dois radicais livres. A clivagem em dois íons, embora possível, é um processo pouco comum (MARCH, 1992).

3.5.3 Processos físicos que ocorrem em moléculas excitadas

Vários processos físicos podem ocorrer a uma molécula promovida através da fotoquímica a um estado excitado, como ilustrado na TAB. 10.

TABELA 10
Processos físicos que ocorrem em moléculas excitadas.

$S_0 + h\nu \rightarrow S_1^v$	excitação
$S_1^v \rightarrow S_1 + \text{calor}$	relaxação vibracional
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	fluorescência
$S_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$	conversão interna
$S_1 \rightarrow T_1^v$	cruzamento intersistema (<i>intersystem crossing</i>)
$T_1^v \rightarrow T_1 + \text{calor}$	relaxação vibracional
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	fosforescência
$T_1 \rightarrow S_0 + \text{calor}$	cruzamento intersistema (<i>intersystem crossing</i>)
$S_1 + A_{(S_0)} \rightarrow S_0 + A_{(S_1)}$	transferência simpleto-simpleto (fotossensibilização)
$T_1 + A_{(S_0)} \rightarrow S_0 + A_{(T_1)}$	transferência tripleto - tripleto (fotossensibilização)

O sobrescrito v indica o estado vibracional excitado; estados excitados mais altos do que S_1 ou T_1 foram omitidos.

FONTE - MARCH, 1992. p.240.

O diagrama simplificado de Jablonski, FIG.27 ilustra as rotas destes processos.

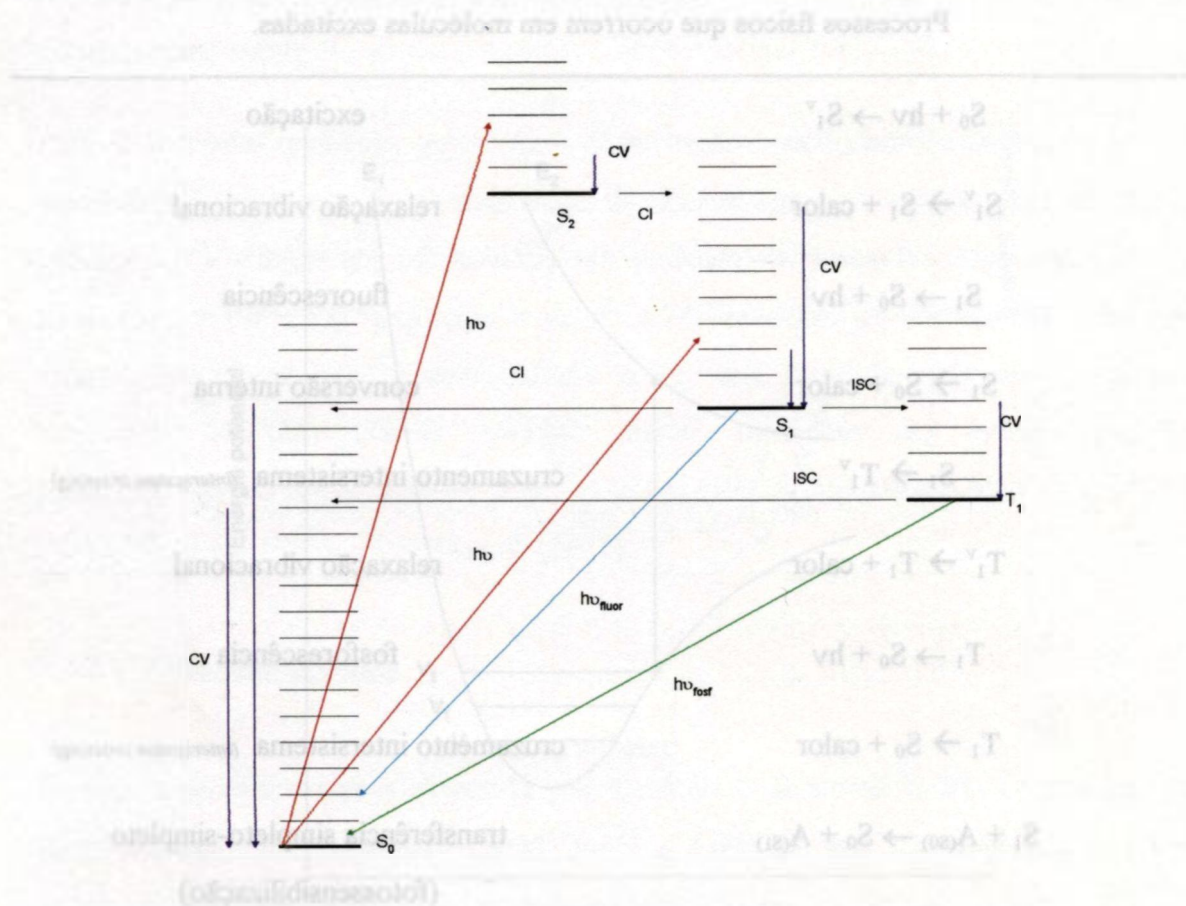


FIGURA 27 - Diagrama Jablonski modificado mostrando as transições entre os estados excitados e o estado fundamental.

CV = cascata vibracional, CI = conversão interna; ICS = *intersystem crossing*; hv_{fosf} = fosforescência; hv_{fluor} = fluorescência.

FONTE - MARCH, 1992. p.239.

3.5.4 Processos químicos que ocorrem em moléculas excitadas

Ainda que as espécies excitadas nos estados eletrônicos singleto e tripleto possam sofrer reações químicas, elas são muito mais comuns para tripletos, que têm em geral tempos de vida muito mais longos. Deste modo a fotoquímica é considerada como a química dos estados excitados tripleto (MARCH, 1992).

As espécies excitadas singleto têm, de um modo geral, um tempo de vida de menos de 10^{-10} s e são submetidos a um dos processos físicos descritos na TAB. 10 antes de participarem, eventualmente, de uma reação química (MARCH, 1992).

A TAB. 11 mostra as reações fotoquímicas primárias de moléculas excitadas que ocorrem normalmente.

TABELA 11

Reações fotoquímicas primárias de uma molécula excitada A-B-C

$(A-B-C) \rightarrow A-B\bullet + C\bullet$	clivagem simples em radicais
$(A-B-C) \rightarrow E + F$	decomposição em moléculas
$(A-B-C) \rightarrow A-C-B$	rearranjo intramolecular
$(A-B-C) \rightarrow A-B-C'$	fotoisomerização
$(A-B-C) \xrightarrow{RH} A-B-C-H + R\bullet$	abstração do átomo de hidrogênio
$(A-B-C) \rightarrow (ABC)_2$	fotodimerização
$(A-B-C) \xrightarrow{A} ABC + A^*$	fotossensibilização

FONTE - MARCH, 1992. p.242.

GEOFFROY & WRIGHTON (1979) descrevem algumas reações fotoquímicas observadas em compostos organometálicos, como ilustrado na TAB. 12.

TABELA 12

Reações fotoquímicas observadas em compostos organometálicos

Classe de reação	Exemplo
Reações unimoleculares	
Dissociação de ligantes	$[\text{Cr}(\text{CO})_6] \xrightarrow{h\nu} [\text{Cr}(\text{CO})_5] + \text{CO}$
Isomerização de ligantes	$[\text{W}(\text{CO})_5(\text{trans-4-estirilpiridina})] \xrightarrow{h\nu} [\text{W}(\text{CO})_5(\text{cis-4-estirilpiridina})]$
Redução eliminativa	$[\text{IrH}_2(\text{difos})_2]^+ \xrightarrow{h\nu} [\text{Ir}(\text{difos})_2]^+ + \text{H}_2$
Clivagem da ligação metal-metal	$[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}] \xrightarrow{h\nu} 2[\text{Re}(\text{CO})_5]$
Rearranjo	$\text{trans-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2] \xrightarrow{h\nu} \text{cis-}[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$
Reações bimoleculares	
Transferência de elétrons	$[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phen})]^* + \text{PQ}^{2+} \rightarrow [\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phen})]^+ + \text{PQ}^+$
Transferência de prótons	$[\text{Ru}(\text{bipy}(\text{COO}^-)_2(\text{bipy})_2)]^* + 2\text{H}^+ \rightarrow [(\text{bipy})_2\text{Ru}(\text{bipy}(\text{COOH})_2)]^*$
Transferência de energia	$[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phen})]^* + \text{trans-estibeno} \rightarrow \text{trans-estibeno}^* + [\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{phen})]$
Adição de ligante	$[\text{W}(\text{CNR})_6]^* + \text{piridina} \rightarrow [\text{W}(\text{CNR})_6(\text{piridina})] \rightarrow [\text{W}(\text{CNR})_5(\text{piridina})] + \text{CNR}$

FONTE - GEOFFROY & WRIGHTON, 1979. p.26.

3.5.5 Fotoquímica de compostos de silício

Em um extenso estudo sobre os polissilanos (análogos dos polímeros orgânicos lineares saturados), MILLER & MICHL (1989) abordam tópicos como mecanismos de reação, espectroscopia ultravioleta-visível e a fotoquímica destes polímeros.

Os polissilanos apresentam várias propriedades notáveis. A estrutura básica polimérica (*backbone*) atua como um intenso absorvedor de radiação ultravioleta e a posição do máximo de absorção e a absorvidade no ponto máximo dependem do comprimento da cadeia polimérica (TREFONAS et al. 1985).

Os polímeros organossilanos são sensíveis à radiação ultravioleta, sendo observadas clivagens em polímeros alquil substituídos e processos de foto-reticulação (*photo-crosslinking*) ocorrendo em poliorganossilanos com substituintes insaturados, como grupos arila (TREFONAS et al. 1985).

Os mecanismos da fotólise ainda não foram totalmente elucidados, mas evidências experimentais sugerem a existência de pelo menos 2 etapas de quebra na fotólise dos polissilanos na presença de um alqueno atuando como *trapping agent* (WEST & MAXKA, 1988).

A FIG. 28 ilustra possíveis reações para a gradação de polímeros polissilanos provocadas pela radiação ultravioleta.

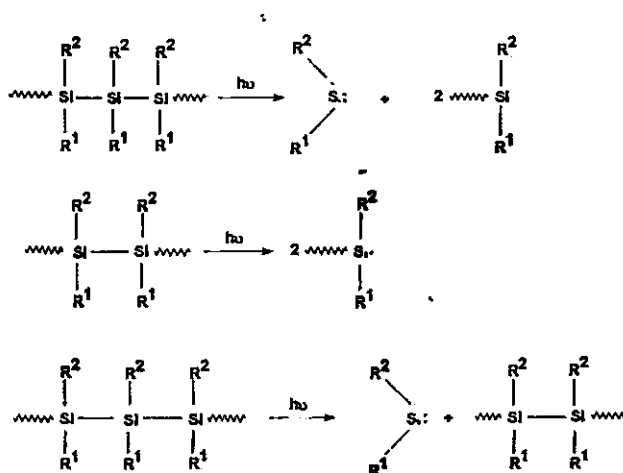


FIGURA 26 - Reações possíveis para a fotodegradação de polissilanos.

FONTE – WEST & MAXKA, 1988. p.10.

Os poliorganossilanos possuem aplicações potenciais para aplicações que requeiram sensibilidade à luz, como: fotorresiste (na região UV próximo e longínquo), precursores para a obtenção de cerâmicas β -SiC, etc. (TREFONAS et al. 1985).

A radiação ultravioleta de baixos comprimentos de onda, na região de 200 nm a 250 nm é capaz de provocar a clivagem de muitas ligações como O-H, O-R, C-C e OH encontradas nos sílica obtidos a partir de alcóxidos (HUNT & AYERS, 1998).

HUNT & AYERS (1998) relatam ainda que a radiação ultravioleta aumenta significativamente a velocidade da reação e a densificação dos xerogéis obtidos a partir do tetraetilortossilano - TEOS, um dos alcóxidos precursores mais usados na fabricação de géis de sílica.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Introdução

No processamento sol-gel, mudanças nas condições experimentais (tipo de precursor, temperatura, solvente, concentrações, natureza e concentração do catalisador e a influência de fatores externos como pressão, campo gravitacional, ultra-som, etc.) modificam drasticamente a estrutura (superfície específica, tamanho e distribuição de poros, densidade, etc.), afetando as propriedades do sólido obtido (BRINKER & SCHERER, 1990; HENCH & WEST, 1990; HENCH & VASCONCELOS, 1990; ZARZYCKI, 1994; LEVY & ESQUEVIAS, 1995; KORWIN et al., 1999). Um conhecimento detalhado dos mecanismos químicos que permita a previsão e o controle das propriedades do material final, na escala nanométrica, é um desafio excitante para os químicos moleculares (CORRIU & LECLERCQ, 1996).

Na síntese de materiais que se auto organizam na presença de interações moleculares (efeitos hidrofóbicos e efeitos hidrofílicos, ligações de hidrogênio, interações coulombianas e forças de van der Waals), pode ser criada uma ordem na estrutura com escalas de dimensões múltiplas (MUTHUKUMAR et al., 1997; WHITESIDES et al. 1991).

No projeto estratégico de materiais com escalas de dimensões múltiplas, MUTHUKUMAR et al. (1997) sugerem que *“a seleção de uma direção particular de crescimento com um campo oblíquo aplicado (tal como um fluxo, campos elétricos ou magnéticos ou a superfície substrato) pode produzir estruturas hierárquicas altamente texturizadas ou até monocristal”*. Além disto, MUTHUKUMAR et al. (1997) indicam o uso da radiação ultravioleta em estruturas poliméricas complexas para fixar permanentemente estruturas meta-estáveis, formando ligações cruzadas. Mencionam, também, o uso de campos elétricos para processar copolímeros em bloco e para a criação de géis e reticulados ordenados.

A primeira etapa deste trabalho constou da síntese e do processamento de materiais em condições extremas, onde foram obtidos géis de sílica através do método sol-gel, partindo-se de misturas TMOS + H₂O em concentrações molares de 1:4 M, 1:8 M, 1:16 M e 1:32 M, nas seguintes condições: à temperatura e pressão ambientes (condição padrão), na presença de um campo magnético, sob radiação ultravioleta, sob microondas e sob radiação gama.

Foi estudada a influência da radiação eletromagnética - microondas, ultravioleta e raios γ - e do campo magnético nos de géis de sílica, através da comparação das estruturas dos materiais obtidos nas diferentes condições.

A FIG. 29 é uma ilustração esquemática do processo de síntese de géis de sílica sob a ação de agentes externos.

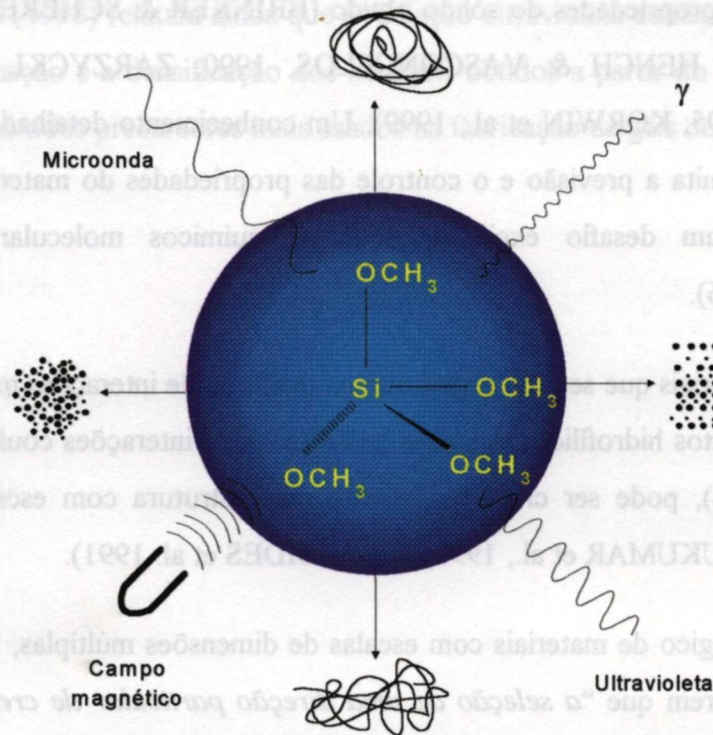


Figura 29. Ilustração esquemática do processo de síntese de géis sob a ação do campo magnético e da radiação eletromagnética.

Na segunda etapa, foram fabricados através do método sol-gel dosímetros termoluminescentes – *TLDs* sensíveis aos raios γ tendo sido determinados, também, alguns parâmetros dosimétricos dos *TLDs* obtidos. Foram fabricados géis de sílica dopados com elementos terras raras, através do método sol-gel e determinadas algumas propriedades dielétricas dos materiais cerâmicos obtidos.

4.2 Metodologia

As ondas eletromagnéticas se estendem sobre uma ampla faixa de comprimentos de onda incluindo desde as ondas de rádio com as frequências mais baixas (energias menores) até os raios X e os raios γ (FIG. 30).

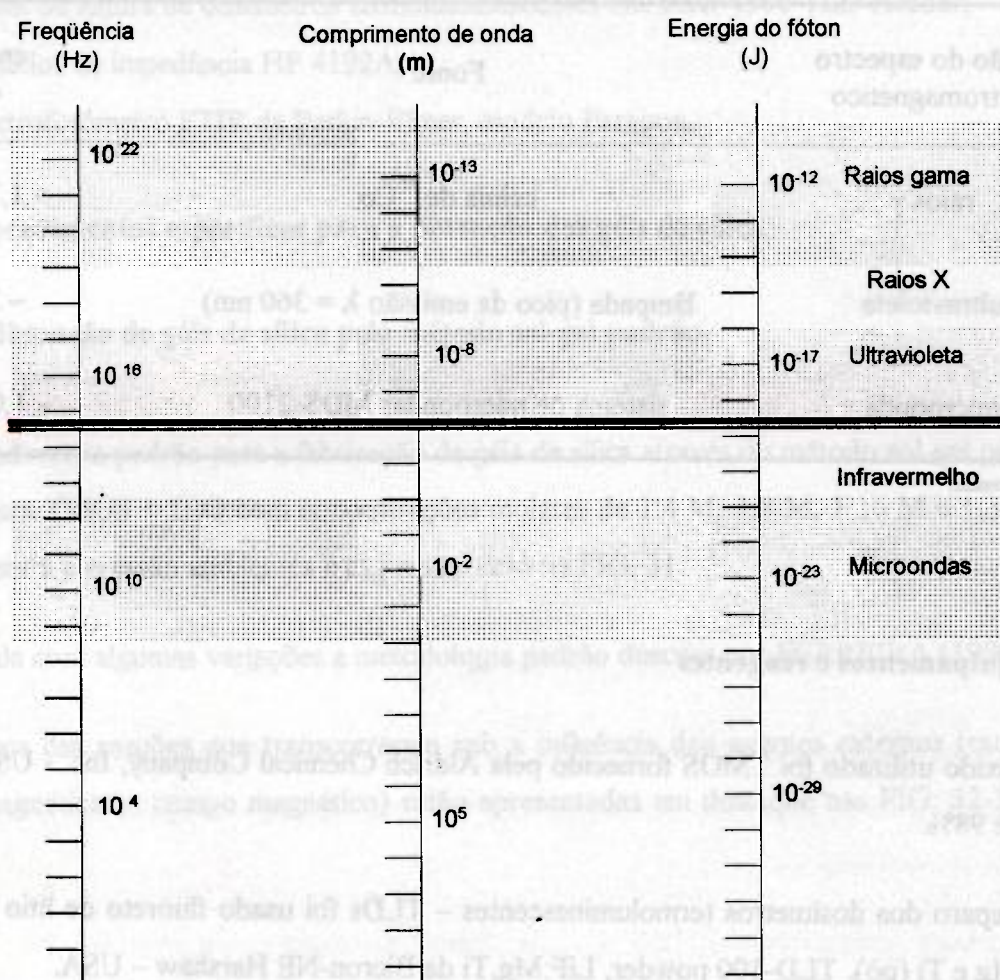


FIGURA 30 - Espectro das radiações eletromagnéticas.

FONTE - adaptado de ALPEN, 1998. p.14.

Na obtenção de uma parte dos géis, neste trabalho, foram usadas energias nas regiões das microondas, do ultravioleta e radiação γ , variando de $\sim 1,0 \times 10^5$ até $\sim 1,3 \times 10^6$ eV (TAB. 13 e FIG. 30).

TABELA 13

Energias nas regiões das microondas, do ultravioleta e radiação γ usadas durante o processamento sol-gel da sílica.

região do espectro eletromagnético	Fonte	energia eV
raios γ	célula de ^{60}Co	$\sim 1,3 \times 10^6$
ultravioleta	lâmpada (pico da emissão $\lambda = 360$ nm)	$\sim 3,4$ *
microonda	sistema de microondas MDS-2100	$\sim 1,0 \times 10^5$

* valor nominal

4.3 Equipamentos e reagentes

O alcóxido utilizado foi TMOS fornecido pela Aldrich Chemical Company, Inc. - USA, com teor de 98%.

No preparo dos dosímetros termoluminescentes – TLDs foi usado fluoreto de lítio dopado com Mg e Ti (pó), TLD-100 powder, LiF:Mg,Ti da Bicron-NE Harshaw – USA.

A água desmineralizada obtida por meio de um Sistema Millipore Q UV/Plus, apresentou uma condutividade típica de $\sim 0,05 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 298 K.

Foram empregados no preparo das soluções, nas etapas iniciais do processo sol-gel cubetas de poliestireno, cubetas de polimetilmetacrilato e cubetas de vidro com percurso óptico de 10mm e volume de 3 ml.

Frascos para a mistura das soluções com um sistema especial de agitação (patente pendente), foram também usados na célula gama, no sistema de microondas e no campo magnético.

Além dos equipamentos e materiais descritos anteriormente por FERREIRA (1996), foram utilizados os seguintes itens:

- sistema de agitação múltipla Horizon da Brinkmann;
- sistema de “digestão por microondas” MDS 2100 da CEM;
- espectrofotômetro ultravioleta, visível e infravermelho próximo U-3501 da Hitachi;
- sistema de leitura de dosímetros termoluminescentes Harshaw 4500 TLD Reader;
- analisador de impedância HP 4192A;
- espectrofotômetro FTIR da Perkin-Elmer, modelo Paragon.

4.4 Procedimentos específicos para a obtenção dos géis de sílica

4.4.1 Obtenção de géis de sílica pelo método sol-gel padrão

O procedimento padrão para a fabricação de géis de sílica através do método sol-gel partindo de mistura TMOS + H₂O com concentrações molares de 1:4 M, 1:8 M, 1:16 M e 1:32 M, à temperatura e pressão ambientes é esquematizado na FIG. 31.

Foi usada com algumas variações a metodologia padrão descrita por FERREIRA (1996).

As etapas das reações que transcorreram sob a influência dos agentes externos (radiações eletromagnéticas e campo magnético) estão apresentadas em destaque nas FIG. 32-33, 36-37.

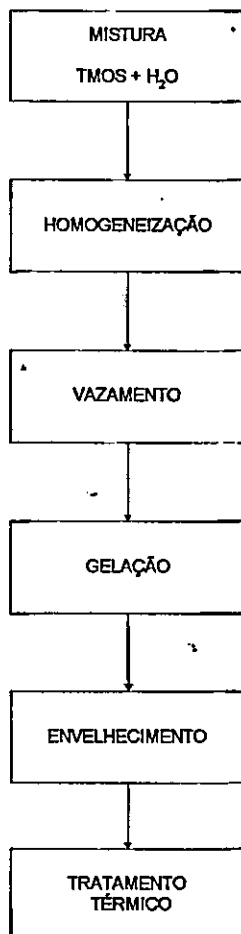


FIGURA 31 - Procedimento padrão para a obtenção de géis de sílica.

4.4.2 Obtenção de géis de sílica na presença da radiação gama

Dois procedimentos experimentais foram adotados na obtenção dos géis de sílica sob radiação γ , pois se pretendia verificar a influência da radiação ionizante em duas etapas distintas do processo sol-gel.

No primeiro experimento - tipo I -, o frasco da reação era exposto aos raios γ aproximadamente 15 s após a adição dos reagentes (TMOS e H₂O). Nesta fase inicial do processo é provável que ainda estivessem ocorrendo as etapas de hidrólise e condensação (BRINKER & SCHERER, 1990); a mistura ainda se constituía num sistema heterogêneo, com pelo menos duas fases distintas. O frasco da reação foi deixado na célula gama até a polimerização da mistura.

No segundo experimento - tipo II -, o frasco da reação é levado à célula gama, com os raios γ incidindo sob uma mistura TMOS + H₂O já totalmente homogênea (visualmente),

permanecendo sob a ação dos raios γ até a polimerização da mistura. As condições das irradiações estão resumidas na TAB.14.

TABELA 14
CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO

Experimentos tipo I			
Razão molar TMOS + H ₂ O	Tempo de agitação (min)	Tempo de irradiação (min)	Dose (Gy)
1+4	120	320	190
1+8	100	330	200
1+16	100	310	180
1+32	50	310	180
Experimentos tipo II			
Razão molar TMOS + H ₂ O	Tempo de irradiação (min)		Dose (Gy)
1+4	230		130
1+8	180		100
1+16	300		170
1+32	270		150

A FIG. 32 é um esquema da obtenção dos géis de sílica sob a ação dos raios γ .

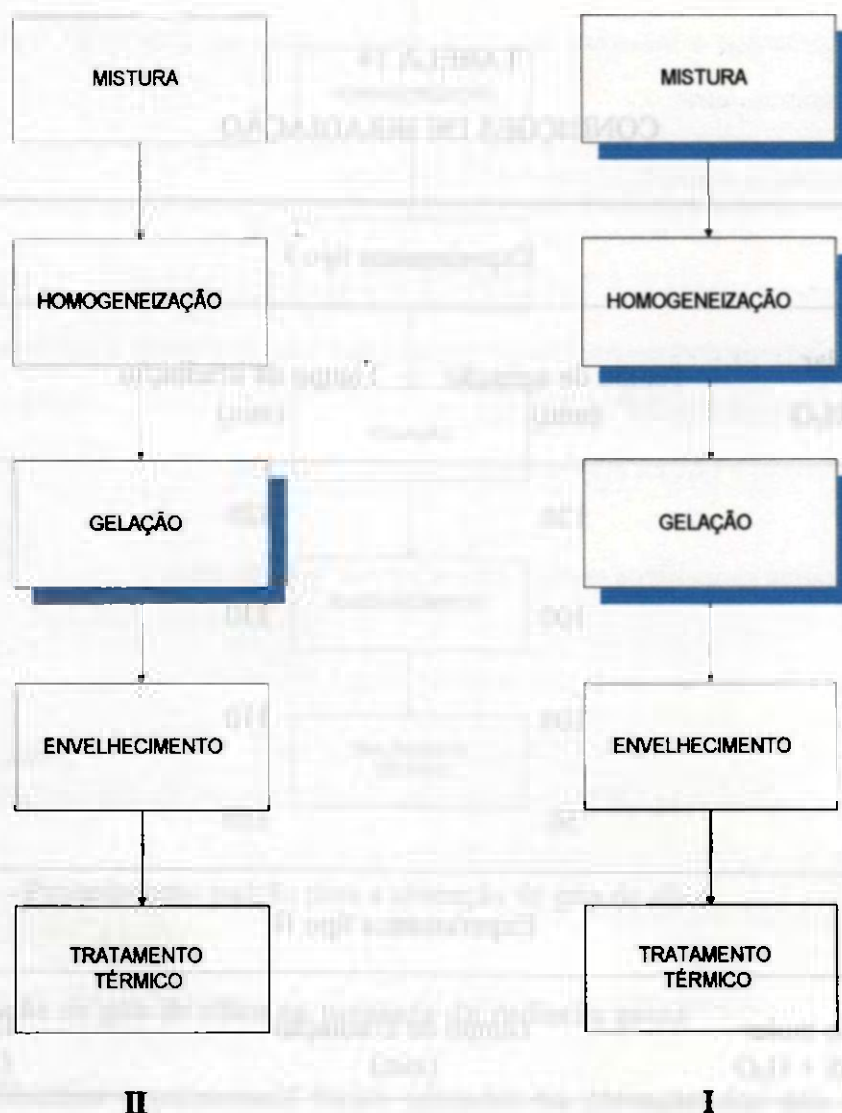


FIGURA 32 – Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob radiação γ .

4.4.3 Obtenção de géis de sílica na presença de microondas

Foi desenvolvida uma metodologia especial para a fabricação de géis de sílica sob a ação de microondas usando o “sistema de digestão por microondas” modelo MDS-2100 da CEM Corp., USA.

Observou-se logo nos primeiros experimentos que a mistura $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$ ao ser submetida às microondas formava, em poucos minutos, um sólido heterogêneo. Constatou-se a

necessidade de se efetuar a reação sob agitação, tão logo os reagentes fossem expostos à ação das microondas, de modo a se obter uma mistura homogênea.

O projeto e a confecção de um agitador especial (patente pendente) que operasse na presença das microondas possibilitou a obtenção de soluções líquidas e / ou géis de sílica homogêneos.

Os procedimentos usados na fabricação dos géis de sílica sob microondas, partindo de mistura $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$ com concentrações molares de 1:4 M, 1:8 M, 1:16 M e 1:32 M, estão esquematizados na FIG. 33.

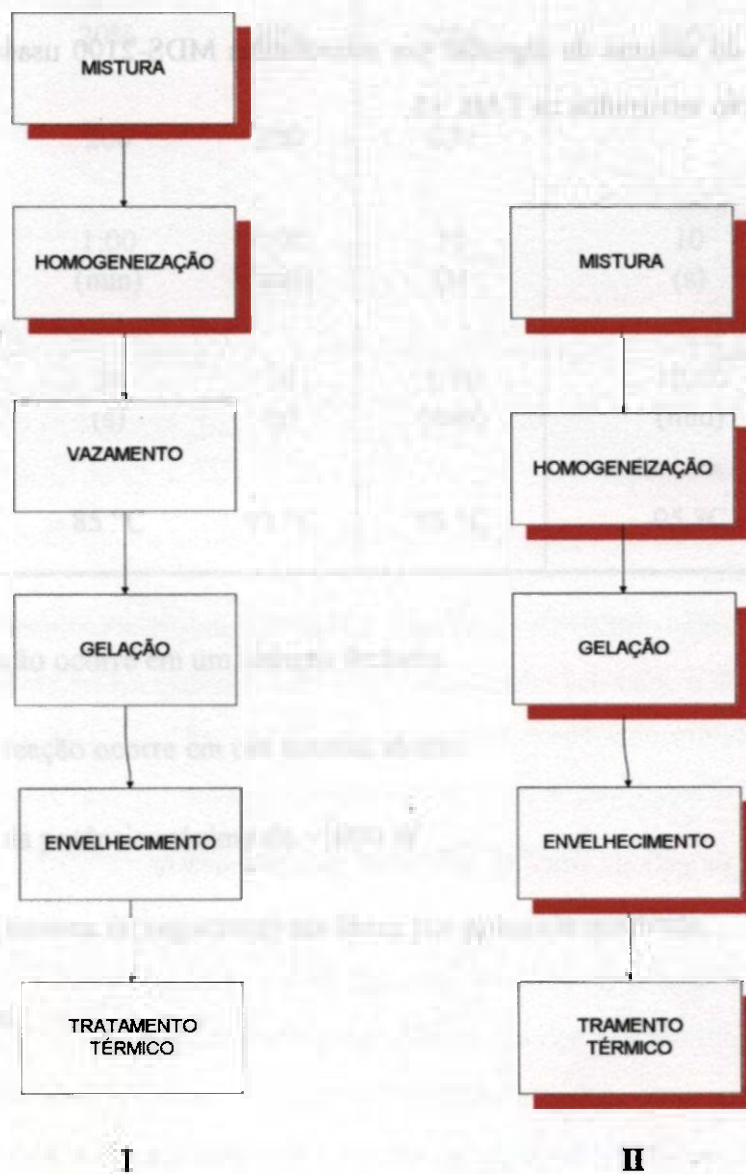


FIGURA 33 – Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob radiação microondas.

A mistura TMOS + H₂O, num volume total de 4 ml; é colocada em um frasco de PFA com um sistema de agitação especial e levada em seguida ao sistema de digestão por microondas MDS-2100.

Nos experimentos I, a amostra permanece sob a ação das microondas somente até a etapa de homogeneização. O frasco de reação é retirado do sistema de microondas e o vazamento e as etapas posteriores transcorrem conforme o procedimento padrão para a obtenção dos géis de sílica.

Nos experimentos do tipo II, todas as etapas do processamento sol-gel são efetuadas sob as microondas (FIG. 33).

Os parâmetros do sistema de digestão por microondas MDS-2100 usado na obtenção dos géis de sílica estão mostrados na TAB. 15.

TABELA 15

Parâmetros do sistema MDS-2100 usado na obtenção de géis de sílica sob a atuação das microondas durante todo o processamento sol-gel

Etapa do processamento sol-gel / Parâmetros da reação sob microondas					
Reação (mistura sob agitação) ⁽¹⁾			Gelação ⁽¹⁾	Secagem ⁽²⁾	
Estágio #	1	2	3	4	5
Potência ⁽³⁾	20%	20%	20%	60%	60%
P _{max} ⁽⁴⁾	200	200	200	-	-
Tempo de aquecimento	1:00 (min)	1:00 (min)	10 (s)	10 (s)	10 (s)
Tempo no patamar	30 (s)	30 (s)	1:30 (min)	10:00 (min)	30:00 (min)
Temperatura ⁽⁵⁾	85 °C	95 °C	95 °C	95 °C	95 °C

⁽¹⁾ Esta etapa reação ocorre em um sistema fechado.

⁽²⁾ Esta etapa da reação ocorre em um sistema aberto.

⁽³⁾ Porcentagem da potência máxima de ~1000 W.

⁽⁴⁾ P_{max} pressão (sistema de segurança) em libras por polegada quadrada.

⁽⁵⁾ Valor nominal.

Um gráfico típico temperatura x tempo de um processamento sol-gel da reação $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$ sob a ação das microondas é mostrado na FIG. 34.

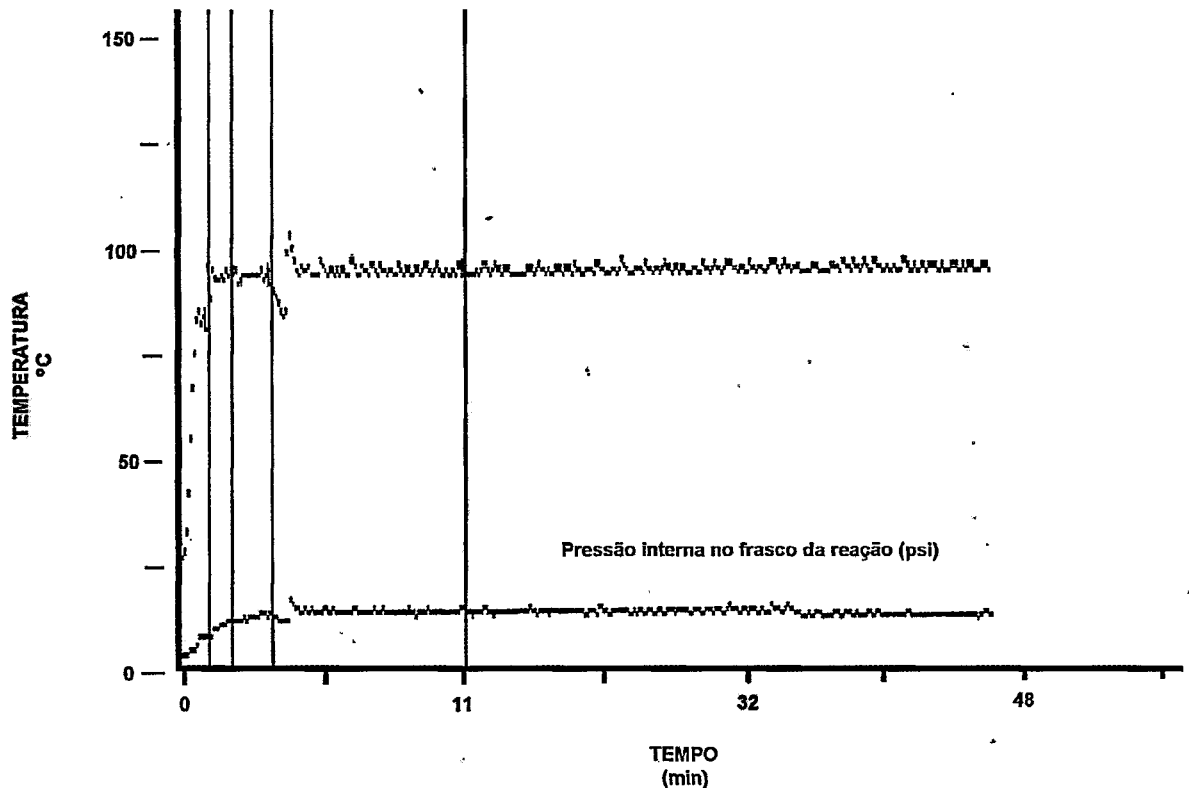


FIGURA 34 - Gráfico típico temperatura x tempo de um processamento sol-gel da reação $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$ sob a ação das microondas. As linhas verticais delimitam as etapas da reação no MDS-2100.

4.4.4 Obtenção de géis de sílica na presença de ultravioleta

Para a fabricação de géis de sílica na presença de luz ultravioleta, foi montado um sistema com 2 lâmpadas ultravioleta sob um agitador magnético múltiplo, FIG. 35. Para minimizar o aquecimento provocado pela radiação infravermelho (também emitida pelas lâmpadas ultravioleta), foi usado um sistema de refrigeração, que mantinha a temperatura estável durante a reação (a variação média da temperatura durante o processo foi de aproximadamente 2 °C).

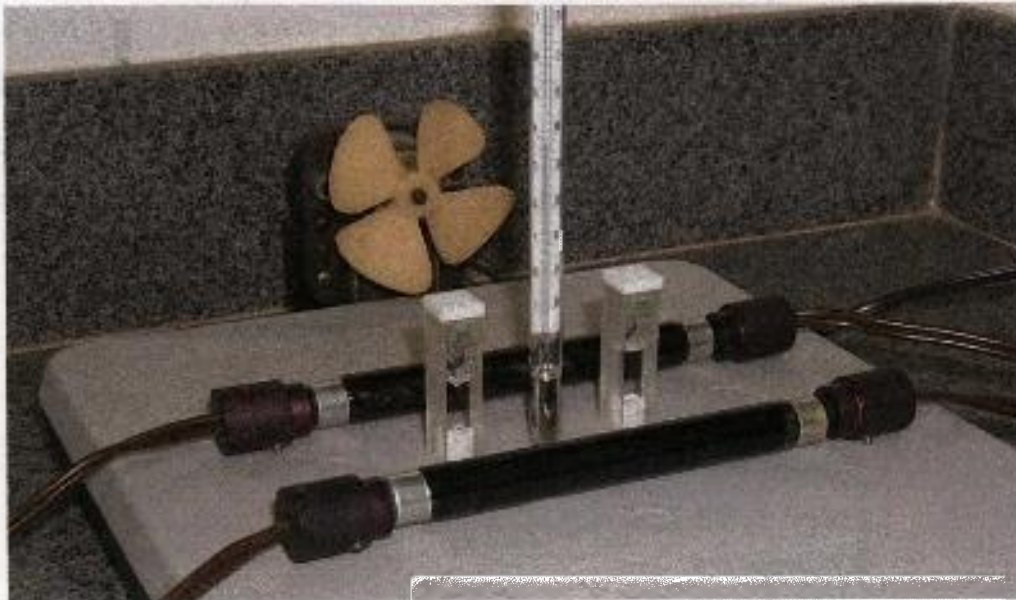


FIGURA 35 – Montagem do sistema de luz ultravioleta usado na obtenção de géis de sílica.

Os procedimentos usados para a fabricação de géis de sílica sob ultravioleta, partindo de mistura TMOS + H₂O com concentrações molares de 1:4 M, 1:8 M, 1:16 M e 1:32 M estão esquematizados na FIG. 36. Nos experimentos tipo I a mistura permaneceu sob a radiação ultravioleta somente até a homogeneização da mistura e nos experimentos II a mistura permaneceu sob a radiação ultravioleta até a polimerização.

FIGURA 37 – Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob a ação do campo magnético.

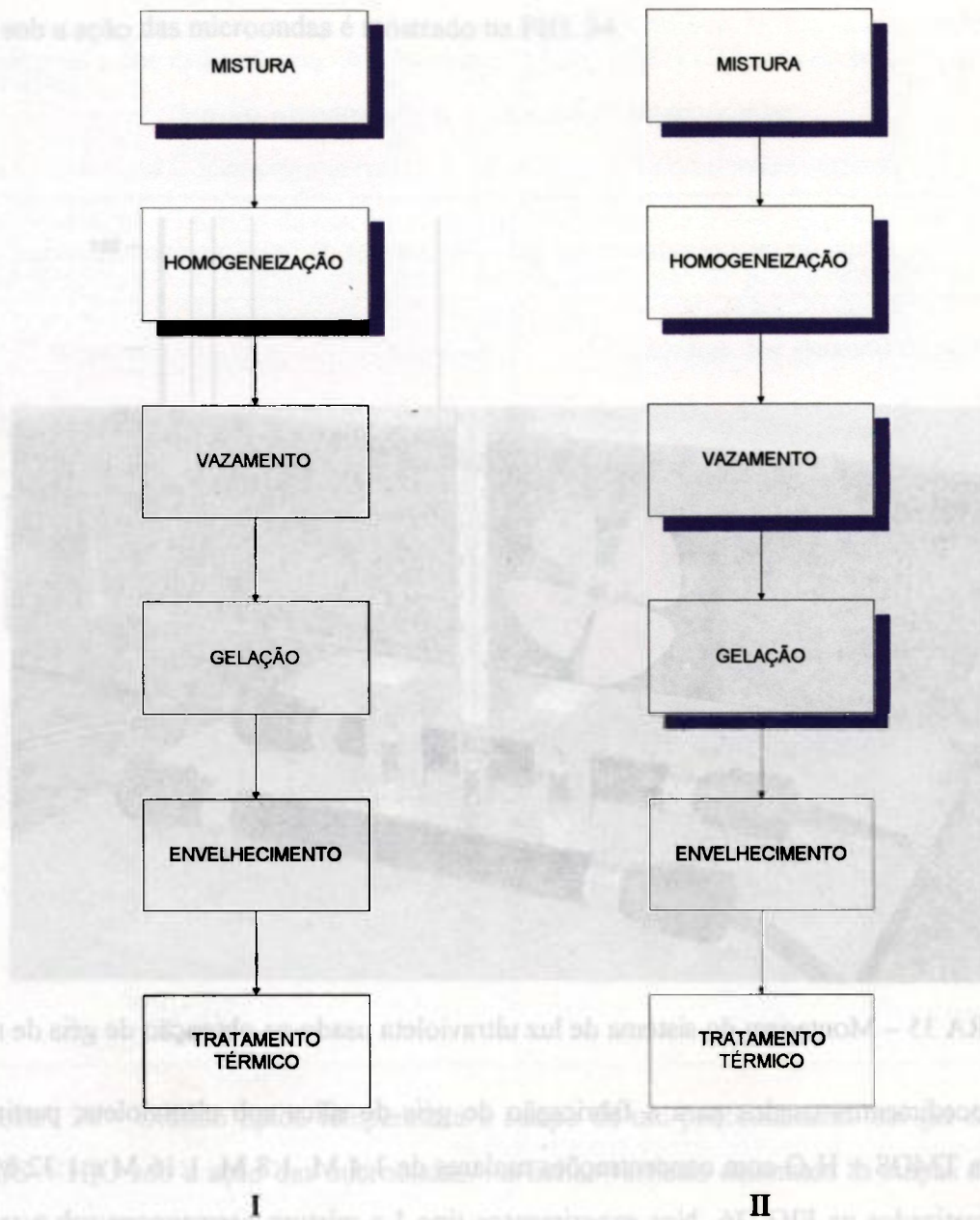


FIGURA 36 – Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob radiação ultravioleta.

4.4.5 Obtenção de géis de sílica na presença de campo magnético

Dois experimentos foram usados na fabricação dos géis de sílica na presença de um campo magnético permanente de 0,45 T. Nos experimentos do tipo I, as misturas TMOS + H₂O com concentrações molares de 1:4 M, 1:8 M, 1:16 M e 1:32 M, já homogêneas, eram vazadas em frascos de plástico, levadas ao campo magnético, onde permaneciam até a etapa de gelação, quando eram retiradas do campo magnético.

Nos experimentos II, a mistura TMOS + H₂O era feita em um frasco especial de Teflon® e levada ao campo magnético ~ 15 s após a adição dos reagentes, permanecendo sob a ação do campo magnético, com agitação mecânica, até a polimerização (etapa de gelação). As diversas etapas dos experimentos estão esquematizadas na FIG. 37.

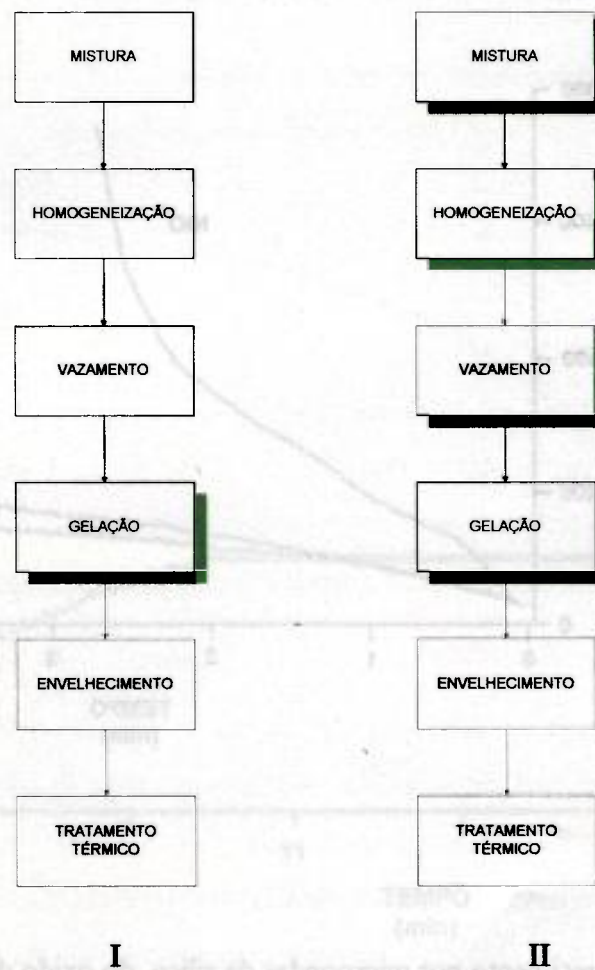


FIGURA 37 – Esquema do procedimento para a obtenção de géis de sílica sob a ação do campo magnético.

4.5 Tratamento térmico

4.5.1 Tratamento térmico sob microondas

No aquecimento por microondas, os sólidos se comportam tipicamente (FIG. 38) como um material isolante, que absorve pouco a radiação microonda como a sílica, apresentando uma evolução no aquecimento muito lenta ou como um forte absorvedor de microonda como o NiO, que é um semiconductor à temperatura ambiente, possui uma alta perda dielétrica levando a um aquecimento rápido. Entre os dois extremos está o Cr_2O_3 que aquece pouco à temperatura ambiente, mas pode ser aquecido a temperaturas muito elevadas pelas microondas devido ao aumento na perda dielétrica com a temperatura (MINGOS & BAGHURST, 1992).

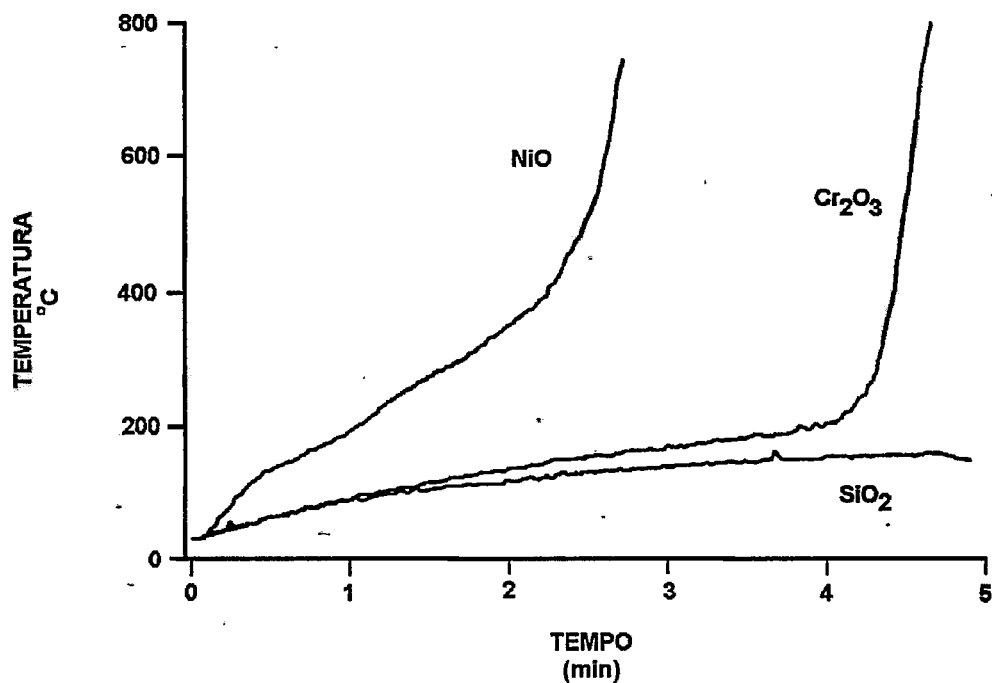


FIGURA 38 – Aquecimento por microondas da sílica, do óxido de cromo (III) e do óxido de níquel (II).

FONTE – MINGOS & BAGHURST, 1992. p.126.

Na secagem dos géis sob microondas, foram usados tratamentos térmicos variados, conforme os seguintes procedimentos:

Procedimento I

Nas misturas TMOS + H₂O expostas à ação das microondas durante todo o processo, ver o fluxograma na FIG. 31, II, os géis ainda úmidos (estágio 3 na TAB. 15) estiveram submetidos, na etapa de secagem (estágios 4 e 5 na TAB. 15) a um patamar de ~95 °C durante aproximadamente 40 minutos, resultando na obtenção de amostras sólidas muito fragmentadas.

Procedimento II

Os géis obtidos pelo processo sol-gel usual, após secagem à temperatura ambiente foram colocados em frascos de PFA (resina fluoroalcóxida), próprios para uso no MDS-2100 e submetidos à ação das microondas, atingindo um patamar de 50 °C que era mantido durante 30 minutos, FIG. 39.

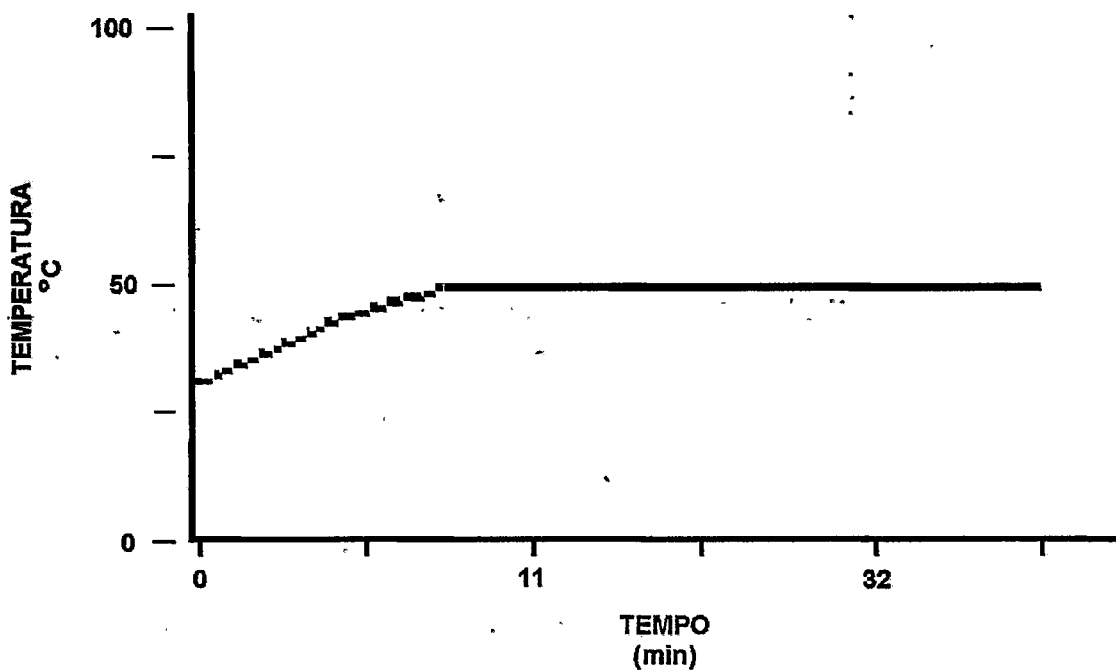


FIGURA 39 – Aquecimento de gel de sílica por microondas, patamar de 50 °C.

Procedimento III

Géis obtidos pelo processo sol-gel usual, após secagem à temperatura ambiente foram colocados em frascos de PFA, sem tampa, próprios para uso no MDS-2100 e submetidos à ação das microondas, atingindo um patamar de ~ 80 °C. O tempo total de aquecimento foi de aproximadamente 40 minutos FIG.40.

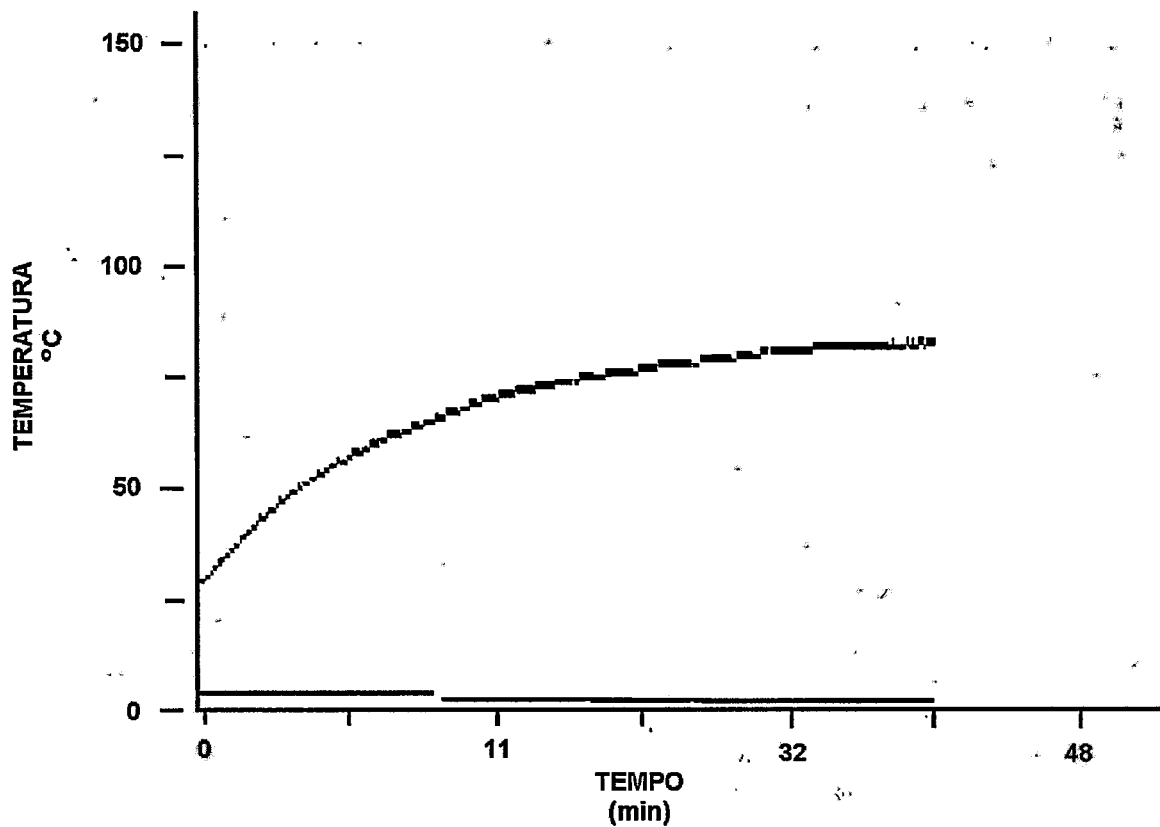


FIGURA.40 – Aquecimento de gel de sílica por microondas, patamar ~ 80 °C.

4.5.2 Tratamento térmico processo usual – forno mufla

Após o envelhecimento, os géis eram colocados em cadinhos de quartzo e levados a um forno mufla dotado de controle programável de temperatura.

No tratamento térmico Tipo I, os géis foram aquecidos numa taxa de aquecimento de $6\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$, levados a um patamar de $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde permaneceram durante 120 min.

Nos tratamentos térmicos Tipo II e Tipo III, os géis produzidos no processo sol-gel convencional foram aquecidos no forno mufla a taxas de aquecimento similares às obtidas no tratamento térmico por microondas, quando se atingiram respectivamente patamares de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min (FIG. 39) e curvas de aquecimento cuja temperatura máxima oscilou em torno de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (FIG. 40). Estes experimentos tiveram como objetivo verificar a influência do aquecimento direto por microondas e do aquecimento tradicional por indução em um forno mufla nas estruturas dos géis de sílica.

Todos os géis obtidos através do tratamento térmico à pressão ambiente (aerogéis) eram sólidos translúcidos, claros, constituindo-se na maior parte (mais de 90% das amostras) de monolitos sem trincas aparentes.

4.6 Gelação das misturas

Os tempos médios de homogeneização e de gelacão das misturas $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$ nas diversas concentrações molares de 1:4, 1:8, 1:16 e 1:32 para reações efetuadas a temperatura ambiente e pressão normal, sob irradiação ultravioleta e na presença de microondas estão mostrados na TAB. 16, onde se observa o acentuado efeito das microondas na redução dos tempos de homogeneização e gelacão das misturas.

Características específicas da reação $\text{TMOS} + \text{H}_2\text{O}$ na razão molar de 1:4 não levaram à obtenção de uma solução líquida, homogênea sob a ação das microondas. Diversas alterações nos parâmetros operacionais do sistema de digestão por microondas - potência, temperatura, tempo e pressão - foram feitas, mas observou-se sistematicamente que sob a ação das microondas, era formado em poucos segundos um sólido heterogêneo.

As condições especiais dos experimentos efetuados na célula de irradiação γ e sob a influência do campo magnético não permitiam o acompanhamento sistemático e contínuo dos

processos, impossibilitando assim que fossem feitas medidas acuradas dos tempos de homogeneização e gelação das soluções.

TABELA 16
Alguns parâmetros experimentais do processo sol-gel.

processamento sol-gel padrão				
concentração da mistura TMOS + H ₂ O	1:4 M	1:8 M	1:16 M	1:32 M
tempo de homogeneização da mistura (min)	100 ± 30	60 ± 20	45 ± 15	40 ± 20
tempo de gelação da mistura (min)	200 ± 30	160 ± 20	160 ± 20	210 ± 30
processamento sol-gel sob ultravioleta				
concentração da mistura TMOS + H ₂ O	1:4 M	1:8 M	1:16 M	1:32 M
tempo de homogeneização da mistura (min)	130 ± 40	65 ± 10	45 ± 5	40 ± 10
tempo de gelação da mistura (min)	300 ± 30	220 ± 30	175 ± 10	240 ± 30
processamento sol-gel sob microondas				
concentração da mistura TMOS + H ₂ O	1:4 M	1:8 M	1:16 M	1:32 M
tempo de homogeneização da mistura (min)	—	~ 2	~ 2	~ 2
tempo do processamento completo (min)	45	45	45	45

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Nanoestrutural

5.2 Difratometria de Raios X

Na análise estrutural dos géis de sílica fabricados, a identidade das fases cristalinas presentes foi determinada pela difração de raios X. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da Rigaku, modelo Geigerflex com goniômetro horizontal, monocromador de cristal curvo de grafita e porta amostra giratório, nas seguintes condições: tensão 40 kV; corrente 30 mA; constante de tempo 8 segundos; fator de escala 2×10^2 ; velocidade do registrador $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ e velocidade do goniômetro $2^\circ 2\theta \cdot \text{min}^{-1}$.

Os difratogramas dos xerogéis obtidos, nas várias concentrações, nos diferentes tratamentos térmicos, sob as diversas condições de reação – temperatura e pressão ambientes, na presença de radiação γ , sob campo magnético, radiação ultravioleta ou microondas -, indicaram que os materiais obtidos eram totalmente amorfos, não apresentando nenhum pico que pudesse ser atribuído à presença de fases cristalinas. Algumas curvas típicas de difração são mostradas nas FIG. 41-46.

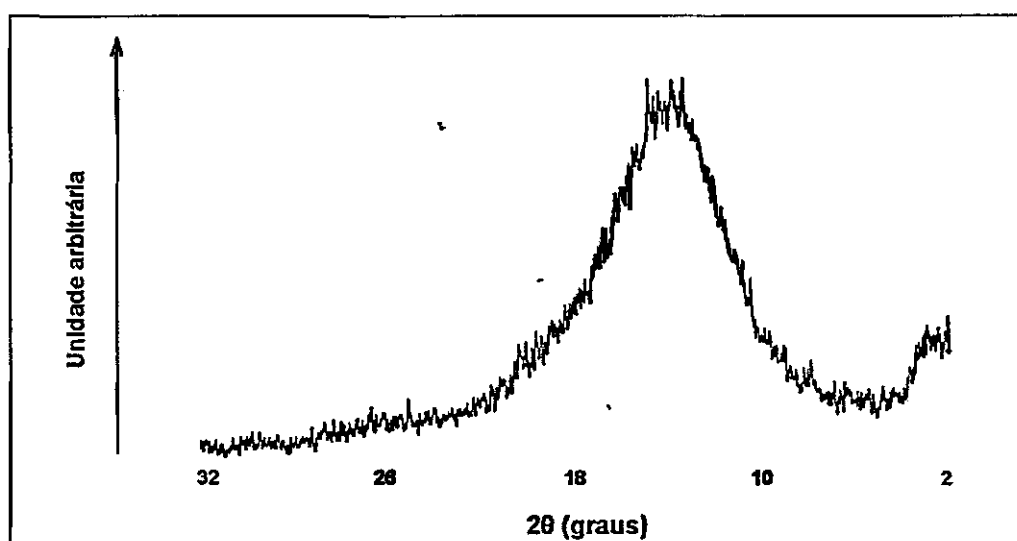


FIGURA 41 - Difratograma típico de um gel de sílica obtido à temperatura e pressão ambientes.

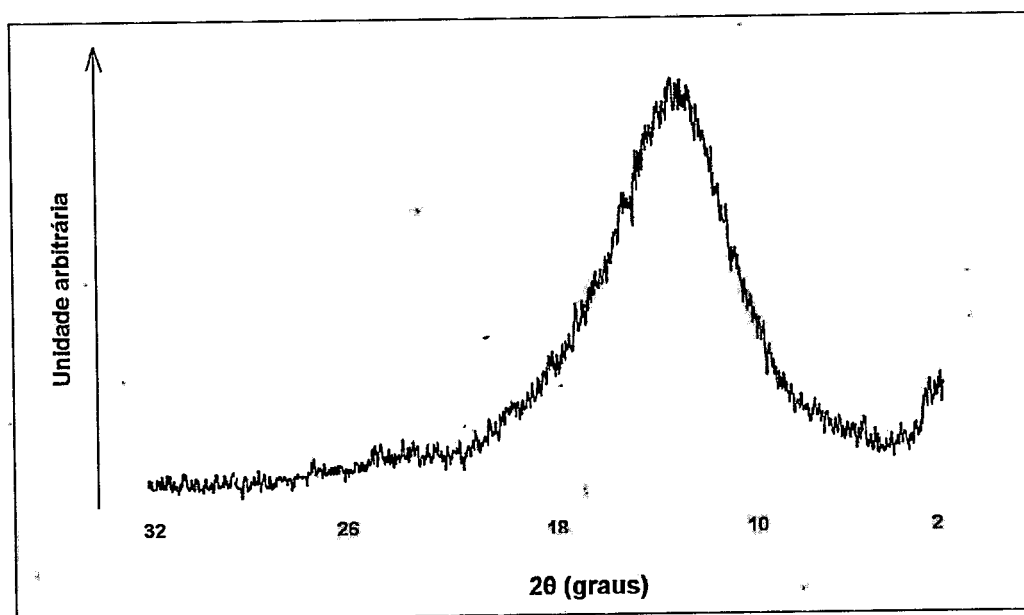


FIGURA 42 – Difratoograma típico de um gel obtido parcialmente sob microondas.

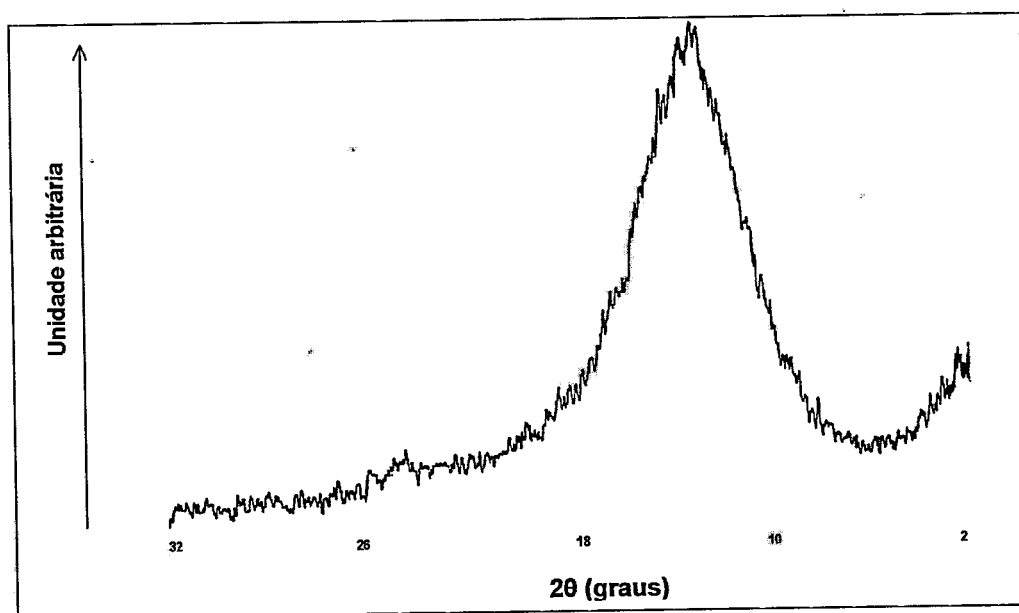


FIGURA 43 – Difratoograma típico de um gel de sílica obtido totalmente sob microondas.

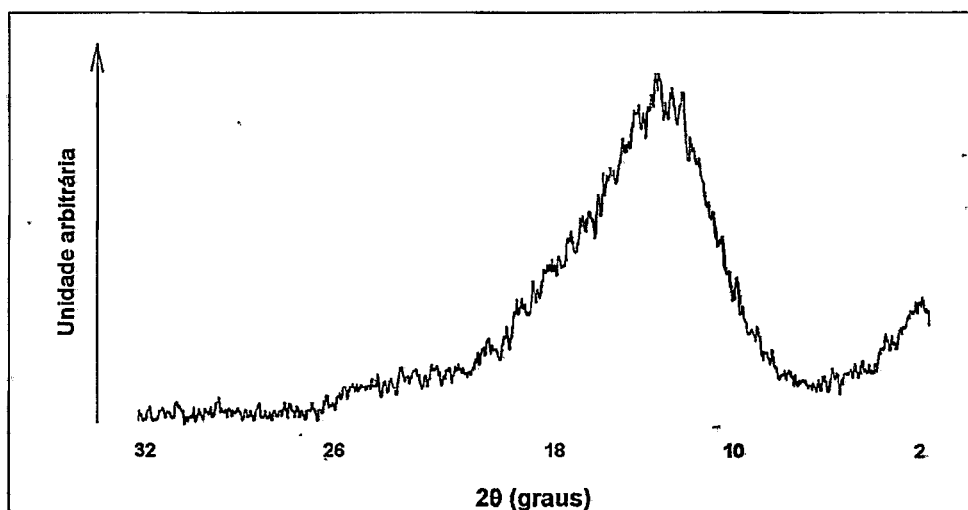


FIGURA 44 – Difratoograma típico de um gel de sílica obtido sob a ação da radiação γ . A banda fraca entre ~ 22 - 26 pode ser atribuída a um arranjo estrutural de curto alcance.

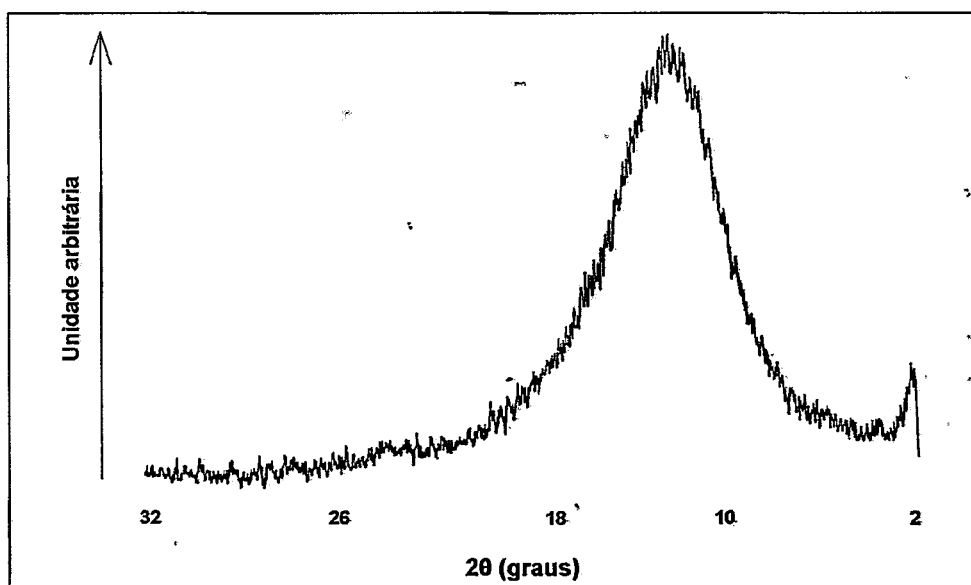


FIGURA 45 - Difratoograma típico de um gel de sílica obtido sob a ação da radiação ultravioleta.

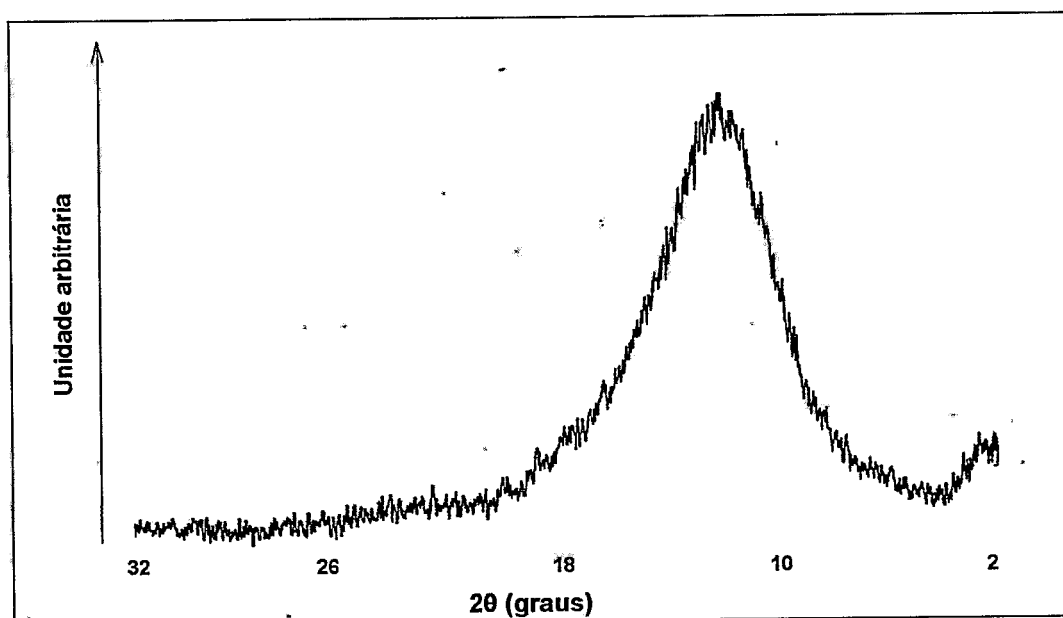


FIGURA 46 - Difratoograma típico de um gel de sílica obtido sob um campo magnético.

5.3 Ensaio BET

5.3.1 Isotermas de adsorção-dessorção

5.3.1.1 Introdução

A adsorção de gases na superfície da sílica é uma técnica muito usada na determinação de sua estrutura física. Na adsorção a quantidade de gás adsorvido em um dado adsorvente é medida como função da pressão parcial de equilíbrio P do adsorbato à temperatura ambiente. A pressão parcial de equilíbrio está relacionada com P_0 , a pressão de saturação do vapor de adsorbato (VASANT et al., 1995). As medidas são feitas à temperaturas onde o gás na pressão atmosférica está no estado líquido (77 K para o nitrogênio) (VASANT et al., 1995).

O nitrogênio é o adsorbato mais empregado, ainda que outros adsorbatos como o argônio, benzeno e a água possam ser usados (PRICE et al., 2000). O nitrogênio é adsorvido a 77 K numa faixa de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 1. Nas pressões relativas baixas (0,05 a 0,3), forma-se uma monocamada de nitrogênio e determina-se a área superficial pelo uso do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (BRUNAUER et al. 1938).

Em pressões relativas maiores ($P/P_0 > 0,4$) ocorre a condensação capilar nos poros menores. Assim que a pressão relativa aumenta, o tamanho dos poros cheios com o adsorbato aumenta e todos os poros são preenchidos quando ocorre a saturação em $P/P_0 = 1$ (PRICE et al., 2000). A partir destes dados, são construídas curvas de isotermas cujas formas fornecem informações sobre as estruturas dos poros (GREGG & SING, 1982; LOWELL & SHIELDS, 1991).

Os géis de sílica possuem, em geral, poros com diâmetros ~ 100 nm (mesoporos) dando origem à isoterma tipo IV, que pode conter, também, uma quantidade significativa de microporos - poros com diâmetros $\sim 1,5$ nm - (LOWELL & SHIELDS, 1991; GREGG & SING, 1982; VASANT et al., 1995).

Numa sílica mesoporosa, com o aumento das pressões relativas, forma-se uma camada múltipla do adsorbato. Dependendo do diâmetro médio dos poros, mas em geral acima de

$P/P_0 = 0,4$, ocorre a condensação capilar resultando em um acréscimo da quantidade de gás adsorvido.

Na FIG. 47 a parte horizontal da curva, perto da pressão de saturação ($P/P_0 = 1$) indica que todos os mesoporos estão cheios com o adsorbato líquido. A parte da curva referente à dessorção não segue a parte referente à adsorção, apresentando porém um *loop* de estereose: a quantidade adsorvida é sempre maior ao longo da parte da curva referente à dessorção, do que o ramo referente à adsorção. Este comportamento típico (isoterma tipo IV) para sólidos mesoporosos é explicado pela condensação capilar do adsorbato nos poros causando um aumento do adsorbato durante o período da adsorção e conseqüentemente um atraso durante a dessorção. No substrato macroporoso, a formação das camadas ocorre na corrida de adsorção enquanto a condensação ocorre somente em pressões relativas próximas de um. (VASANT et al., 1995).

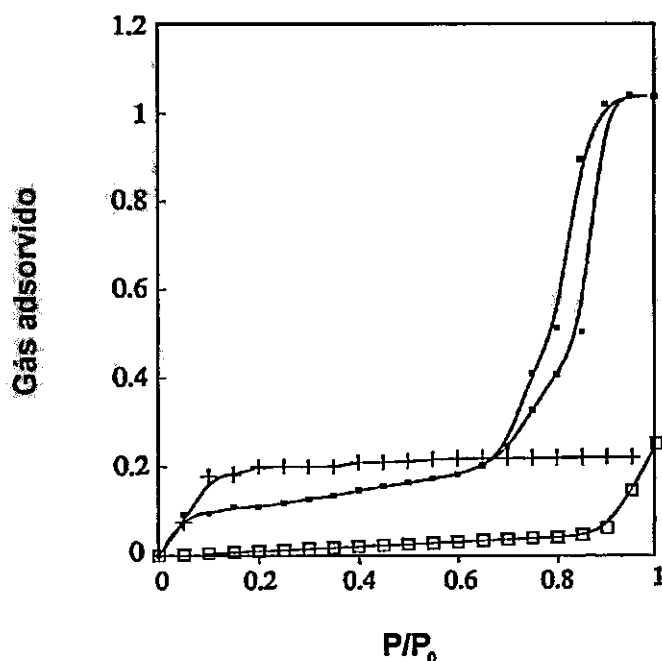


FIGURA 47 – Isotermas de adsorção do nitrogênio a 77 K para a sílica contendo só microporos (+); sílica contendo só mesoporos (■) e contendo só macroporos (□).

FONTE – VASANT et. al., 1995. p.33.

5.3.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção dos géis obtidos

As FIG. 48–61 são curvas de isotermas de adsorção-dessorção para géis de sílica de diferentes concentrações, fabricados nas diversas condições: pressão e temperatura ambientes, sob a influência de campo magnético, na presença de raios γ , ultravioleta e microonda.

Algumas curvas de isotermas de adsorção-dessorção como as das amostras 220 (FIG. 48), 267 (FIG. 52), 269 (FIG. 53) e 399 (FIG. 56) apresentaram aspectos atípicos, não se enquadrando nos tipos clássicos de isotermas exaustivamente estudados por BRUNAUER et al. (LOWELL & SHIELDS, 1991).

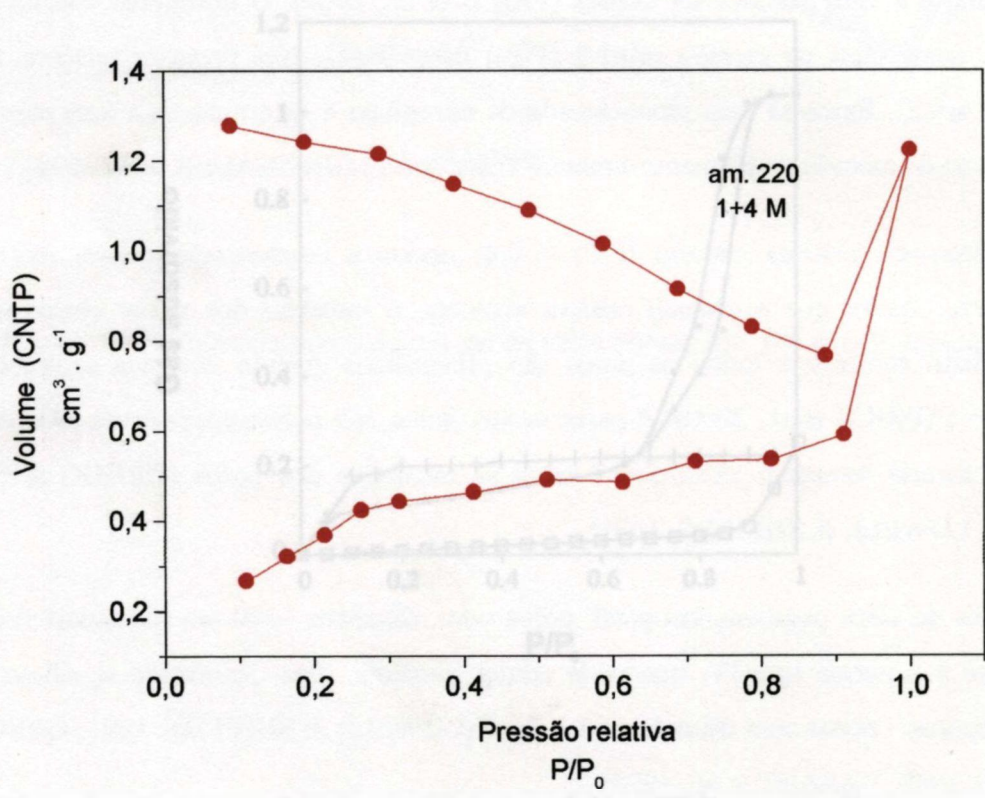
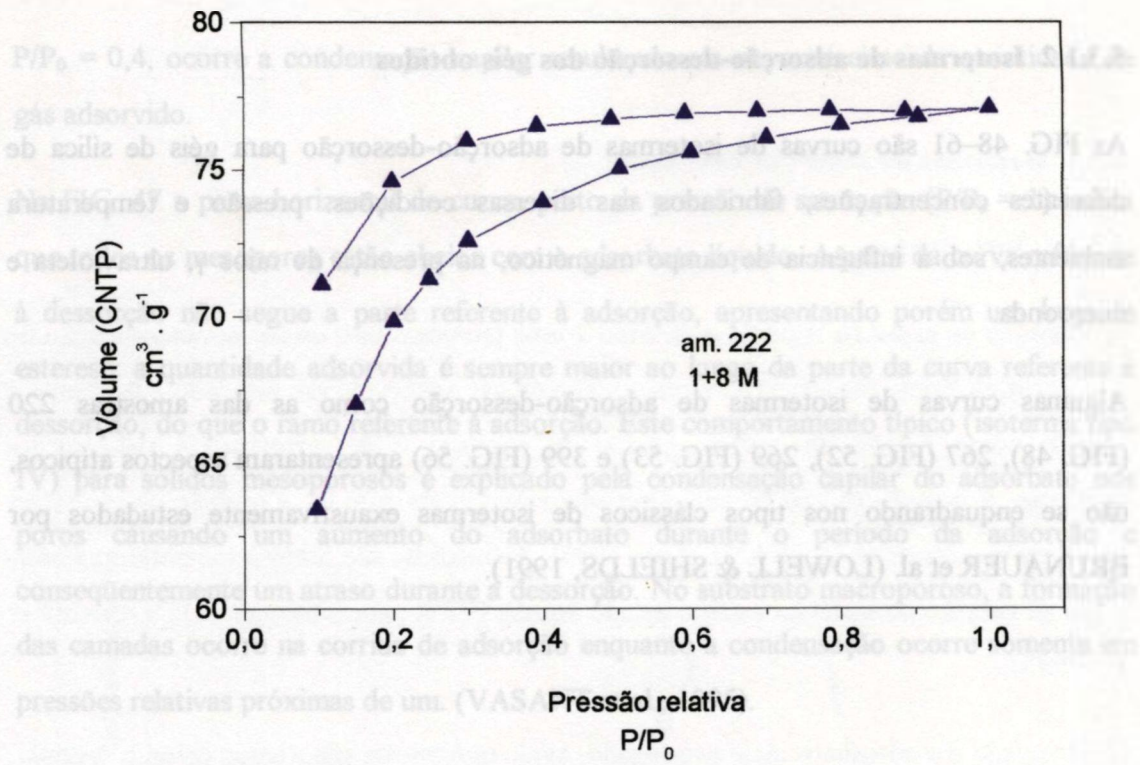


FIGURA 48 - Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de um campo magnético de 0,45 T.

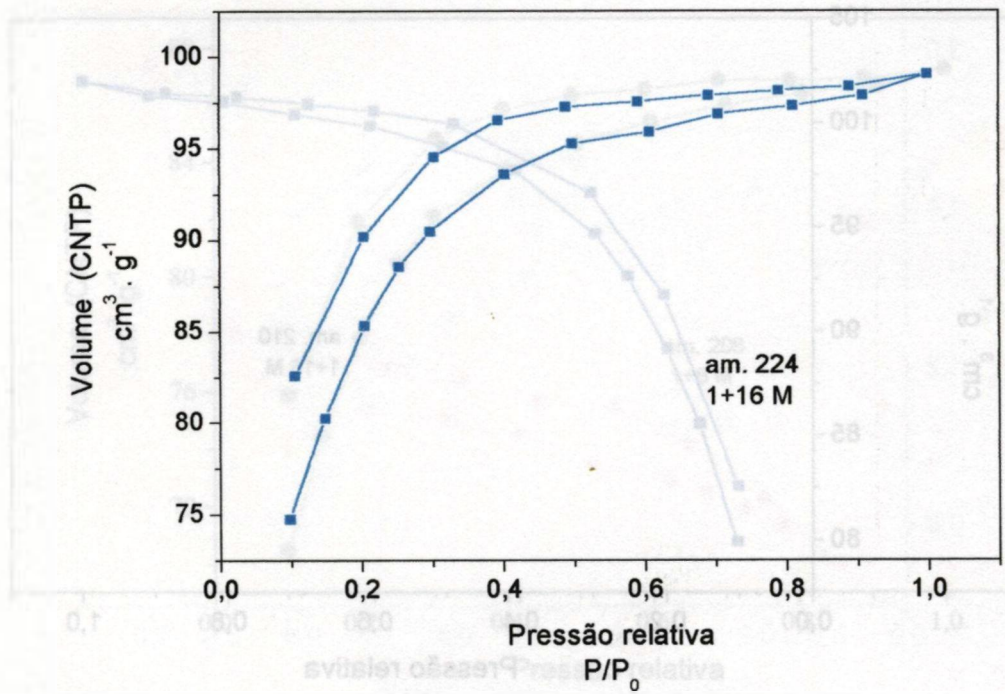
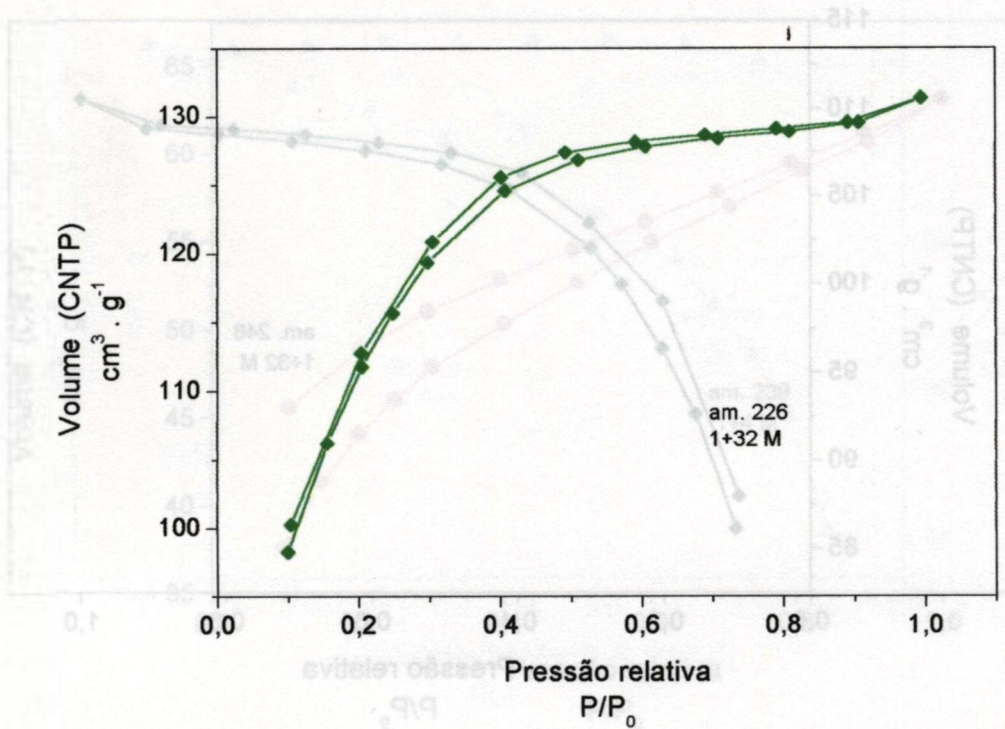


FIGURA 49 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de um campo magnético de 0,45 T.

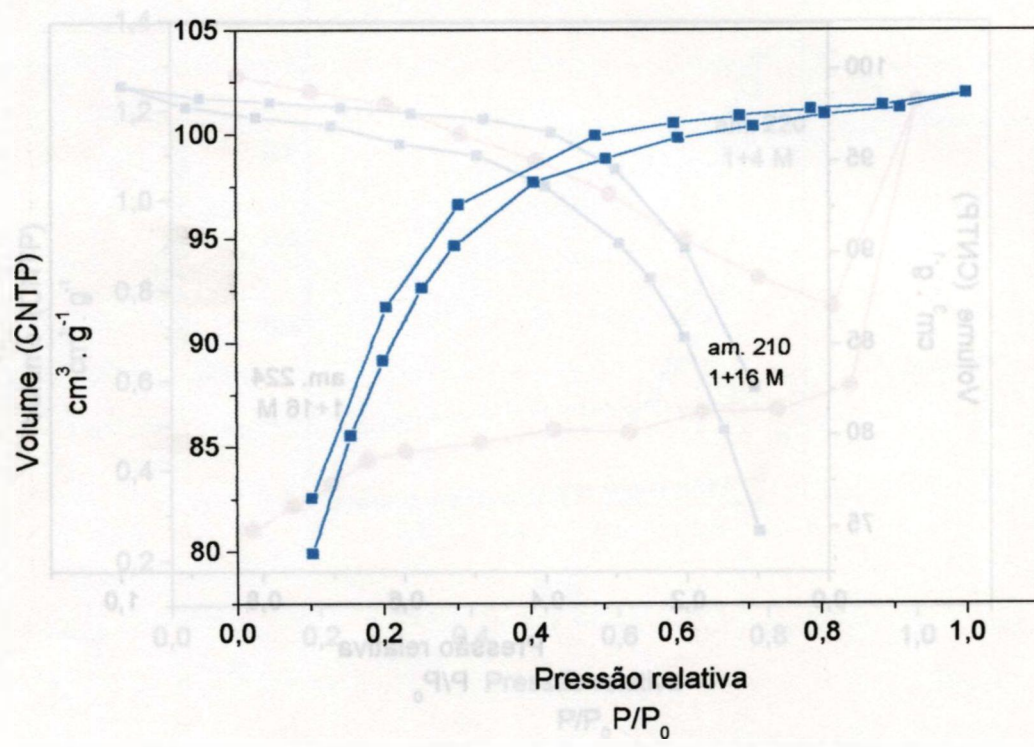
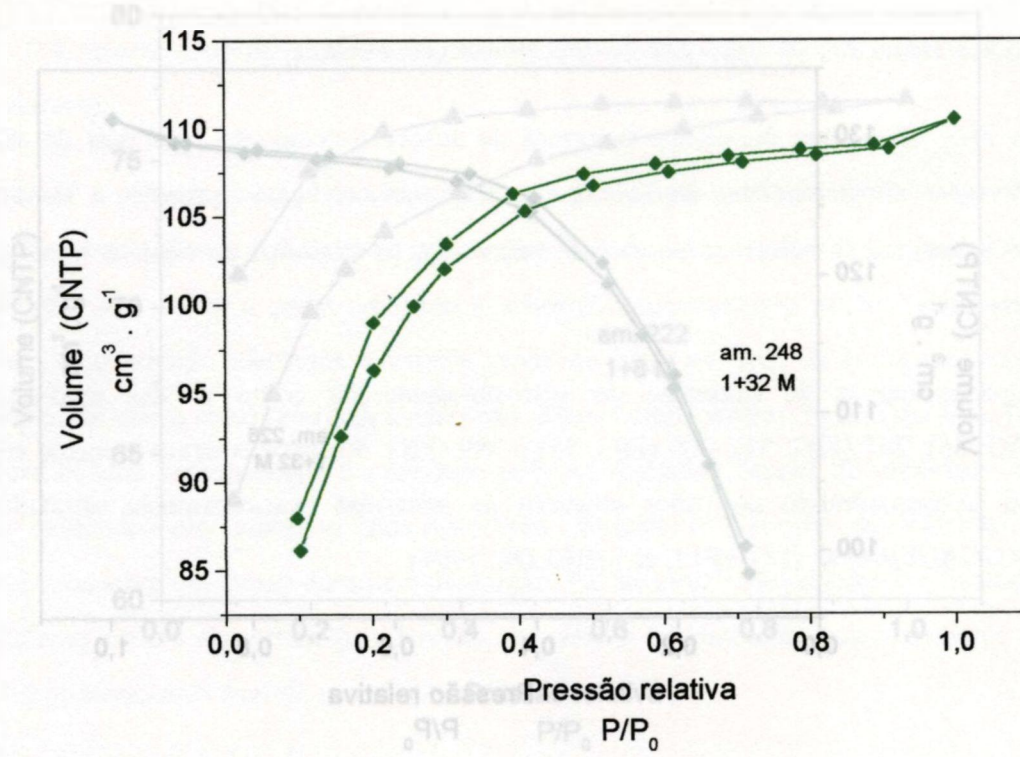


FIGURA 50 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de radiação ultravioleta.

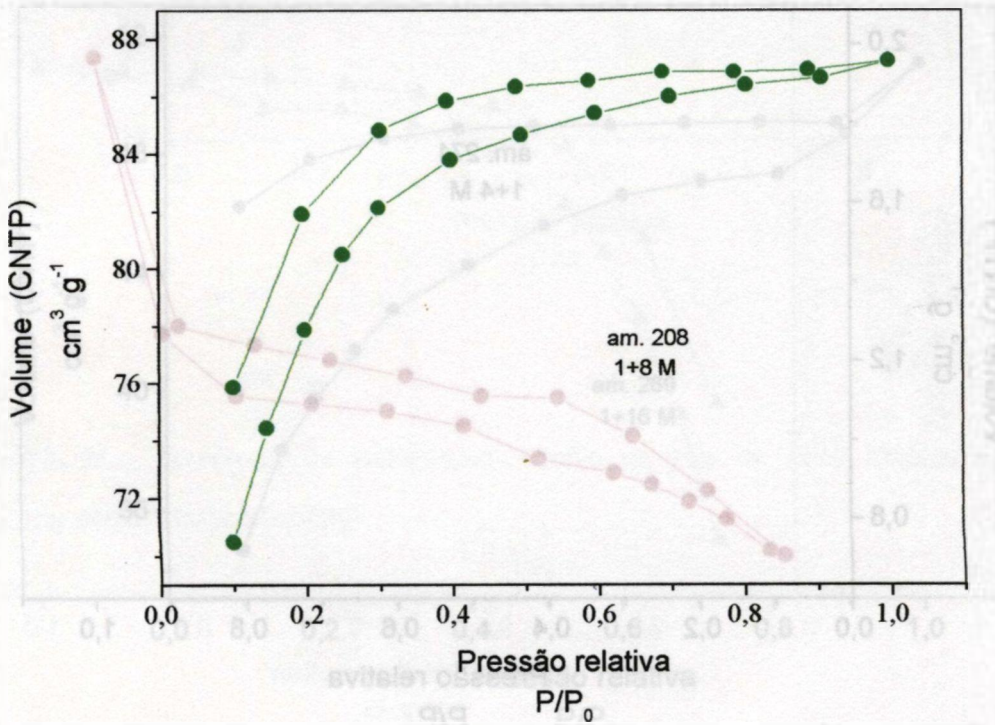
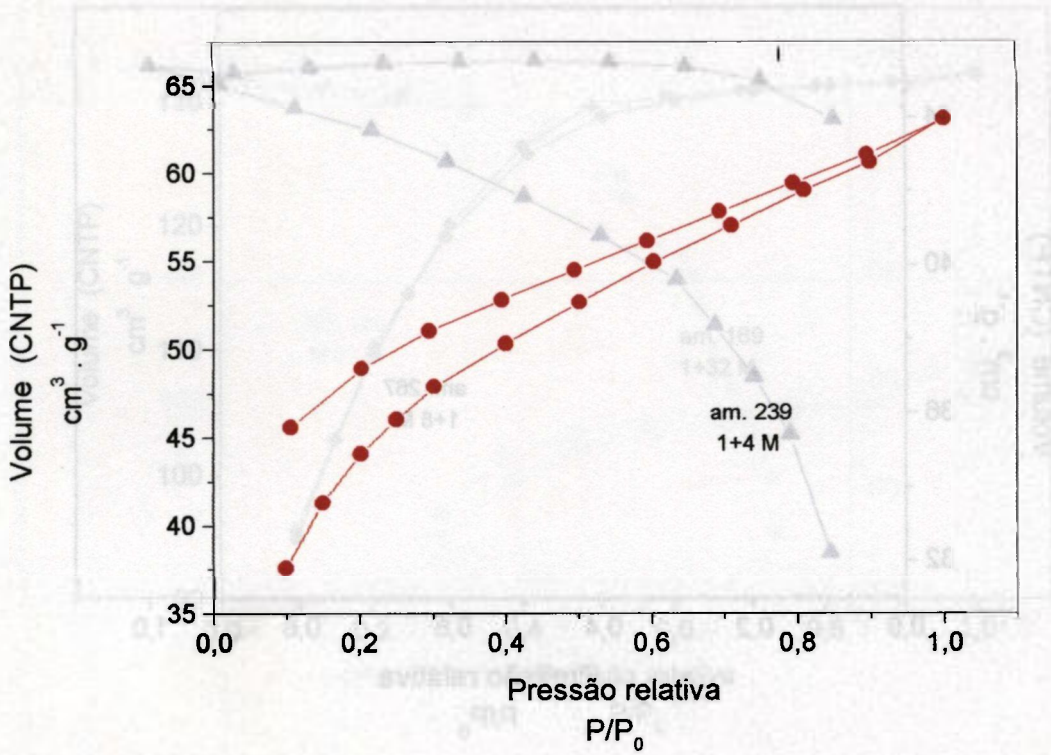


FIGURA 51 – Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência de radiação ultravioleta.

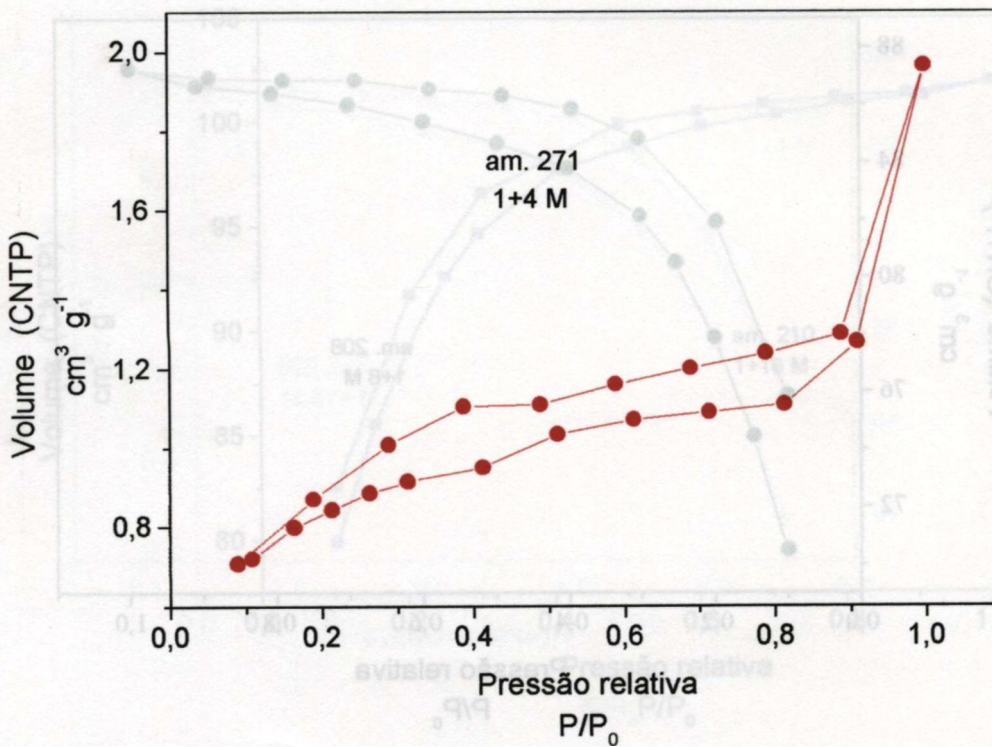
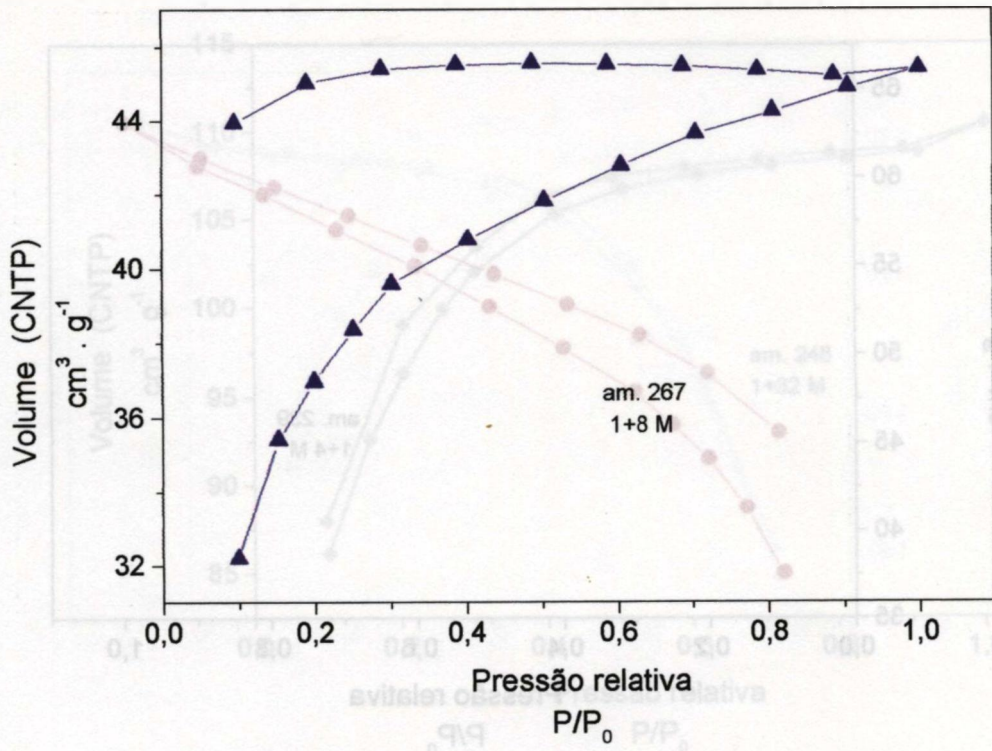


FIGURA 52 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob temperatura e pressão ambientes.

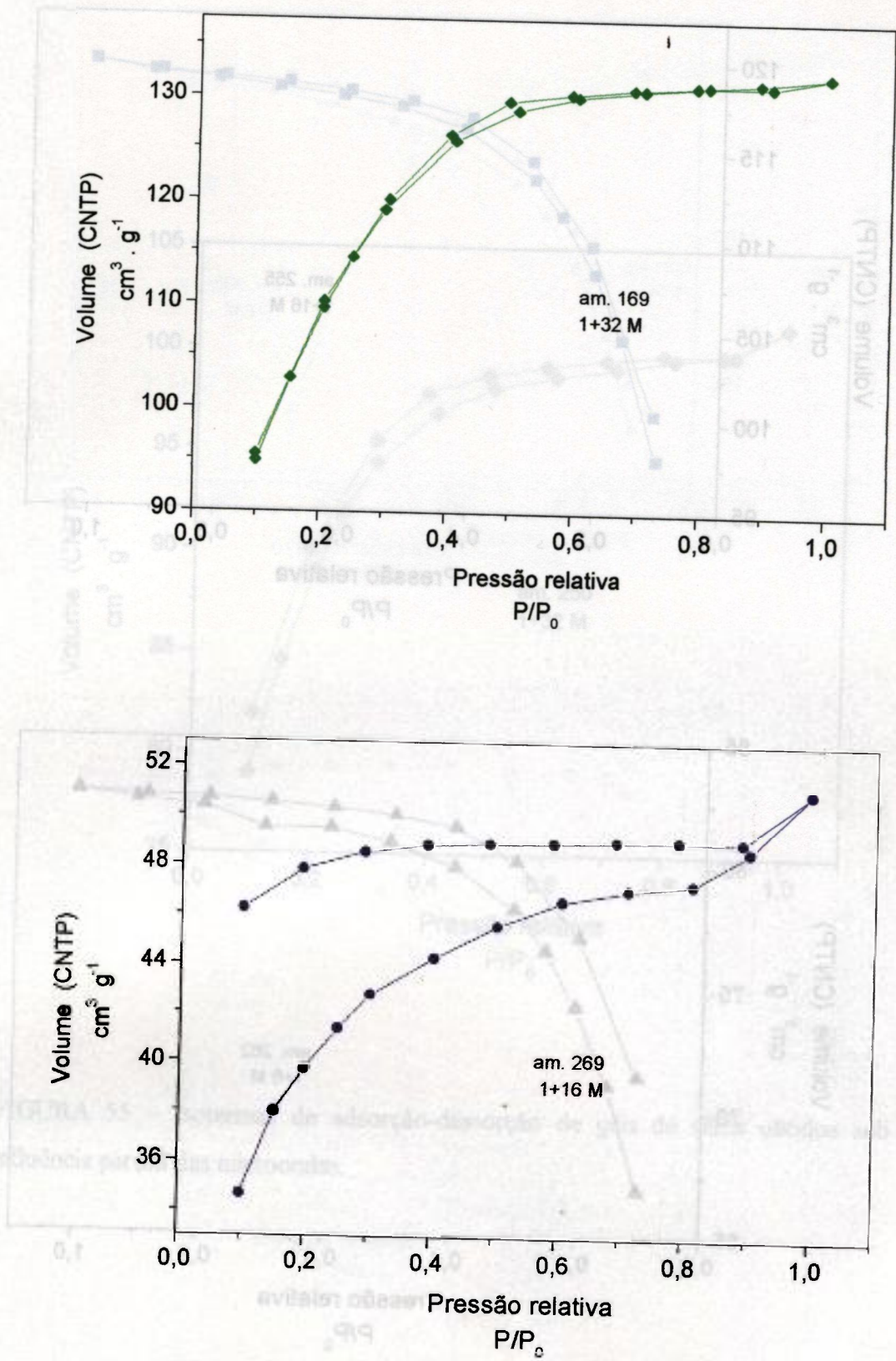


FIGURA 53 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob temperatura e pressão ambientes.

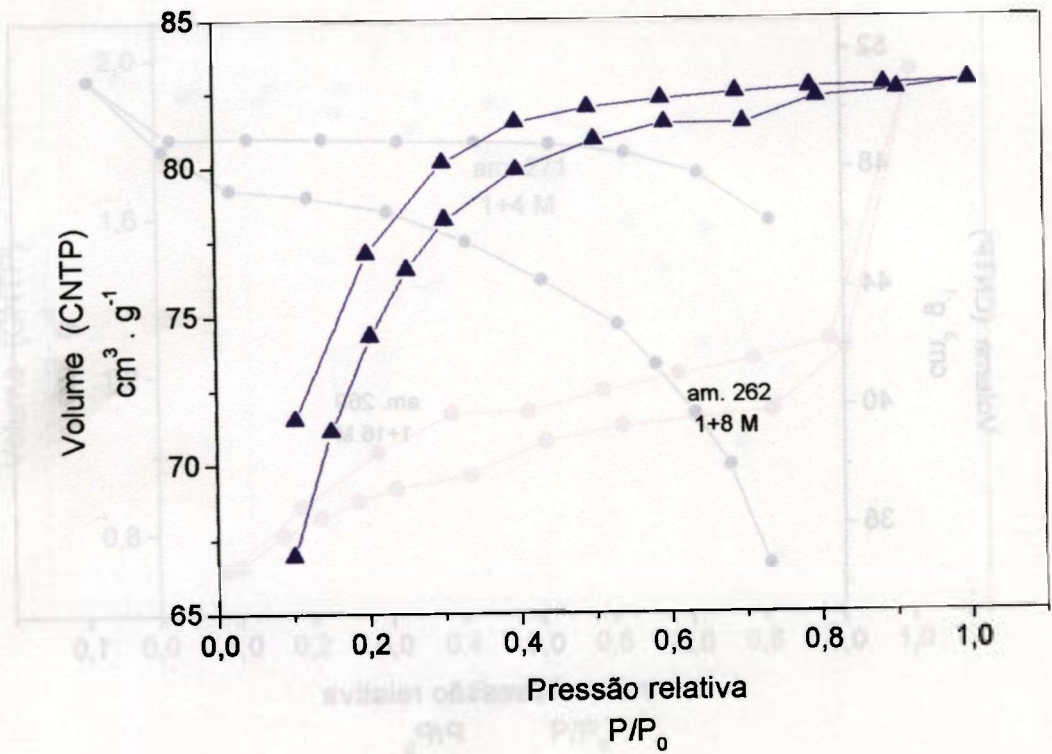
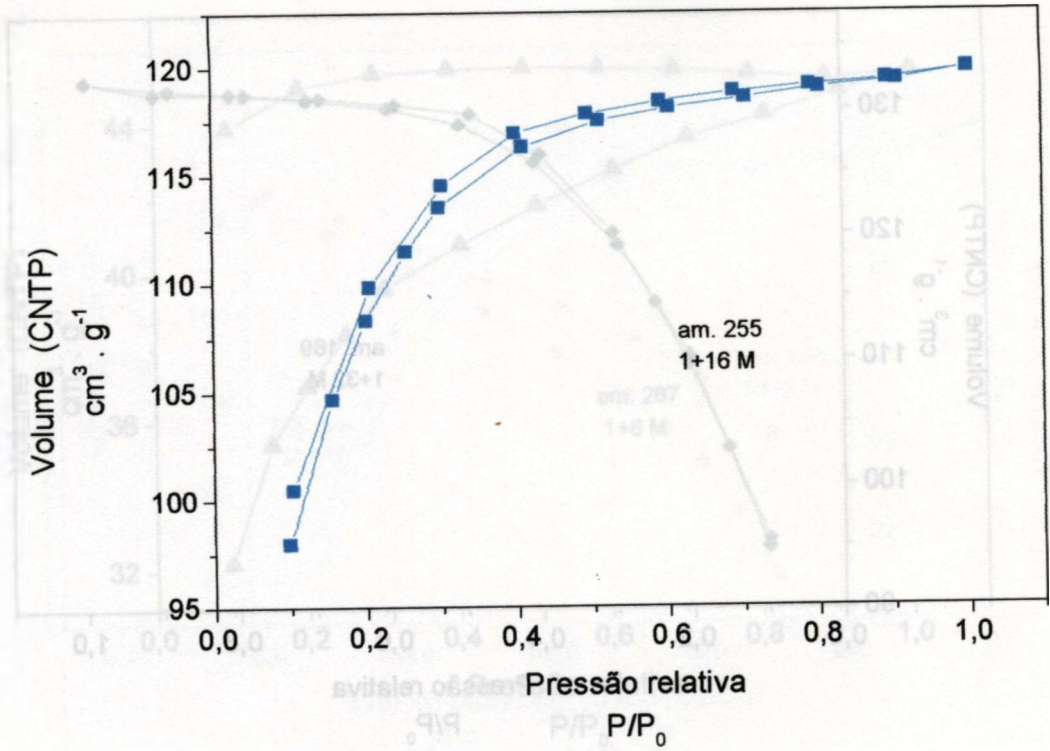


FIGURA 54 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial das microondas.

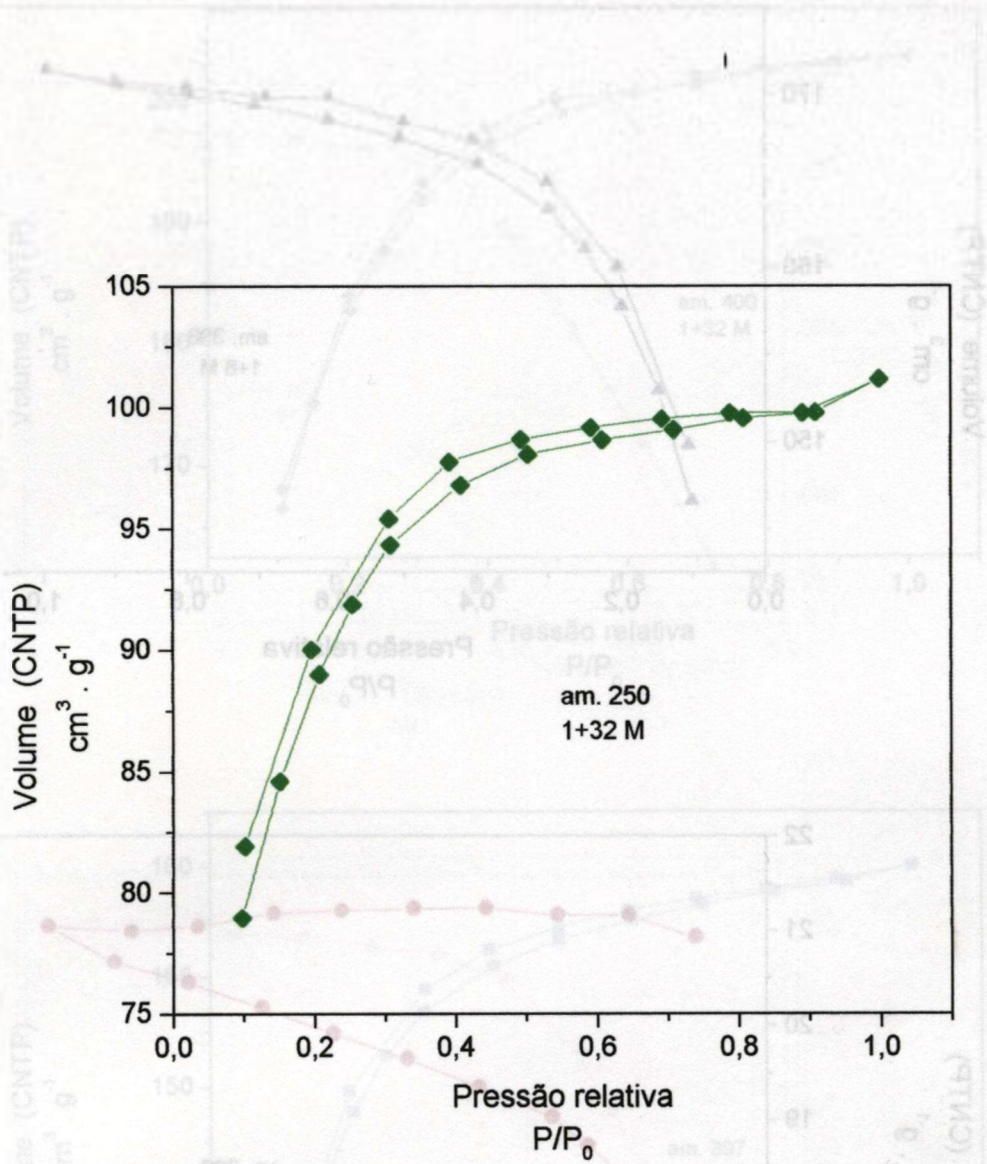


FIGURA 55 – Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial das microondas.

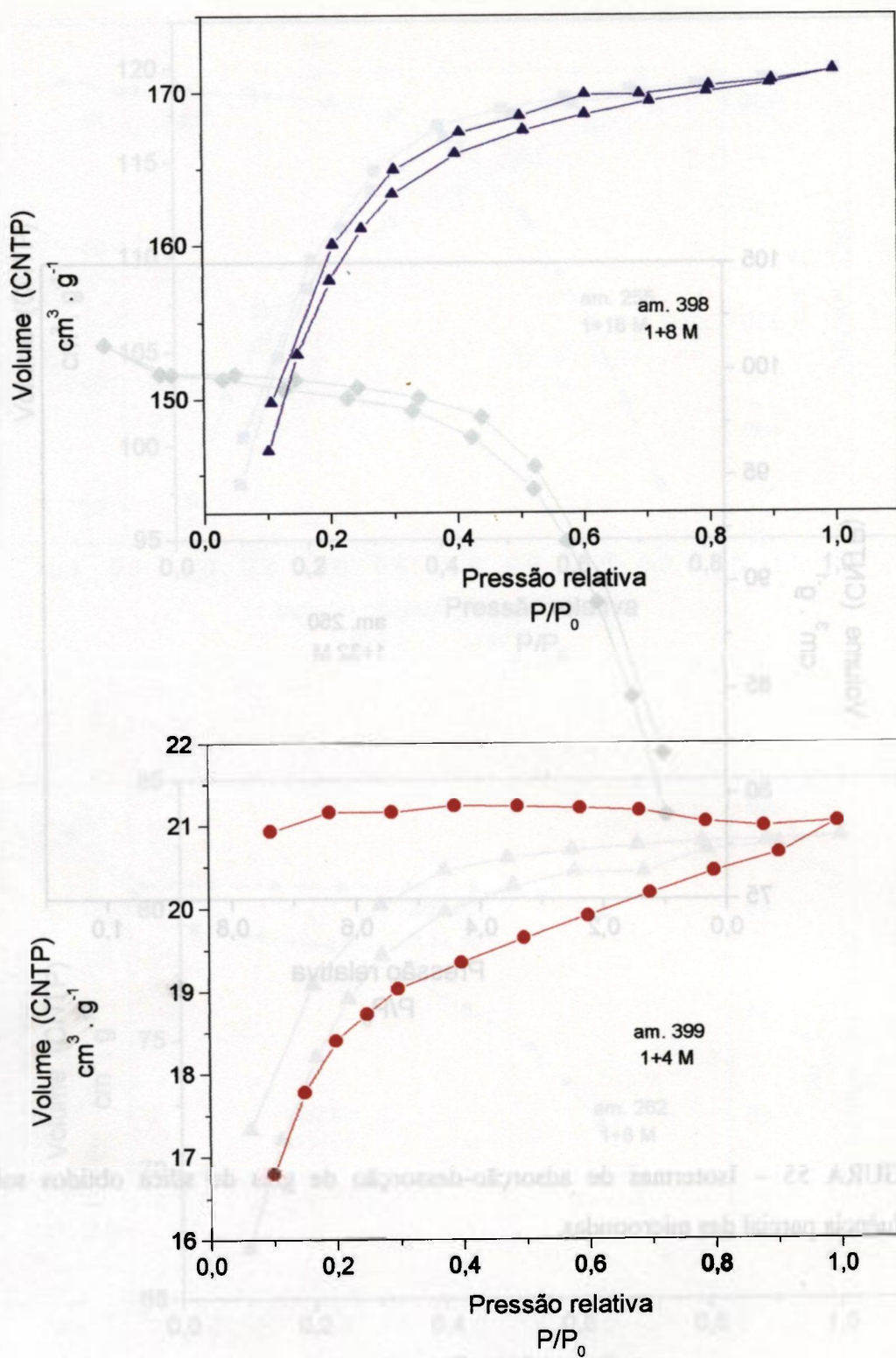


FIGURA 56 – Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência da microonda até a secagem.

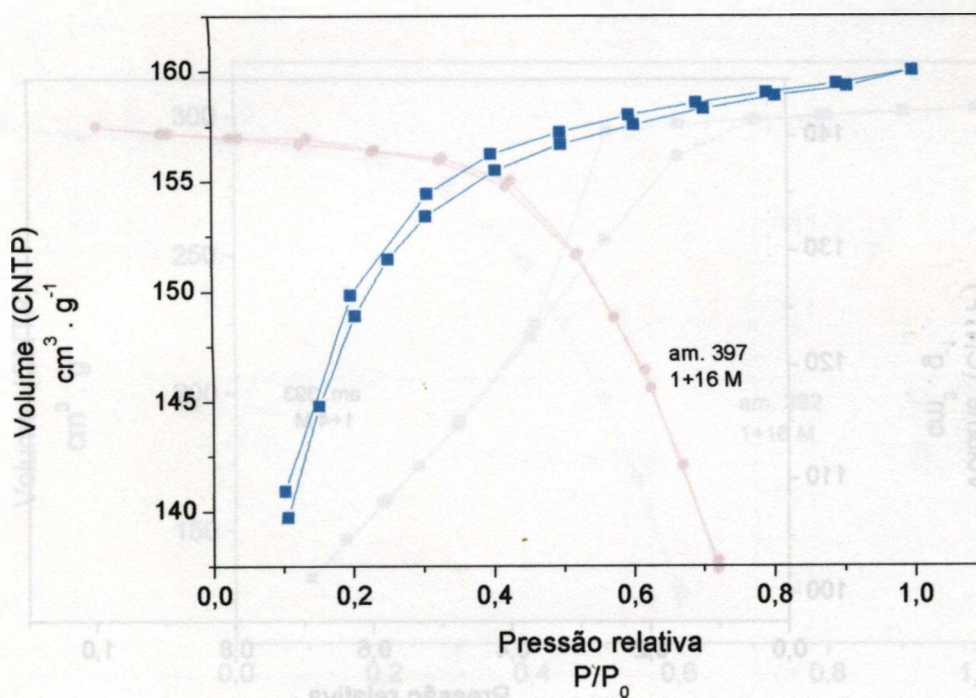
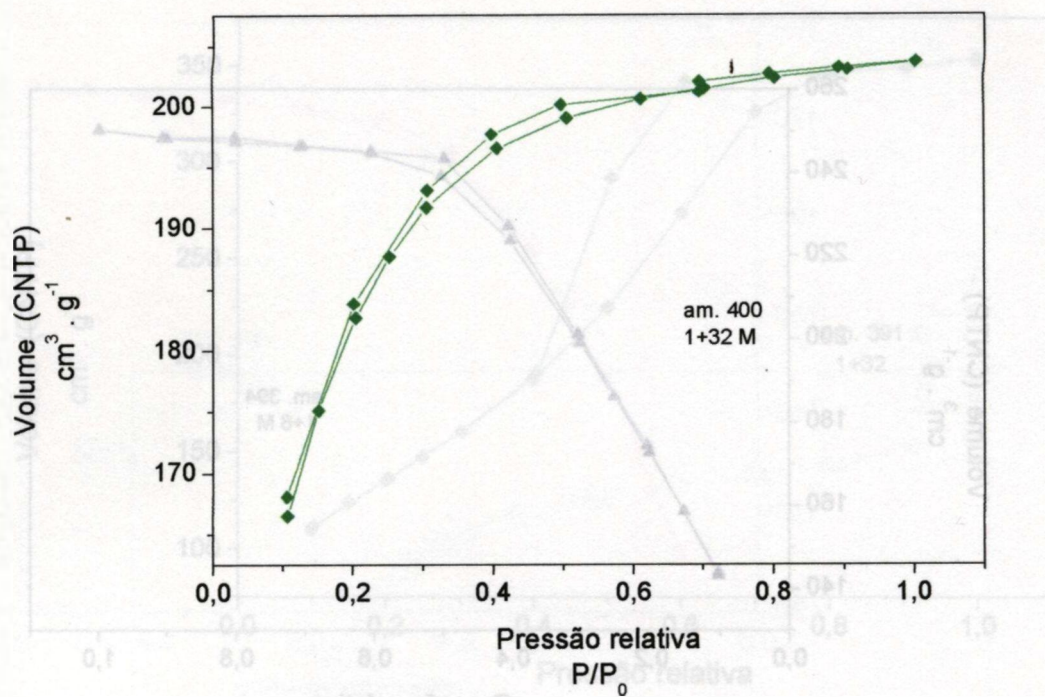


FIGURA 57 – Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência das microondas até a secagem.

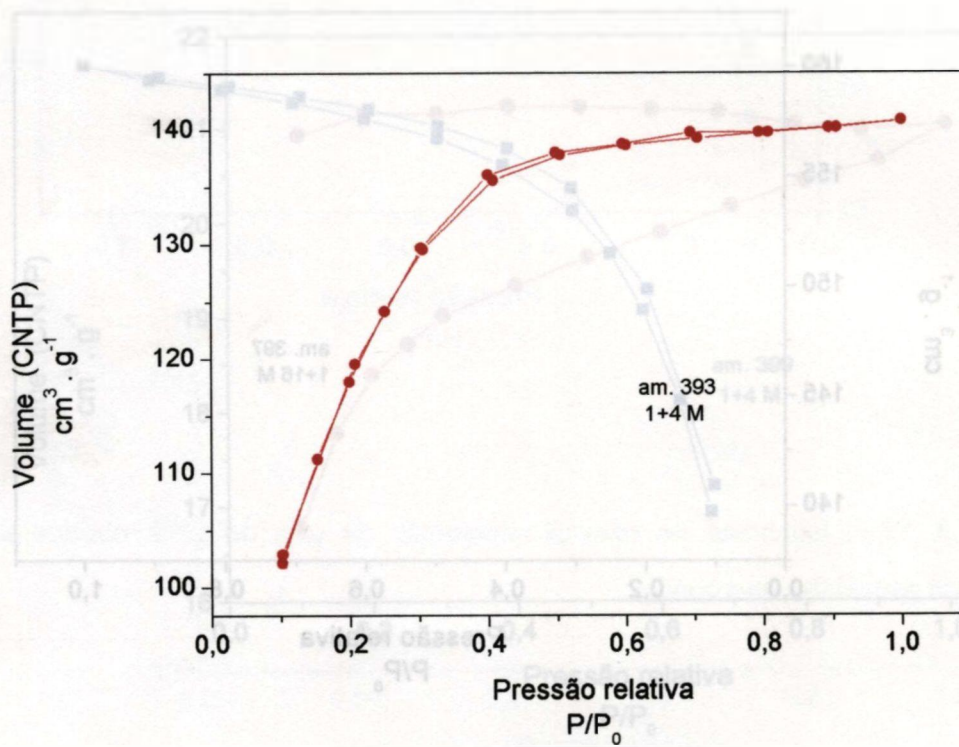
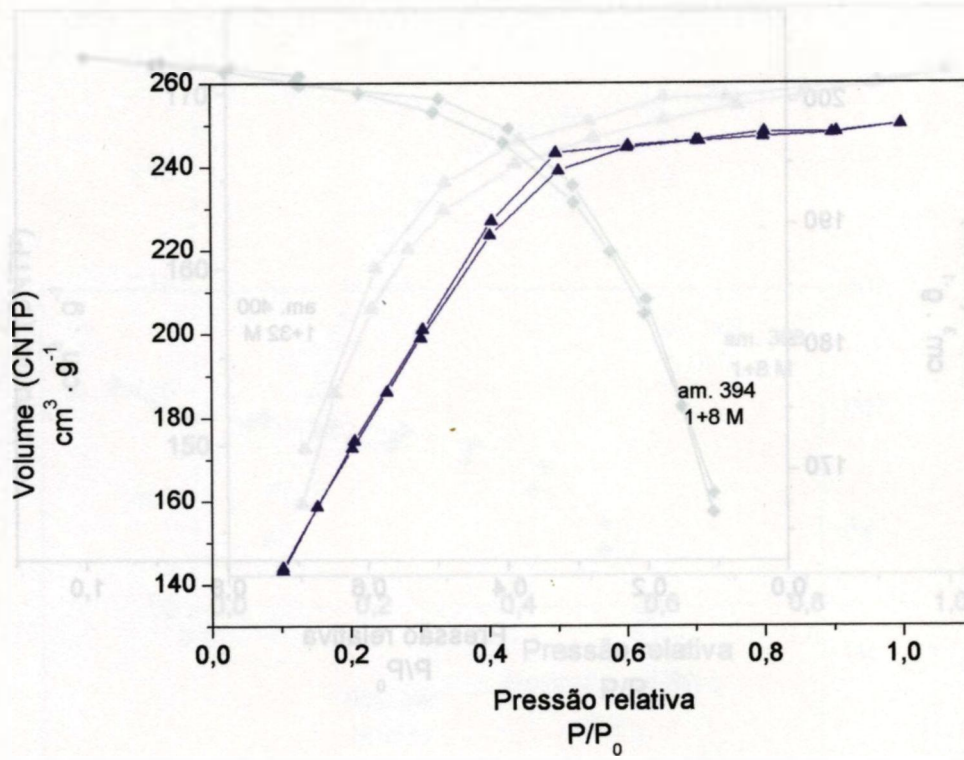


FIGURA 58 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência da radiação γ até a polimerização.

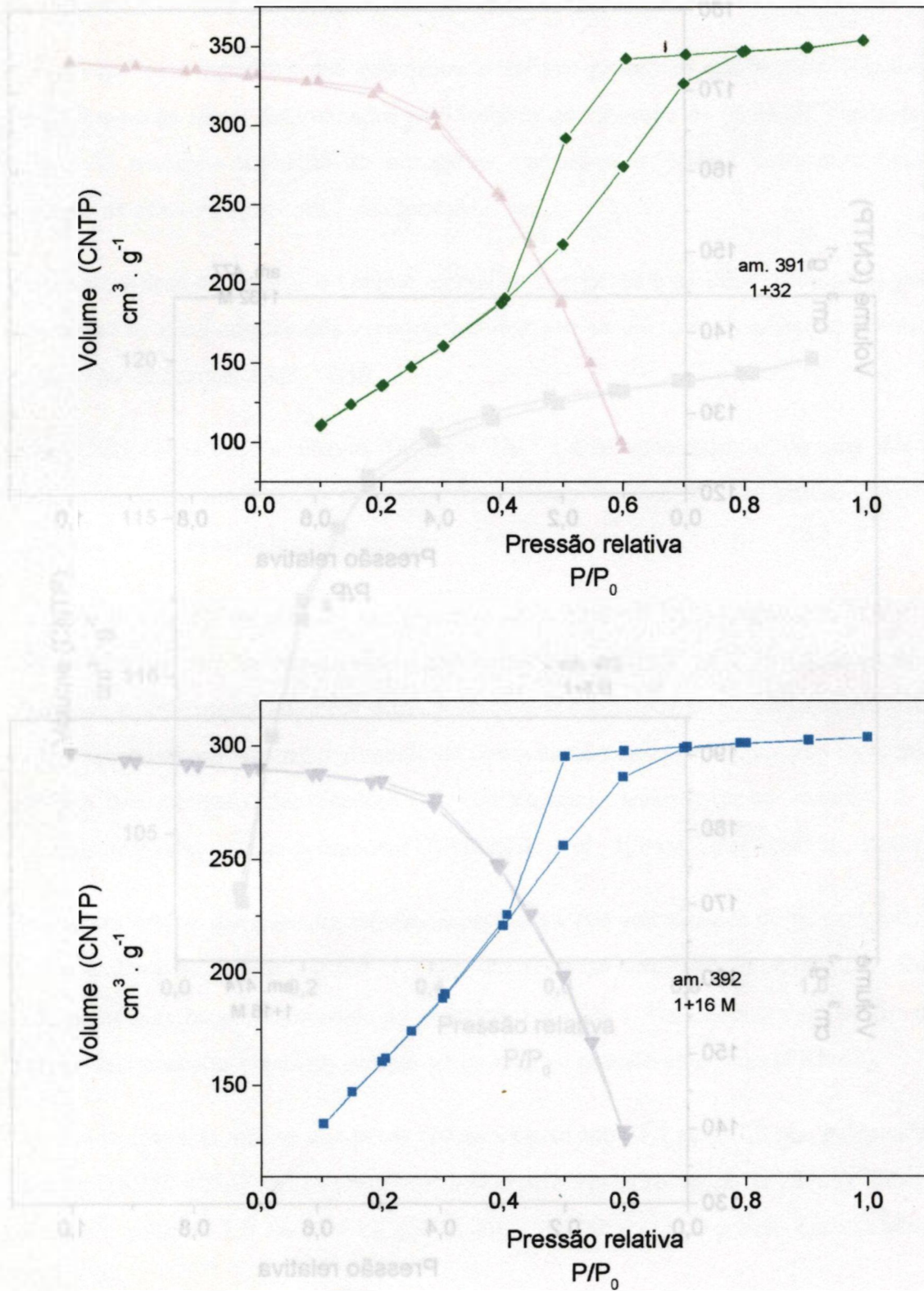


FIGURA 59 – Isothermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência da radiação γ até a polimerização.

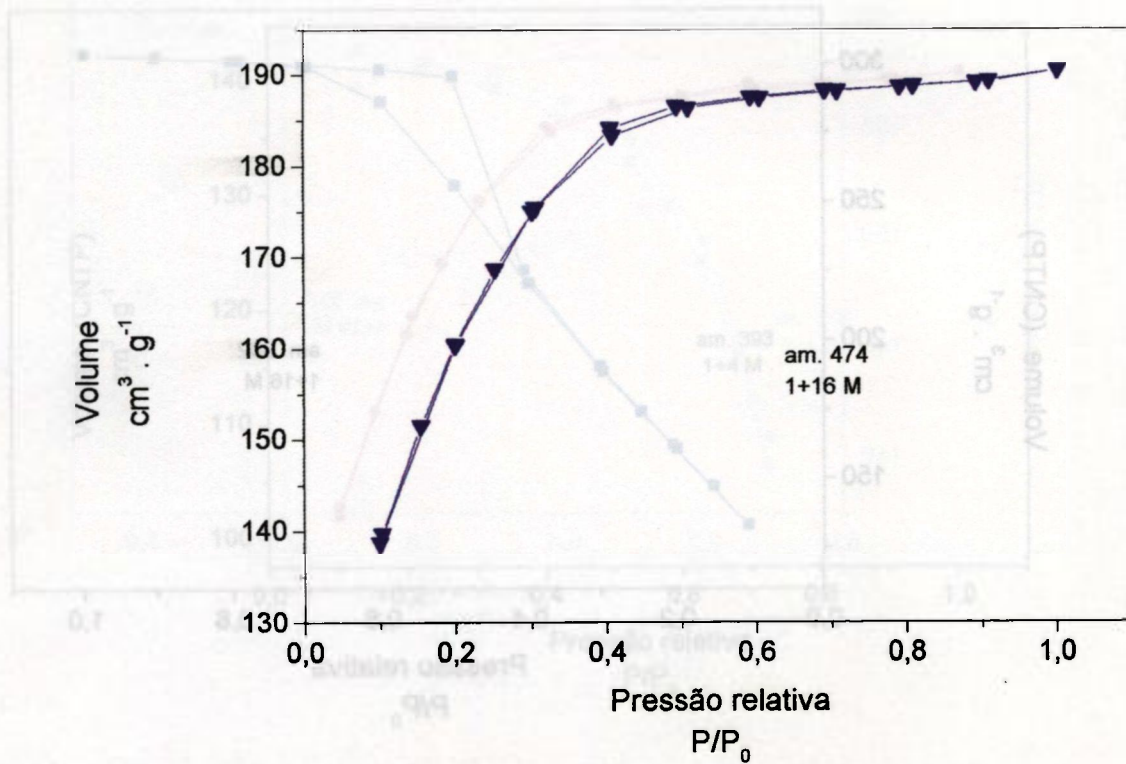
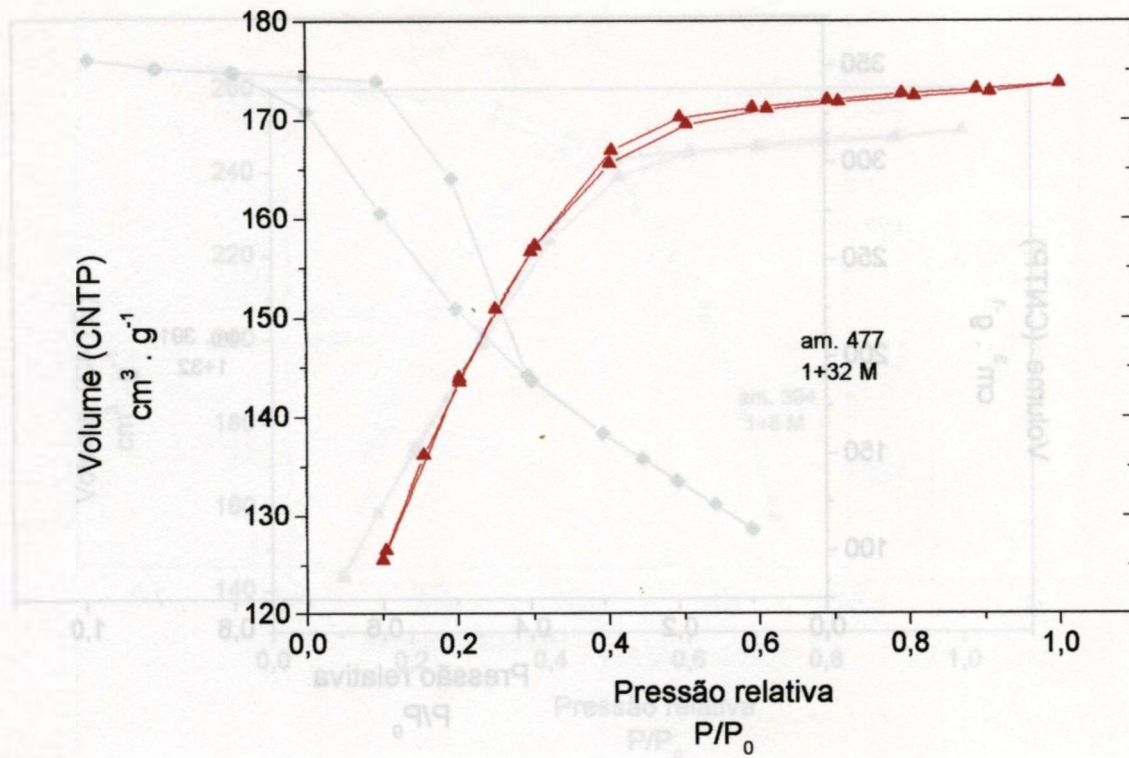


FIGURA 60 – Isotermas de adsorção-dessorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial da radiação γ .

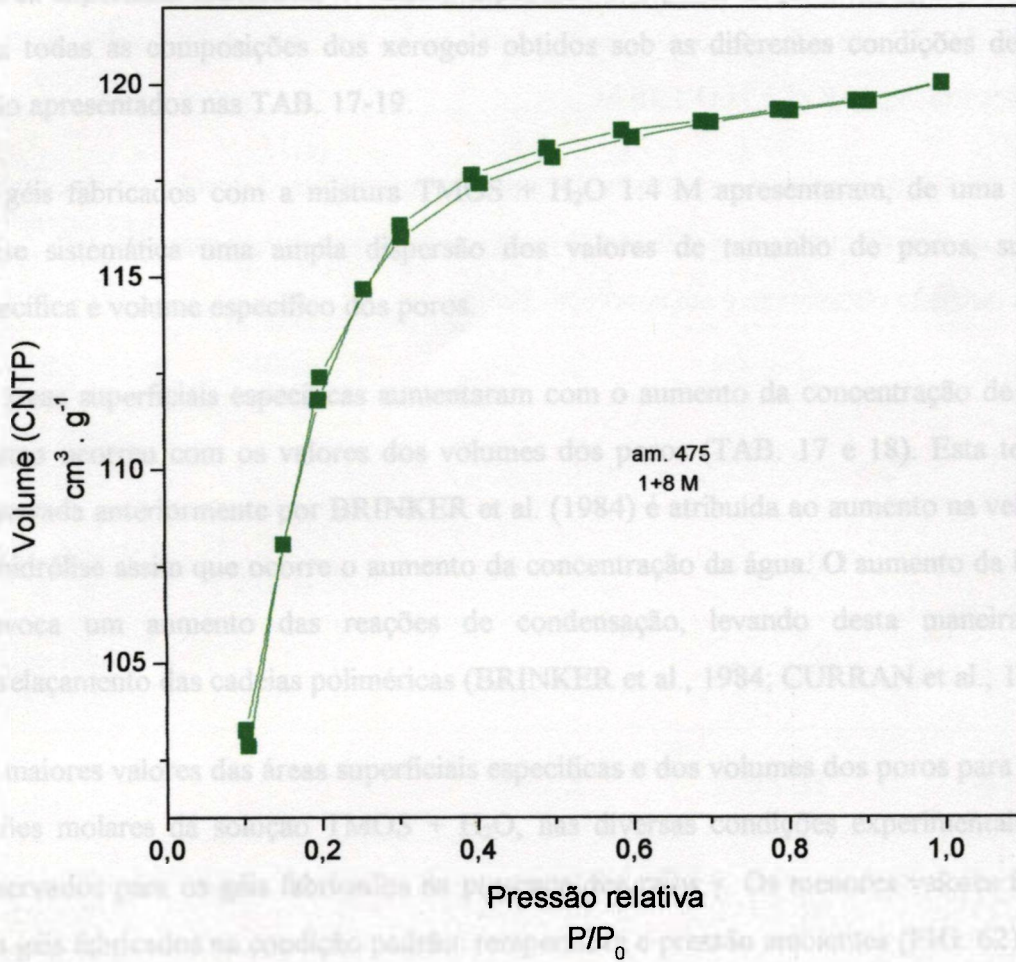


FIGURA 61 – Isotermas de adsorção-desorção de géis de sílica obtidos sob a influência parcial da radiação γ .

5.3.2 Área superficial específica, volume e raio médio dos poros

A área superficial específica dos géis secos, o volume específico dos poros e o tamanho médio dos poros foram determinados pelo método de adsorção de gases BET através da técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio, usando-se o sistema automático para a adsorção de gás, tipo Autosorb 1 da Quantachrome.

A área superficial específica, o volume específico dos poros e os raios médios dos poros para todas as composições dos xerogeis obtidos sob as diferentes condições de reação estão apresentados nas TAB. 17-19.

Os géis fabricados com a mistura TMOS + H₂O 1:4 M apresentaram, de uma maneira quase sistemática uma ampla dispersão dos valores de tamanho de poros, superfície específica e volume específico dos poros.

As áreas superficiais específicas aumentaram com o aumento da concentração de água, o mesmo ocorreu com os valores dos volumes dos poros (TAB. 17 e 18). Esta tendência observada anteriormente por BRINKER et al. (1984) é atribuída ao aumento na velocidade da hidrólise assim que ocorre o aumento da concentração da água. O aumento da hidrólise provoca um aumento das reações de condensação, levando desta maneira a um entrelaçamento das cadeias poliméricas (BRINKER et al., 1984; CURRAN et al., 1998).

Os maiores valores das áreas superficiais específicas e dos volumes dos poros para todas as razões molares da solução TMOS + H₂O, nas diversas condições experimentais, foram observados para os géis fabricados na presença dos raios γ . Os menores valores foram os dos géis fabricados na condição padrão: temperatura e pressão ambientes (FIG. 62).

Os valores dos raios médios dos poros concentram-se entre 1,1 nm e 1,2 nm, independente da razão TMOS + H₂O ou dos procedimentos experimentais adotados (FIG. 63). Observa-se ainda o valor de 1,6 nm para os géis obtidos parcialmente sob a ação das microondas (FIG. 33).

Comparando-se os valores da superfície específica e do volume específico dos poros dos géis de sílica obtidos na presença dos raios γ (FIG. 64), observa-se que os maiores valores são os apresentados pelas soluções irradiadas logo após a adição dos reagentes no frasco

da reação (FIG. 32, II). As soluções TMOS + H₂O que foram expostas aos raios γ somente após a homogeneização da mistura (FIG. 32, I) deram origem aos géis com valores da superfície específica e volume de poros aproximadamente 1,7 vezes menores.

Os efeitos da microonda sobre a estrutura dos géis de sílica podem ser observados na FIG. 65. Os géis obtidos sob microondas durante todo o processamento sol-gel (FIG. 33, II) apresentam valores maiores dos volumes dos poros e das superfícies específicas do que os obtidos parcialmente sob microondas (FIG. 33, I). O valor médio dos raios médios dos poros foi de $\sim 1,1$ nm. Observou-se uma dispersão maior para os resultados dos géis com uma concentração TMOS + H₂O 1:16 M.

Na FIG. 66 estão mostrados os valores da superfície específica, dos volumes dos poros e dos raios médios dos poros dos géis obtidos sob a ação de um campo magnético de 0,45 T, sob a radiação ultravioleta e em condições padrão.

TABELA 17

Valores da superfície específica dos géis de sílica obtidos em diversas condições.

Condição da reação	Superfície específica – Sp m ² . g ⁻¹			
	Razão molar da reação			
	1:4	1:8	1:16	1:32
Temperatura e pressão ambientes	0,0089 ± 0,0028	61 ± 59	259 ± 75	293 ± 72
Radiação γ total	400 ± 7	633 ± 6	650 ± 49	702 ± 16
Radiação γ parcial	-	350 ± 125	469 ± 61	473 ± 3
Microondas total	56 ± 6	480 ± 50	450 ± 40	570 ± 50
Microondas parcial	-	285 ± 53	339 ± 29	346 ± 65
Ultravioleta total/parcial *	-	253 ± 8	270 ± 33	356 ± 51
Campo magnético total/parcial *	-	197 ± 19	275 ± 30	348 ± 14

* Não se observaram, dentro das condições experimentais, diferenças entre os valores obtidos nas amostras fabricadas nas duas condições (exposição parcial ou total - à radiação ultravioleta ou sob um campo magnético).

TABELA 18

Valores dos volumes de poros dos géis de sílica obtidos em diversas condições.

Condição da reação	Volume de poros – Vp cm ³ . g ⁻¹			
	Razão molar da reação			
	1:4	-1:8	1:16	1:32
Temperatura e pressão ambientes	0,0033 ± 0,0003	0,036 ± 0,034	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,04
Radiação γ total	0,22 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,44 ± 0,03	0,53 ± 0,02
Radiação γ parcial	-	0,19 ± 0,07	0,26 ± 0,04	0,28 ± 0,01
Microondas total	0,033 ± 0,003	0,27 ± 0,03	0,25 ± 0,05	0,32 ± 0,03
Microondas parcial	-	0,16 ± 0,03	0,24 ± 0,05	0,19 ± 0,03
Ultravioleta total/parcial *	0,036 ± 0,033	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,20 ± 0,03
Campo magnético total/parcial *	-	0,11 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,13

* Não se observaram, dentro das condições experimentais, diferenças entre os valores obtidos nas amostras fabricadas nas duas condições (exposição parcial ou total - à radiação ultravioleta ou sob um campo magnético).

TABELA 19

Valores dos raios médios dos poros dos géis de sílica obtidos em diversas condições.

Condição da reação	Raio médio dos poros nm			
	Razão molar da reação			
	1:4	1:8	1:16	1:32
Temperatura e pressão ambientes	2,2 ± 1,1	1,2 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Radiação γ total	1,10 ± 0,01	1,14 ± 0,06	1,38 ± 0,19	1,35 ± 0,06
Radiação γ parcial	-	1,10 ± 0,01	1,10 ± 0,01	1,17 ± 0,04
Microondas total	1,15 ± 0,05	1,10 ± 0,01	1,11 ± 0,02	1,11 ± 0,02
Microondas parcial	-	1,12 ± 0,02	1,58 ± 0,49	1,11 ± 0,01
Ultravioleta total/parcial *	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,1	1,10 ± 0,14	1,12 ± 0,05
Campo magnético total/parcial *	-	1,11 ± 0,01	1,11 ± 0,12	1,11 ± 0,01

* Não se observaram, dentro das condições experimentais, diferenças entre os valores obtidos nas amostras fabricadas nas duas condições (exposição parcial ou total - à radiação ultravioleta ou sob um campo magnético).

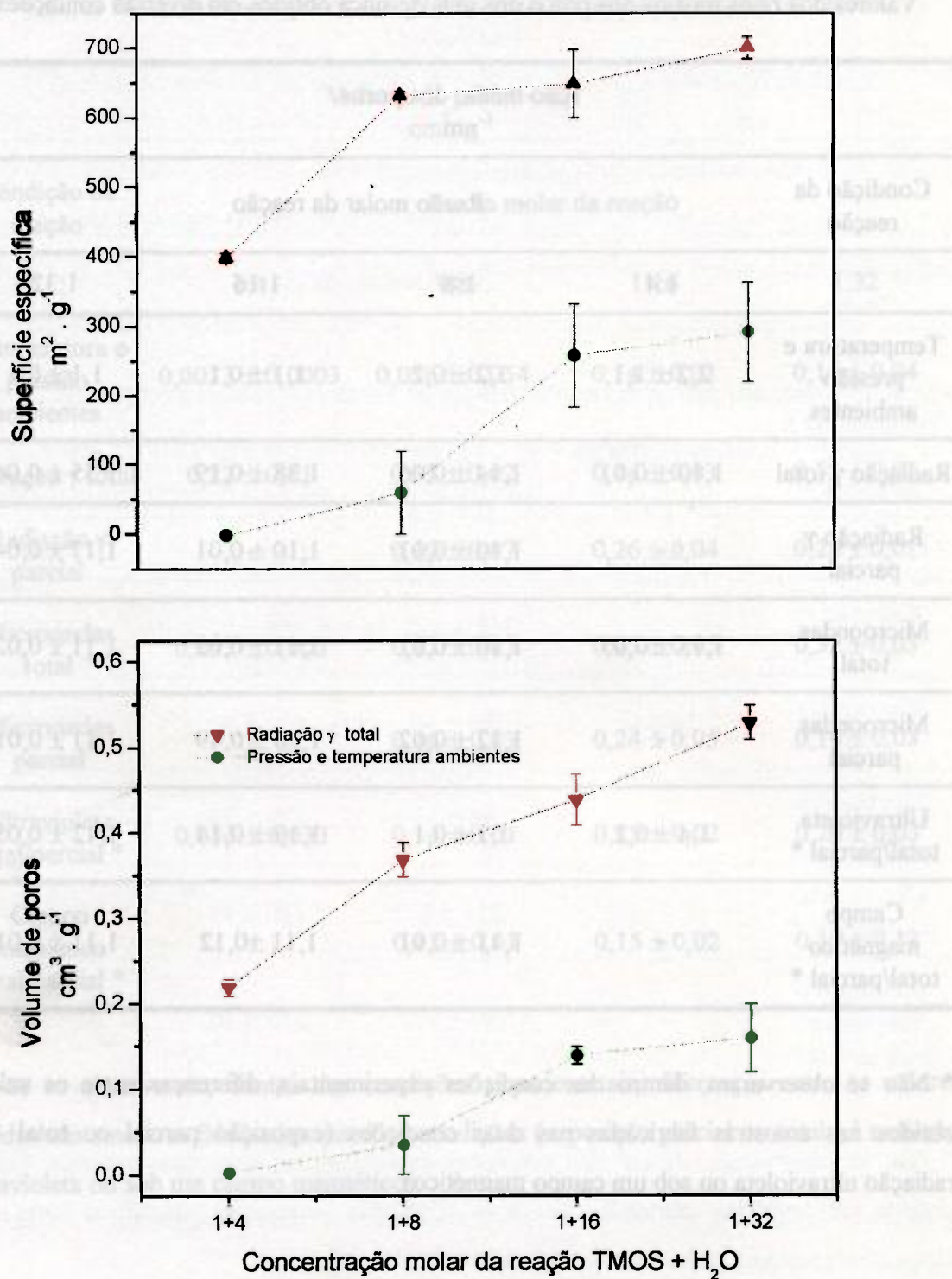


FIGURA 62 – Valores extremos da superfície específica e dos volumes dos poros dos géis obtidos.

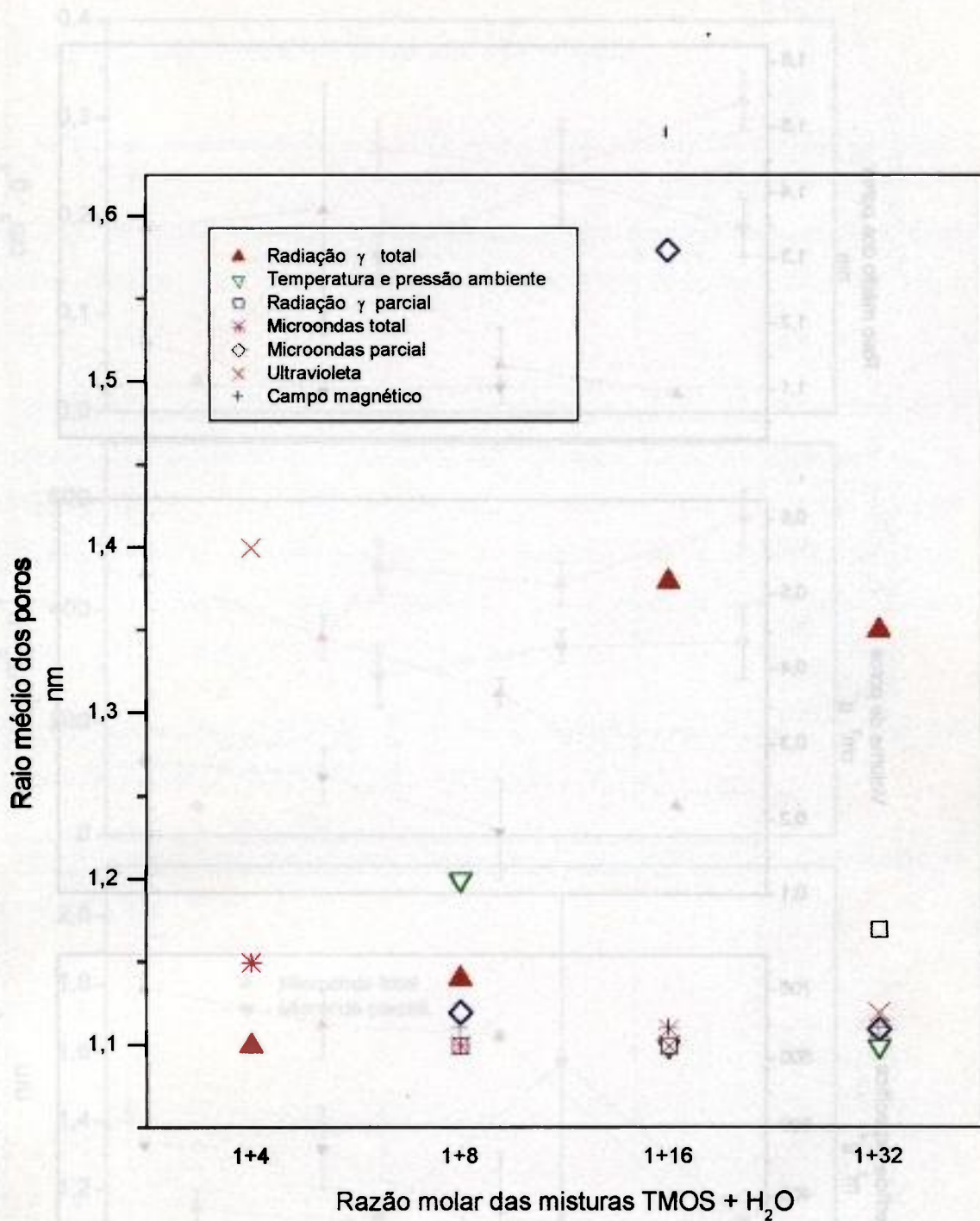


FIGURA 63 - Raios médios dos poros dos géis de sílica obtidos sob as diferentes condições de reação.

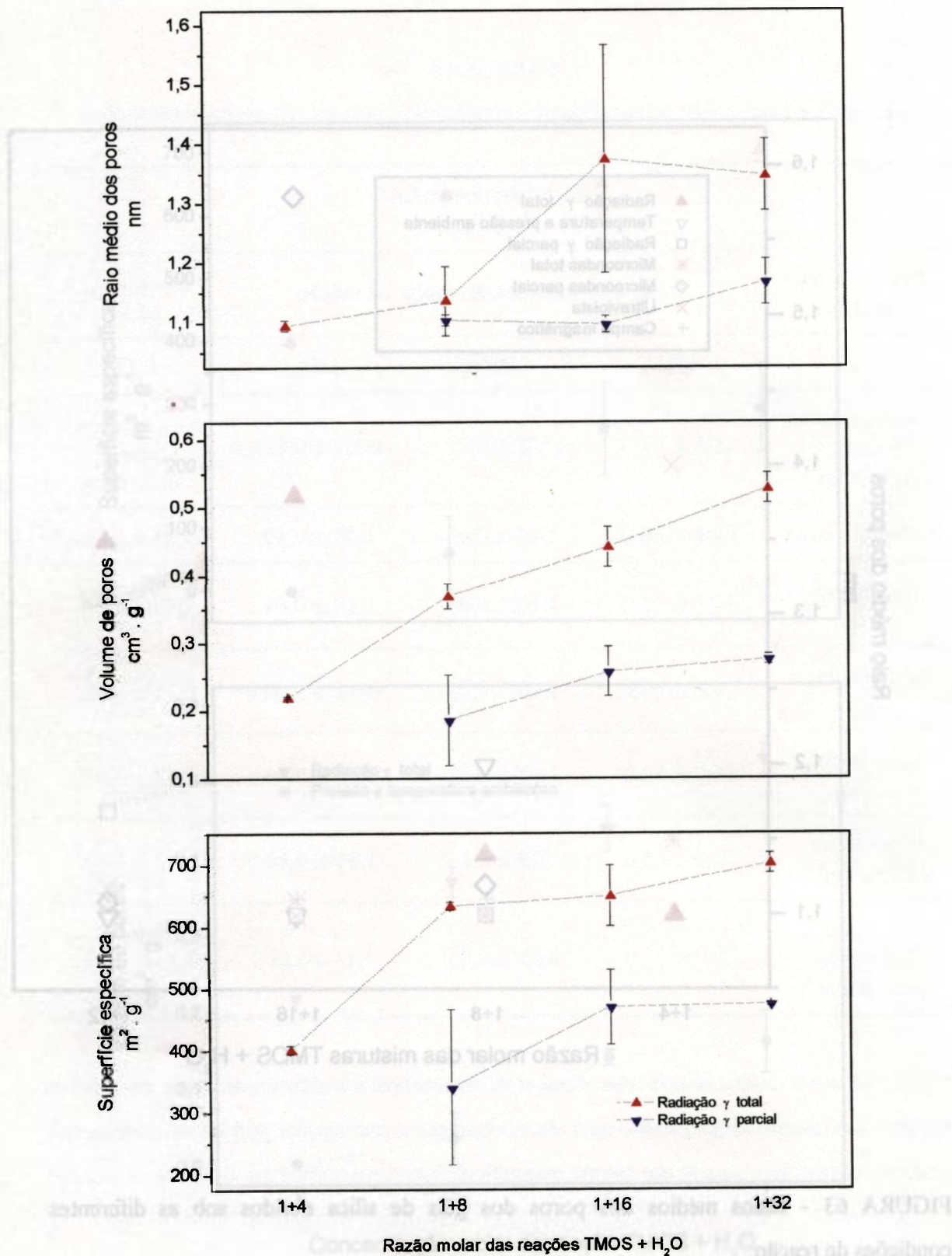


FIGURA 64 – Superfície específica, raio médio dos poros e volume dos poros dos géis obtidos sob radiação γ .

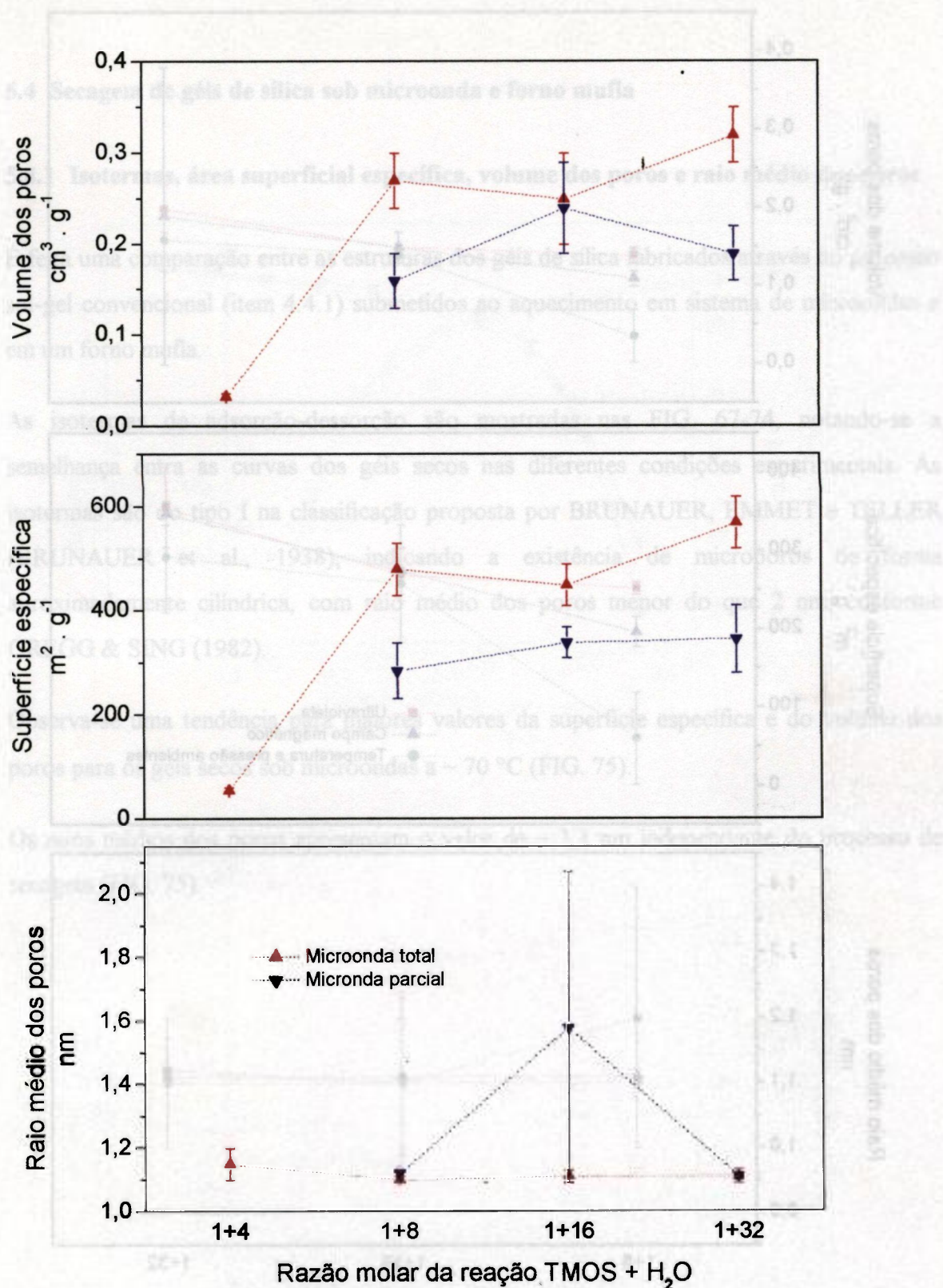


FIGURA 65 – Superfície específica, raio médio dos poros e volume dos poros dos géis obtidos sob microonda.

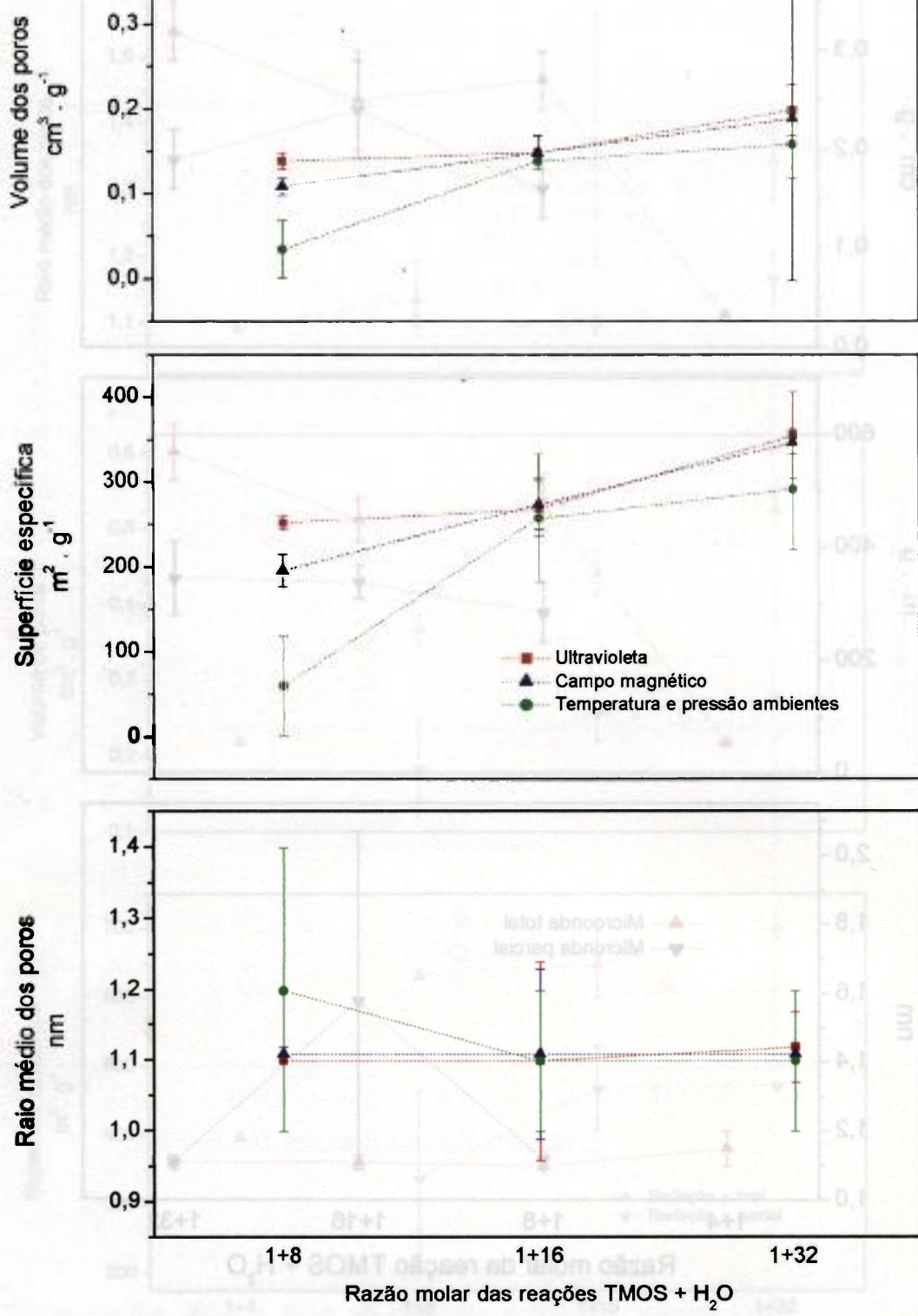


FIGURA 66 – Superfície específica, volume dos poros e raio médio dos poros dos géis obtidos sob a ação do campo magnético, ultravioleta e sob pressão e temperatura ambientes (condição padrão).

5.4 Secagem de géis de sílica sob microonda e forno mufla

5.4.1 Isotermas, área superficial específica, volume dos poros e raio médio dos poros

É feita uma comparação entre as estruturas dos géis de sílica fabricados através do processo sol-gel convencional (item 4.4.1) submetidos ao aquecimento em sistema de microondas e em um forno mufla.

As isotermas de adsorção-dessorção são mostradas nas FIG. 67-74, notando-se a semelhança entre as curvas dos géis secos nas diferentes condições experimentais. As isotermas são do tipo I na classificação proposta por BRUNAUER, EMMET e TELLER (BRUNAUER et al., 1938), indicando a existência de microporos de forma aproximadamente cilíndrica, com raio médio dos poros menor do que 2 nm, conforme GREGG & SING (1982).

Observa-se uma tendência para maiores valores da superfície específica e do volume dos poros para os géis secos sob microondas a ~ 70 °C (FIG. 75).

Os raios médios dos poros apresentam o valor de $\sim 1,1$ nm independente do processo de secagem (FIG. 75).

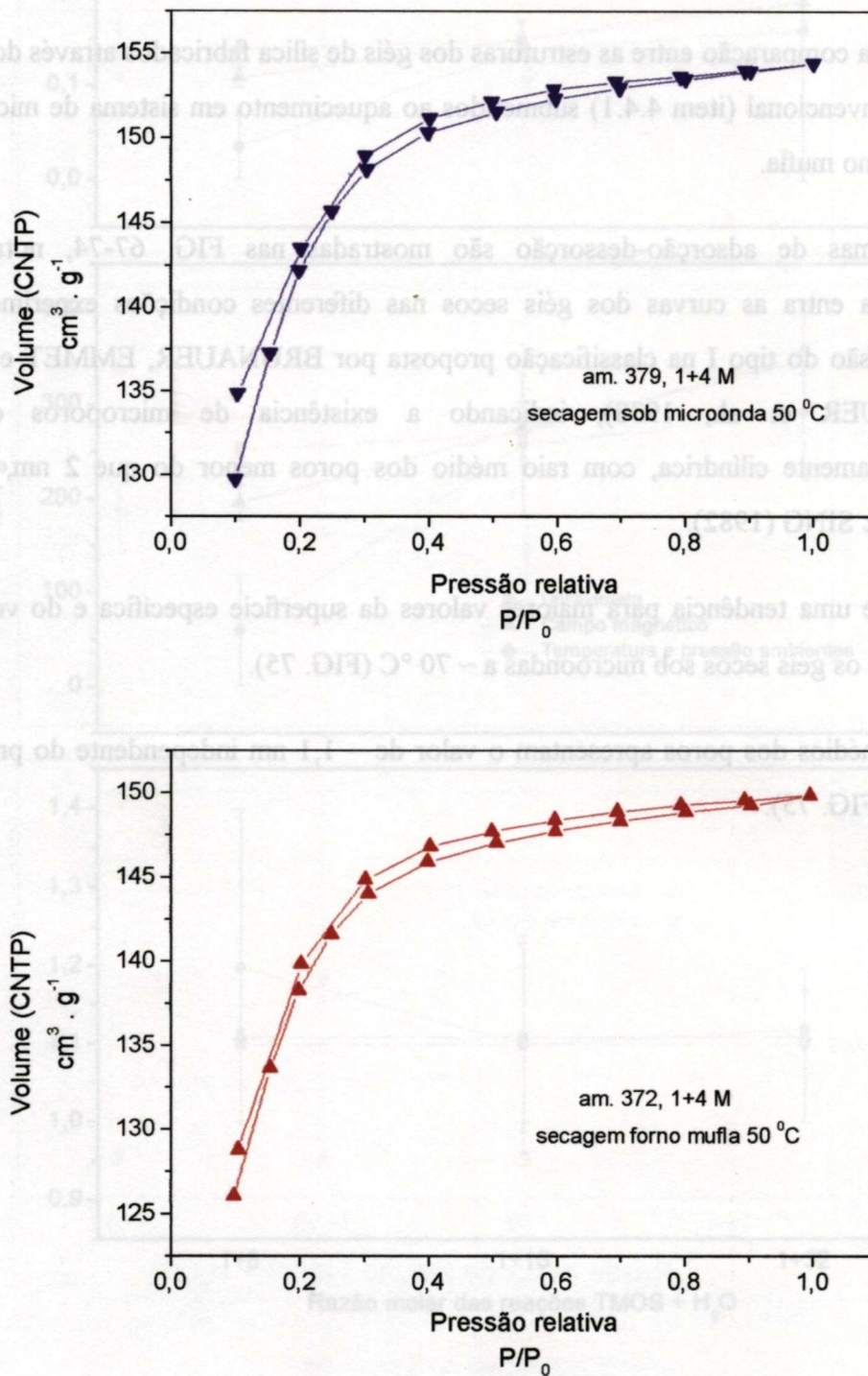


FIGURA 67 – Isotermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 50 °C.

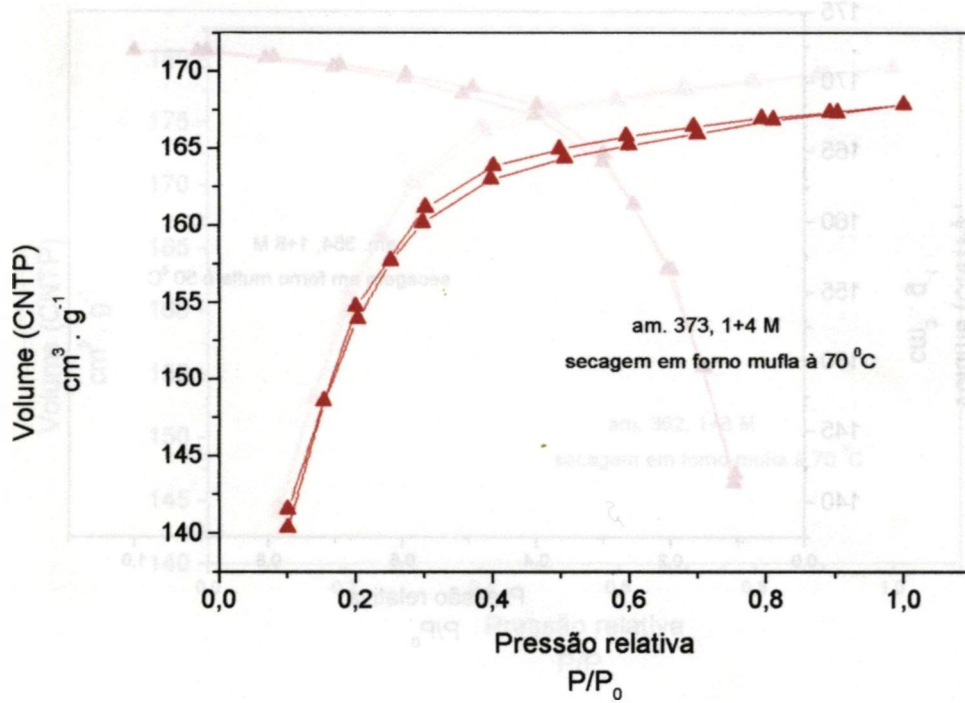
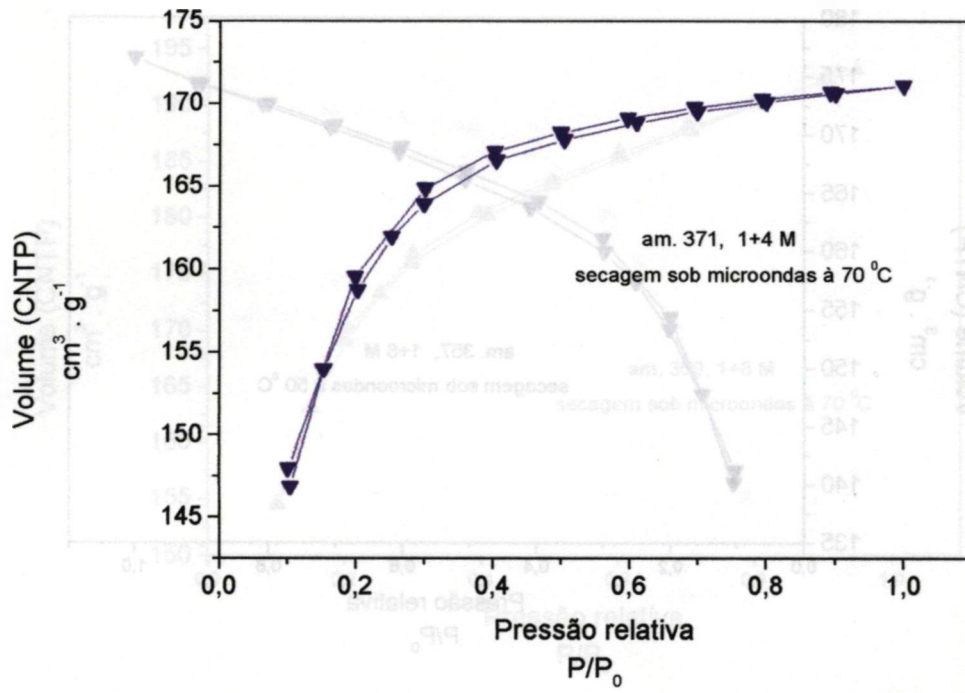


FIGURA 68 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.

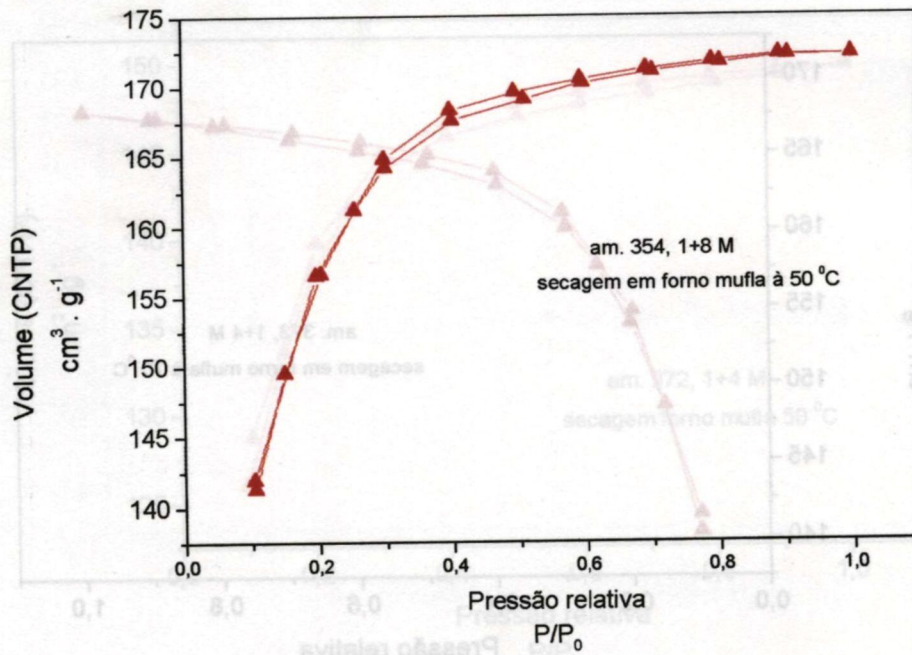
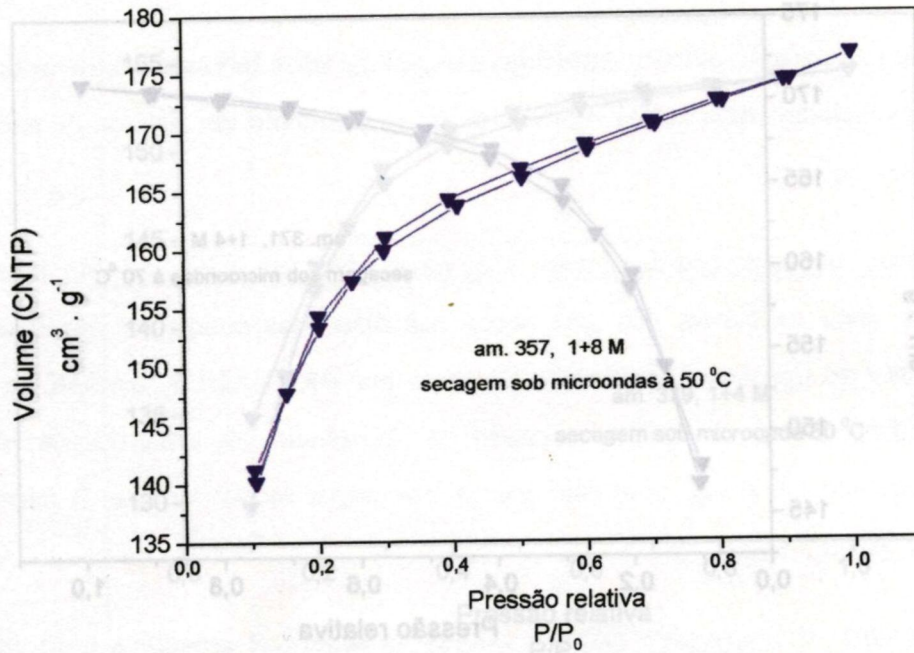


FIGURA 69 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 50 °C.

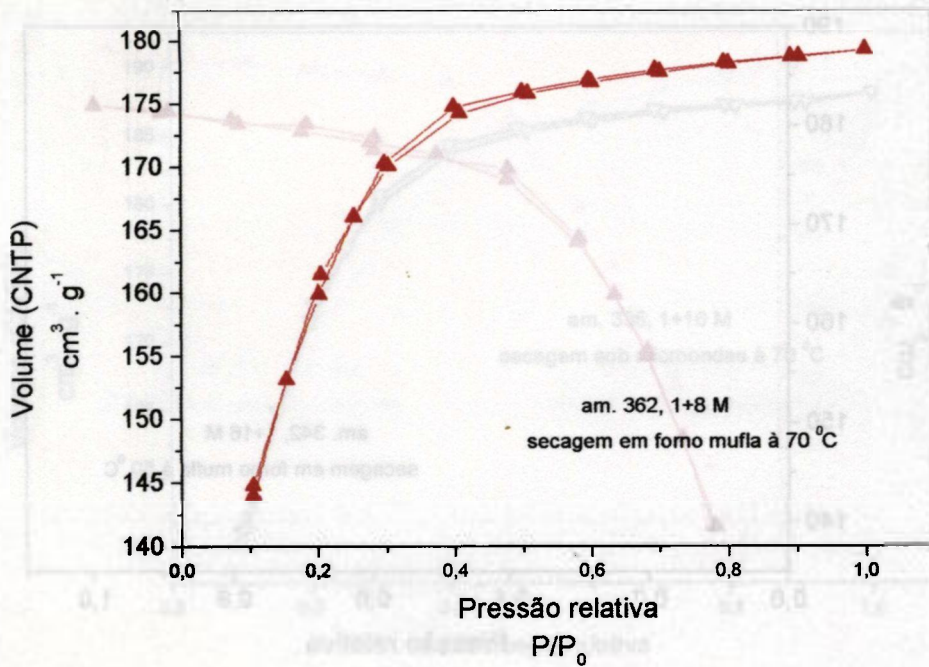
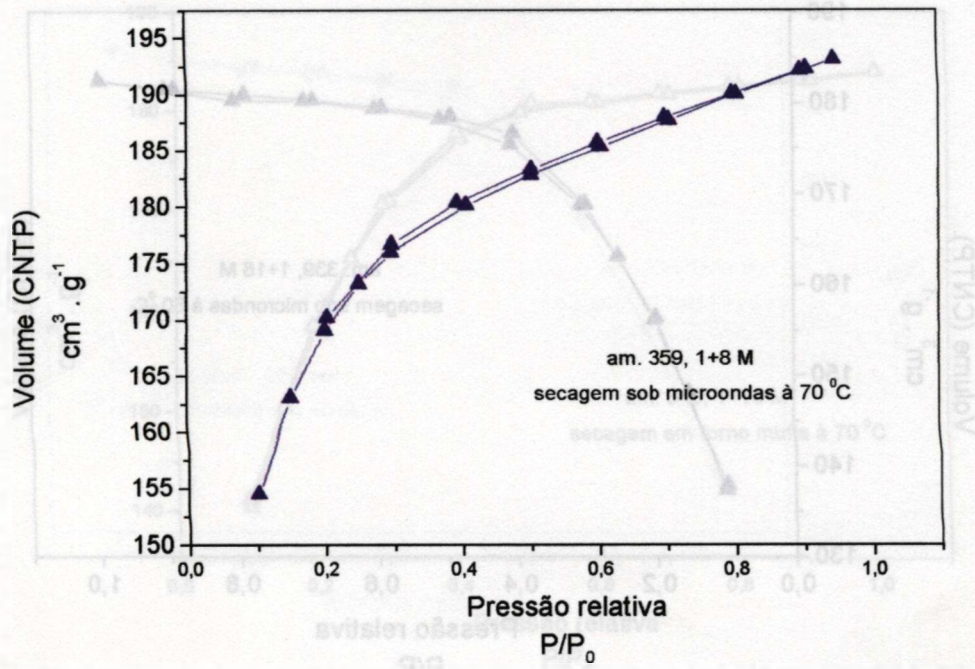


FIGURA 70 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.

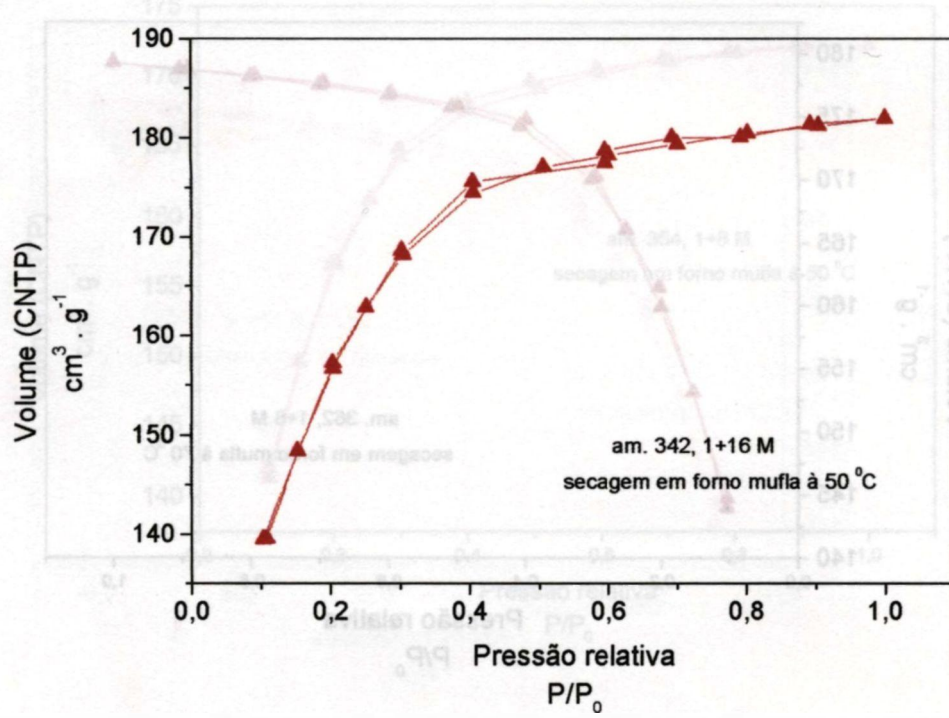
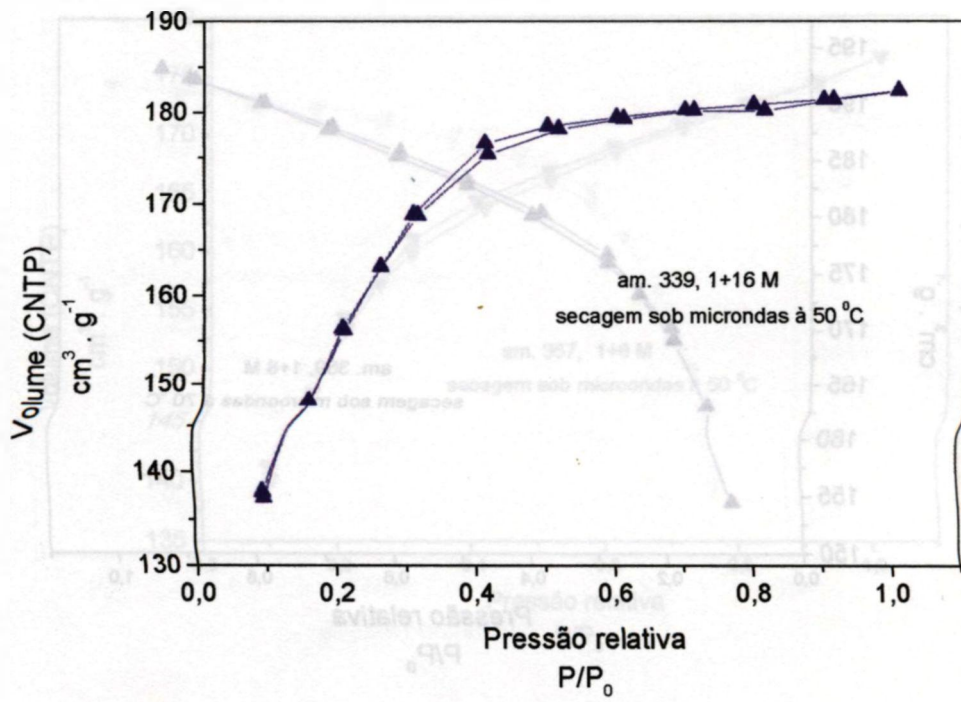


FIGURA 71 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 50 °C.

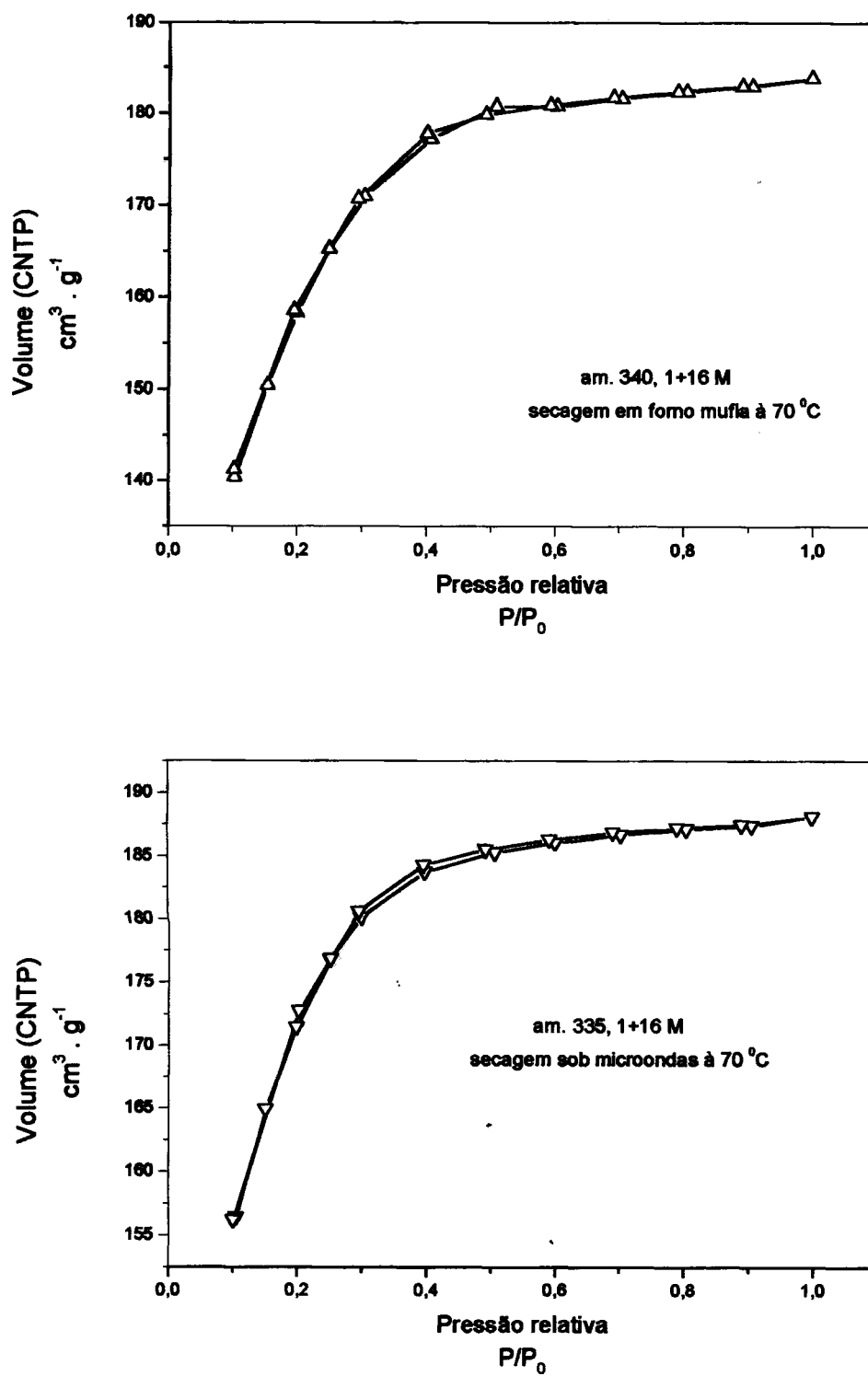


FIGURA 72 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.

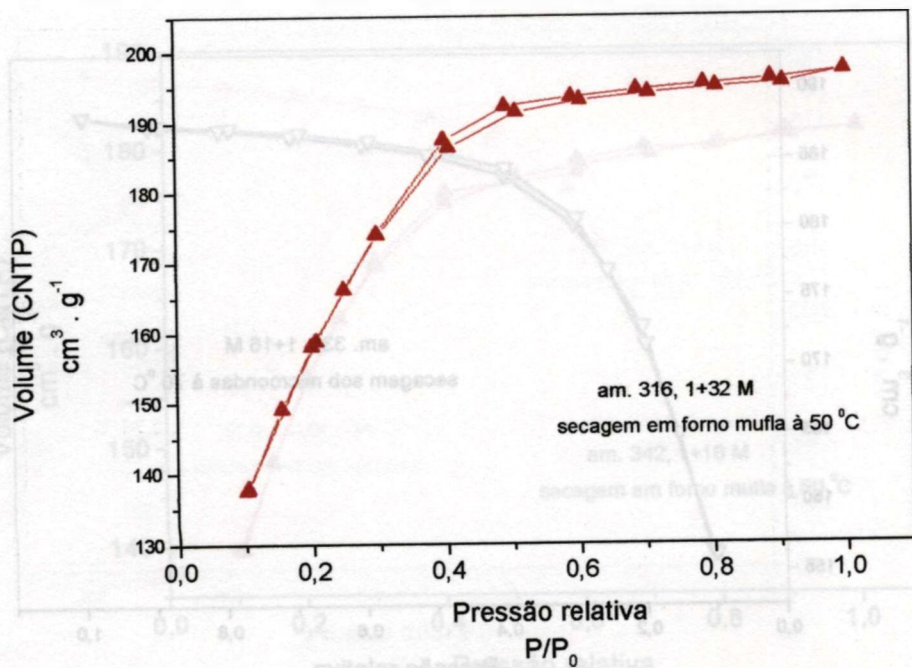
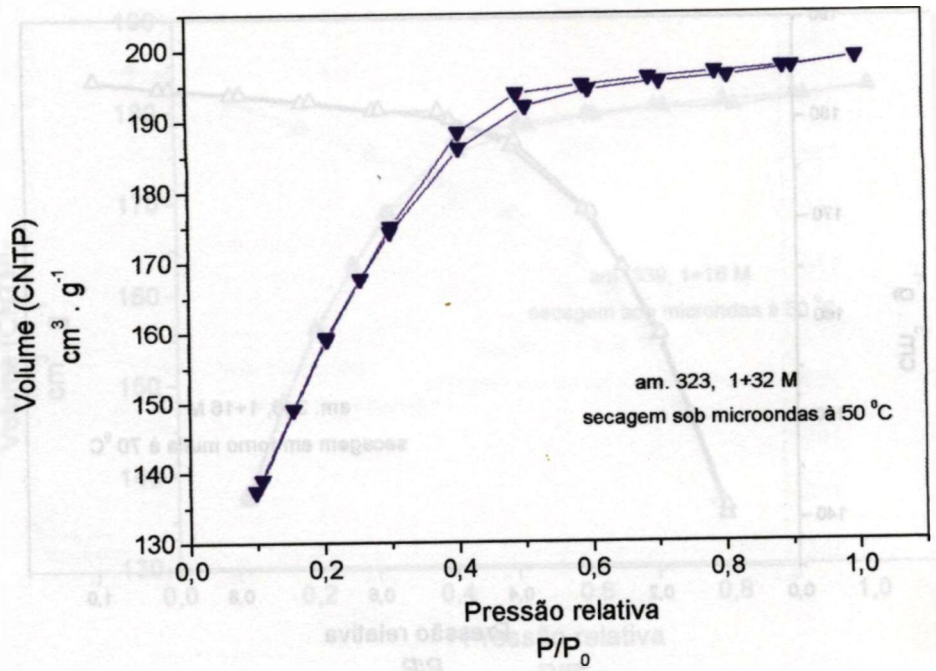


FIGURA 73 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 50 °C.

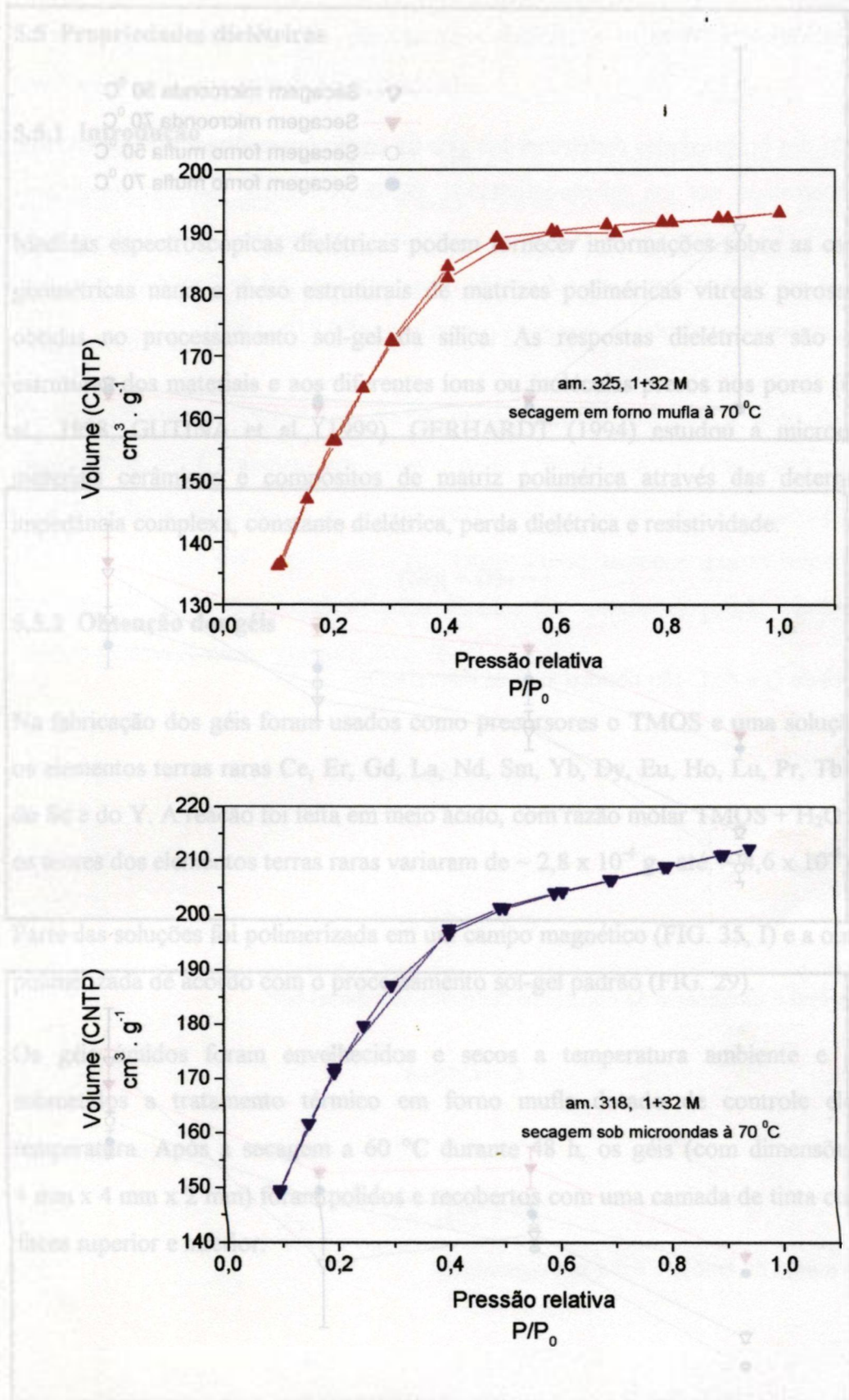


FIGURA 74 – Isothermas dos géis secos sob microondas e no forno mufla a 70 °C.

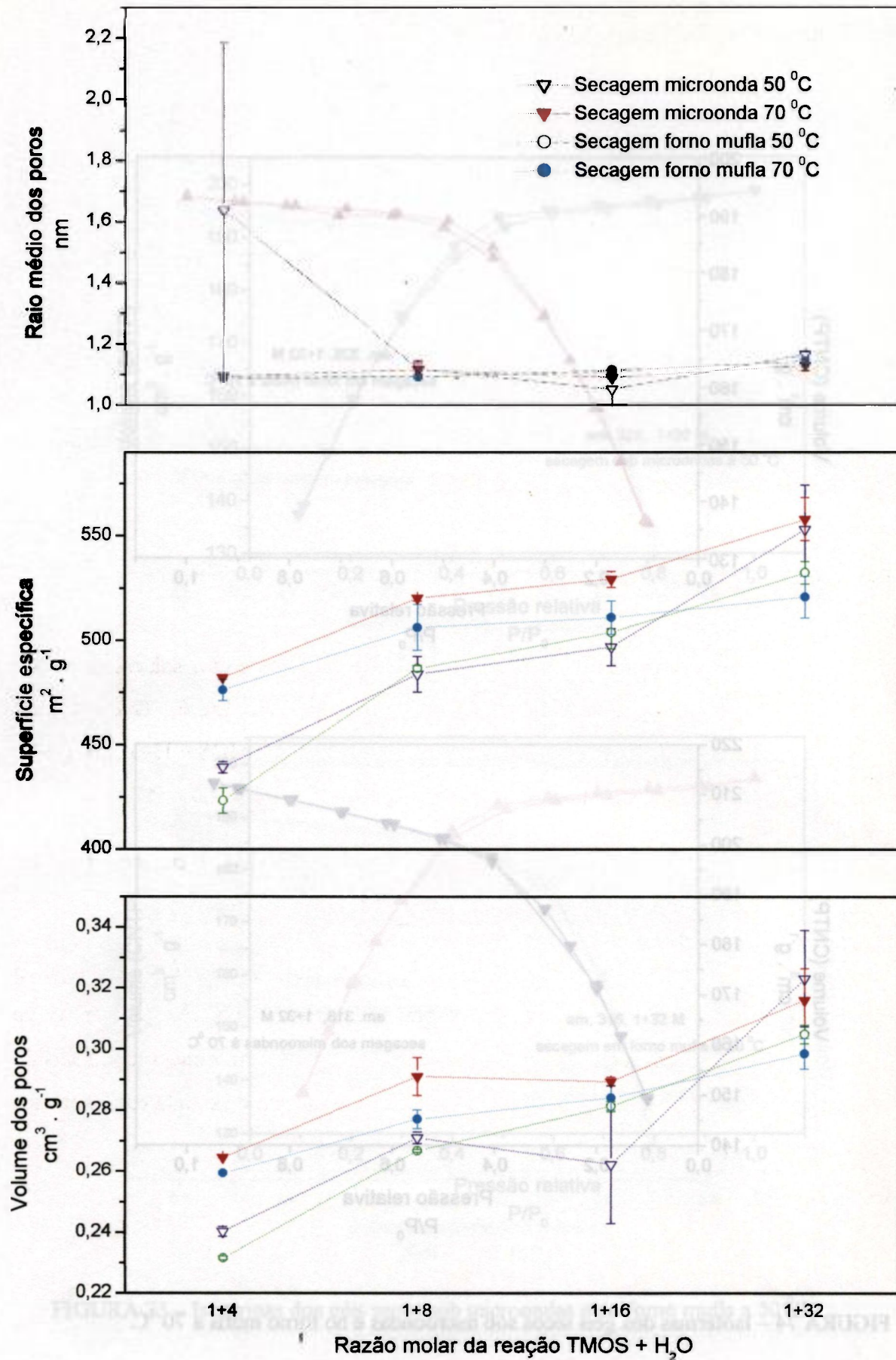


FIGURA 75 - Superfície específica, raio médio dos poros e volume específico dos géis secos sob microondas e no forno mufla.

5.5 Propriedades dielétricas

5.5.1 Introdução

Medidas espectroscópicas dielétricas podem fornecer informações sobre as características geométricas nano e meso estruturais de matrizes poliméricas vítreas porosas, como as obtidas no processamento sol-gel da sílica. As respostas dielétricas são sensíveis às estruturas dos materiais e aos diferentes íons ou moléculas presos nos poros (GUTINA et al., 1998; GUTINA et al., 1999). GERHARDT (1994) estudou a microestrutura de materiais cerâmicos e compósitos de matriz polimérica através das determinações da impedância complexa, constante dielétrica, perda dielétrica e resistividade.

5.5.2 Obtenção dos géis

Na fabricação dos géis foram usados como precursores o TMOS e uma solução contendo os elementos terras raras Ce, Er, Gd, La, Nd, Sm, Yb, Dy, Eu, Ho, Lu, Pr, Tb e Tm, além do Sc e do Y. A reação foi feita em meio ácido, com razão molar TMOS + H₂O igual a 32 e os teores dos elementos terras raras variaram de $\sim 2,8 \times 10^{-4}$ g até $\sim 4,6 \times 10^{-4}$ g.

Parte das soluções foi polimerizada em um campo magnético (FIG. 35, I) e a outra parte foi polimerizada de acordo com o processamento sol-gel padrão (FIG. 29).

Os géis úmidos foram envelhecidos e secos a temperatura ambiente e em seguida submetidos a tratamento térmico em forno mufla dotado de controle eletrônico de temperatura. Após a secagem a 60 °C durante 48 h, os géis (com dimensões típicas de 4 mm x 4 mm x 2 mm) foram polidos e recobertos com uma camada de tinta condutora nas faces superior e inferior.

5.5.3 Medidas dielétricas

No estudo das propriedades dielétricas dos géis foi usado um analisador de impedância HP 4192A controlado por um microcomputador, capaz de realizar medidas simultâneas da capacitância (C) e condutância (G), com varreduras em frequências de 5 Hz a 13 MHz. Através de um sintetizador interno é gerada uma onda senoidal de frequência bem definida ($1 V_{rms}$) que permite calcular as correntes pela relação (FARIA, 1999):

$$v(\omega) = Z.i \quad (9)$$

ou

$$i = v(G + j\omega C). \quad (10)$$

Os valores de G e de C são obtidos através das relações:

$$G = i(0^\circ)/v \quad (11)$$

e

$$C = i(90^\circ)/\omega v. \quad (12)$$

As partes real e imaginária da constante dielétrica são dadas por:

$$\epsilon' = Cd/\epsilon_0 A \quad (13)$$

e

$$\epsilon'' = Gd/\epsilon_0 A\omega \quad (14)$$

onde A é a área da amostra e d a sua espessura.

Foram determinadas algumas propriedades dielétricas - $\tan \delta$, κ' (constante dielétrica relativa), ϵ' , ϵ'' - dos géis de sílica fabricados.

Nas FIG.76-79 as amostras típicas 523, 530, 547 e 554 referem-se respectivamente aos géis provenientes de: (1) solução TMOS + H₂O, 1:32 M; (2) solução TMOS + H₂O, 1:32 M em meio ácido, pH 0,56; (3) solução TMOS + H₂O, 1:32 M dopada com terras raras e polimerizada em condições padrão e (4) solução TMOS + H₂O, 1:32 M dopada com terras raras e polimerizada na presença de um campo magnético.

Os géis de sílica dopados com terras raras polimerizados sob a ação de um campo magnético de ~0,4 T apresentaram curvas de ϵ' x frequência; $\tan \delta$ x frequência; $\epsilon' \times \epsilon''$ e $\kappa' \times$ frequência semelhantes às das amostras polimerizadas nas condições padrão, como pode ser visto nas FIG. 76-79 (c) e (d). Observou-se, também, que as respectivas curvas dos géis de sílica não dopados, polimerizados nas condições padrão apresentaram um aspecto acentuadamente diferente FIG. 76-79 (a) e (b).

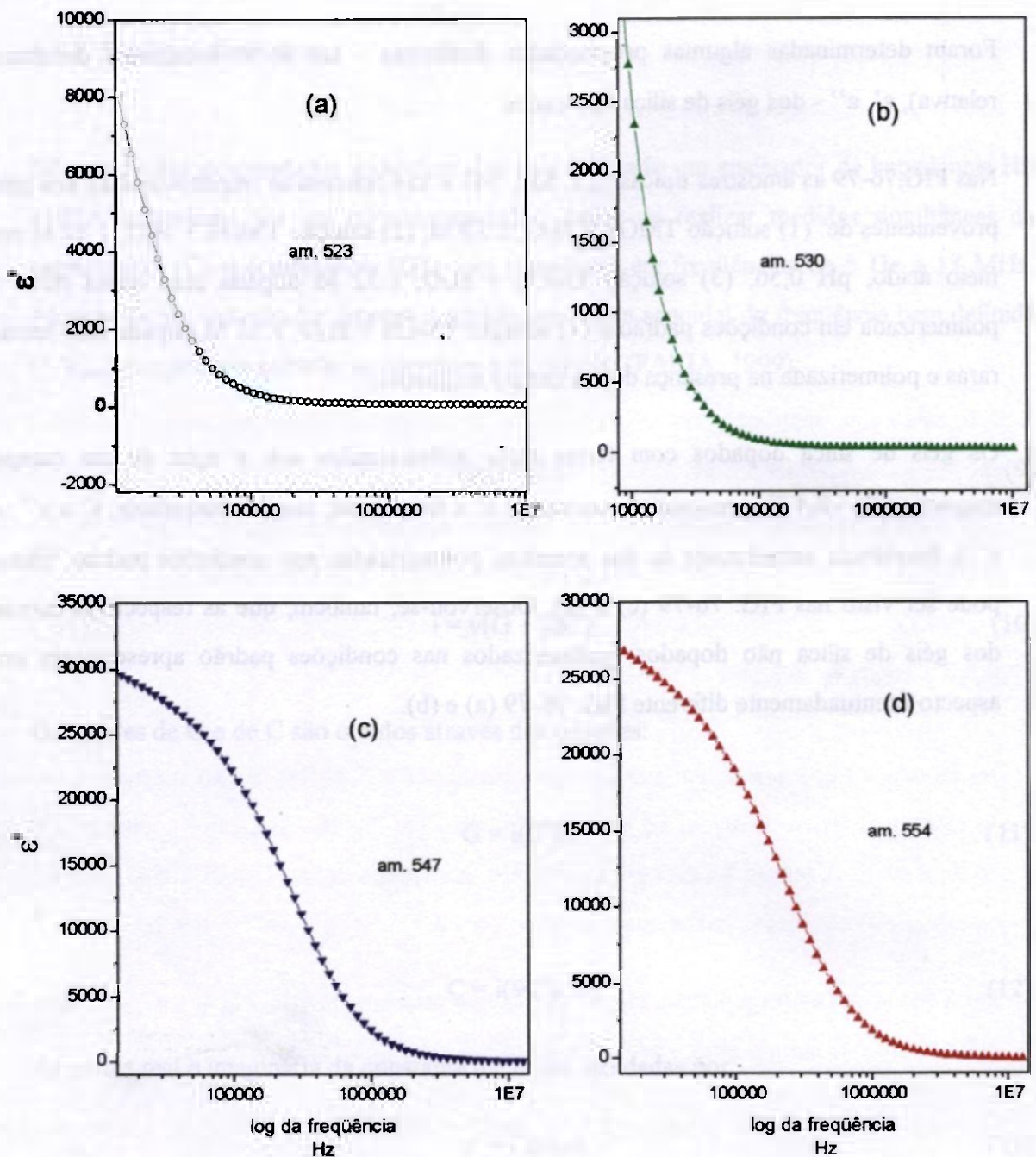


FIGURA 76 – Constante dielétrica em função da frequência de géis de sílica puros e dopados com terras raras.

(a) TMOS:H₂O 1:32 M, gelação em condições padrão; (b) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 gelação em condições padrão; (c) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 amostra dopada com terras raras, gelação em condição padrão; (d) – idem, gelação em campo magnético.

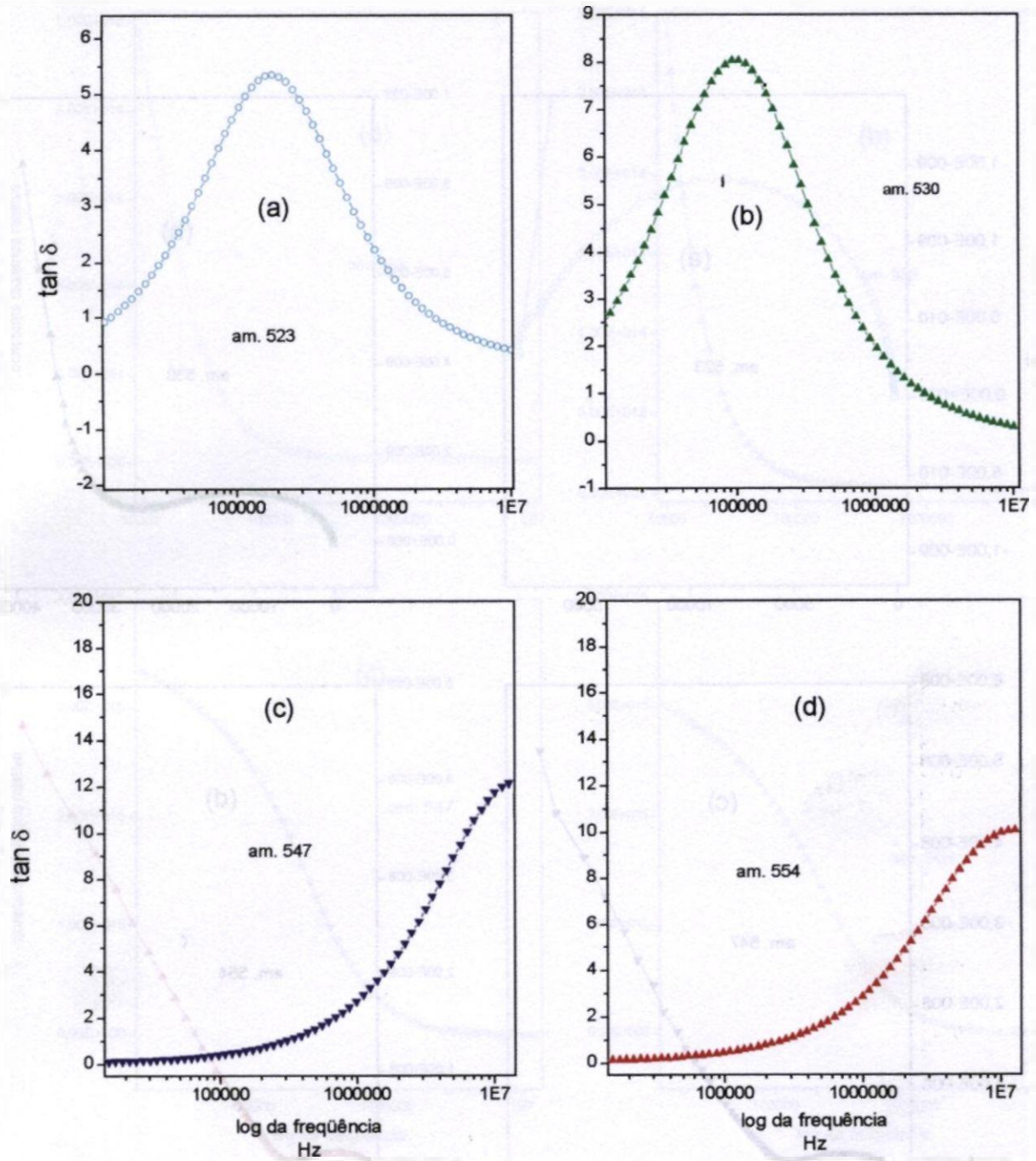


FIGURA 77 – Tangente δ em função da frequência de géis de sílica puros e dopados com terras raras.

(a) TMOS:H₂O 1:32 M, gelação em condições padrão; (b) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 gelação em condições padrão; (c) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 amostra dopada com terras raras, gelação em condição padrão; (d) – idem, gelação em campo magnético.

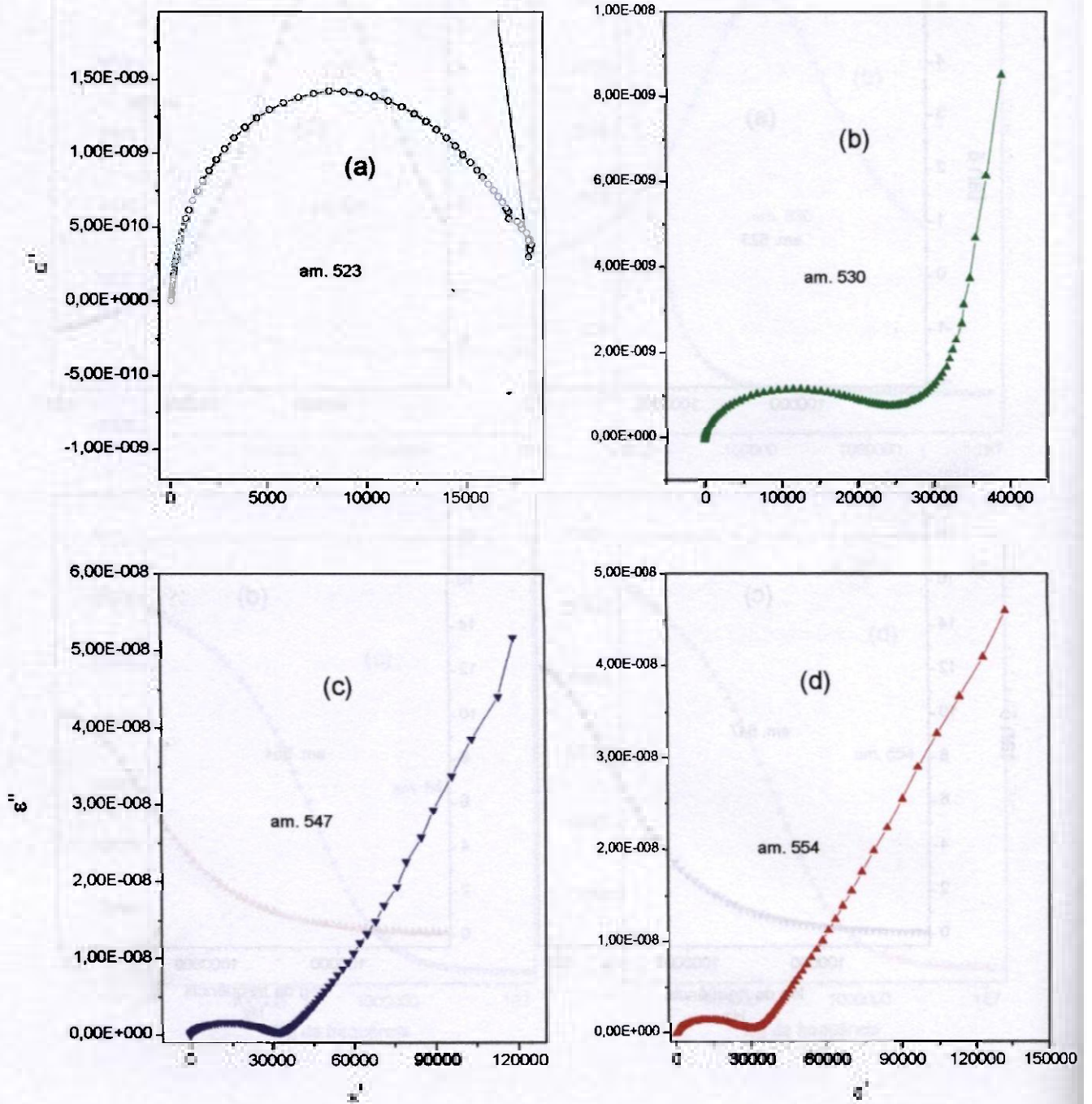


FIGURA 78 – ϵ' em função de ϵ'' de géis de sílica puros e dopados com terras raras.

(a) TMOS:H₂O 1:32 M, gelação em condições padrão; (b) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 gelação em condições padrão; (c) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 amostra dopada com terras raras, gelação em condição padrão, (d) – idem, gelação em campo magnético.

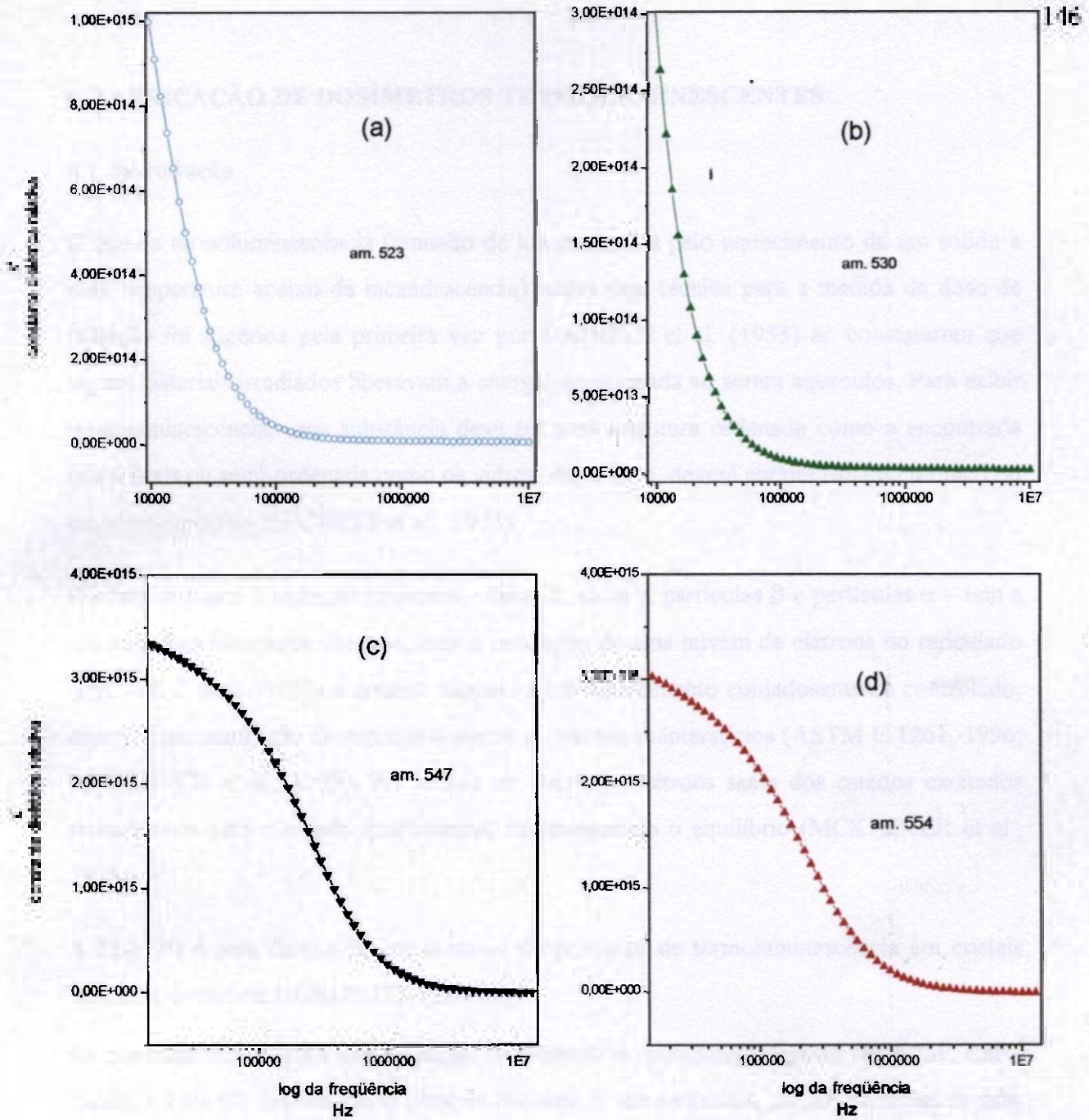


FIGURA 79 – Constante dielétrica relativa em função da frequência de géis de sílica puros e dopados com terras raras.

(a) TMOS:H₂O 1:32 M, gelação em condições padrão; (b) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 gelação em condições padrão; (c) – TMOS:H₂O 1:32 M, pH 0,56 amostra dopada com terras raras, gelação em condição padrão; (d) – idem, gelação em campo magnético.

6 FABRICAÇÃO DE DOSÍMETROS TERMOLUMINESCENTES

6.1 Introdução

O uso da termoluminescência (emissão de luz produzida pelo aquecimento de um sólido a uma temperatura abaixo da incandescência) como uma técnica para a medida da dose de radiação foi sugerida pela primeira vez por DANIELS et al. (1953) ao constatarem que alguns materiais irradiados liberavam a energia armazenada ao serem aquecidos. Para exibir termoluminescência, uma substância deve ter uma estrutura ordenada como a encontrada nos cristais ou semi-ordenada como os vidros, além disto, deverá ser um isolante térmico ou um semi-condutor (DANIELS et al., 1953).

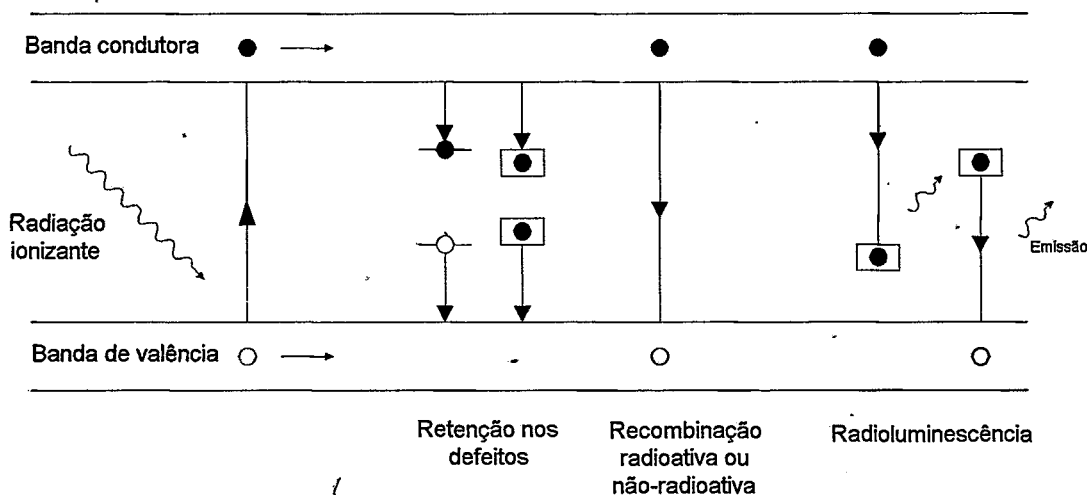
O cristal exposto à radiação ionizante – raios X, raios γ , partículas β e partículas α – tem a sua estrutura eletrônica alterada, com a produção de uma nuvem de elétrons no reticulado (DANIELS et al., 1953) e quando exposto a um aquecimento cuidadosamente controlado, ocorre a recombinação de elétrons-buracos ou vacâncias-interstícios (ASTM E-1261, 1996; MCKEEVER et al., 1995). Em ambos os casos, os elétrons saem dos estados excitados metaestáveis para o estado fundamental, restabelecendo o equilíbrio (MCKEEVER et al., 1995).

A FIG. 80 é uma ilustração esquemática do processo de termoluminescência em cristais isolantes, conforme HOROWITZ (1984).

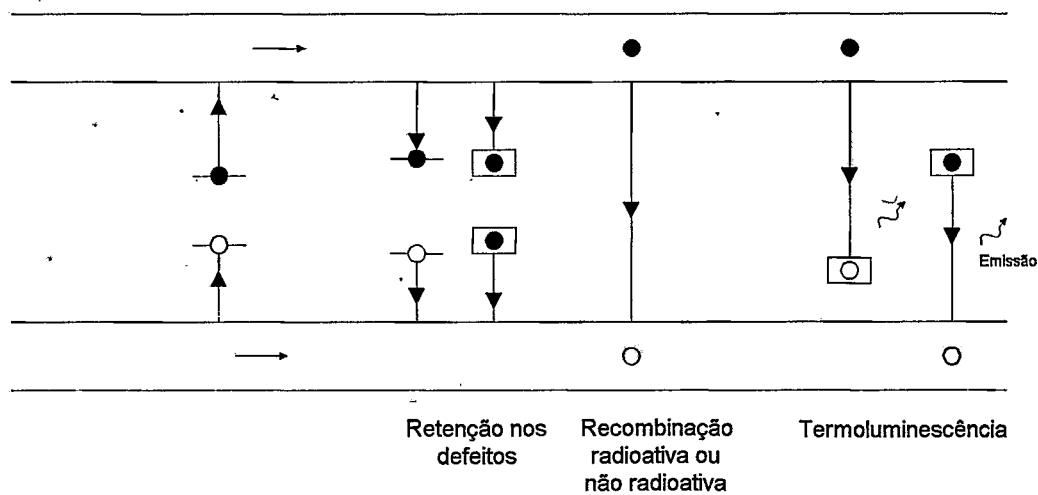
Os materiais mais usados na fabricação de dosímetros termoluminescentes são o LiF, CaF₂, CaSO₄ e LiBi₄O₇. De um modo geral os dosímetros são pequenos, usados na forma de pós, aglomerados e cristais ou selados em tubos de vidro ou bulbos ou ainda dispersos em plásticos (ASTM, E-1261, 1996).

TERMOLUMINESCÊNCIA

(i) IRRADIAÇÃO



(ii) AQUECIMENTO



- Elétron
- Buraco
- Armadilha de elétron
- Armadilha de buraco
- Centro luminescente elétron ativado
- Centro luminescente buraco ativado
- ↑ ↓ Transições elétron (buraco)

FIGURA 80 – Ilustração esquemática da termoluminescência em cristais isolantes.

FONTE – HOROWITZ, 1984. p.4.

As aplicações da dosimetria termoluminescente ocorrem na medicina, instalações nucleares, em espaçonaves, na arqueologia e datação arqueológica, prospecção mineral, irradiação de alimentos, esterilização de produtos, modificação de polímeros, etc. (DANIELS et al., 1953; MCKEEVER et al., 1995; VELBECK et al. 1999; WOODS & PIKAEV, 1994). A FIG. 81 ilustra as maiores áreas de uso dos dosímetros termoluminescentes: dosimetria pessoal, dosimetria ambiental, dosimetria clínica e dosimetria de altas doses.

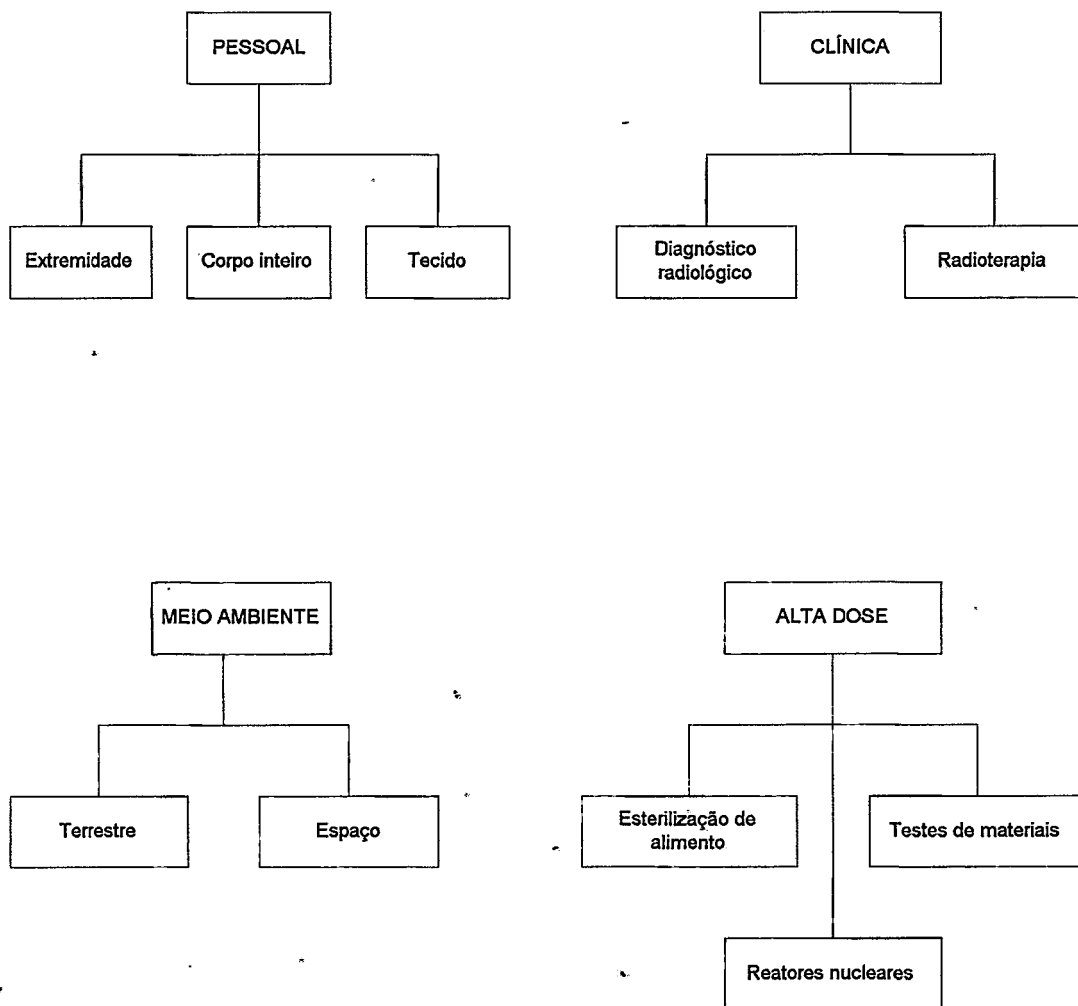


FIGURA 81 - Maiores áreas de uso dos dosímetros termoluminescentes

FONTE – MCKEEVER et al., 1995. p.29.

6.2 Parte experimental

Na fabricação do dosímetro termoluminescente SGS-LiF (sol-gel sílica) – patente pendente -, empregando-se o processo sol-gel, foram usados como precursores o TMOS e o LiF. A reação foi feita em meio ácido, com razão molar TMOS:H₂O igual a 32. Os teores de LiF variaram de $2,3 \times 10^{-2}$ M até $2,1 \times 10^{-1}$ M.

As soluções foram vazadas em frascos de plástico, lacrados em seguida. Os géis úmidos foram envelhecidos e secos a temperatura ambiente e em seguida submetidos a tratamento térmico em forno mufla dotado de controle eletrônico de temperatura, atingindo-se um patamar de 450 °C.

Após o tratamento térmico, os géis secos, homogêneos, brancos, opacos, tinham dimensões típicas de 4 mm x 4 mm x 2 mm (FIG. 82).

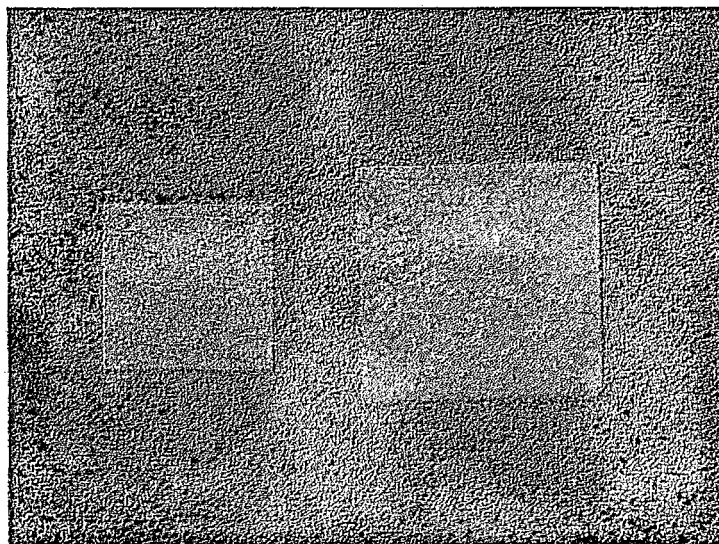


FIGURA 82 – Dosímetro SGS-LiF (direita) e o dosímetro comercialmente disponível, TLD-100 da Bicron Harshaw.

6.3 Características estruturais

6.3.1 Difratoogramas de raios X

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro da Rigaku, modelo Geigerflex, com goniômetro horizontal, monocromador de cristal curvo de grafita, porta amostras giratório, com velocidade de varredura de $0,13^\circ \text{ s}^{-1}$, na faixa de 5° até 70° (FIG. 83).

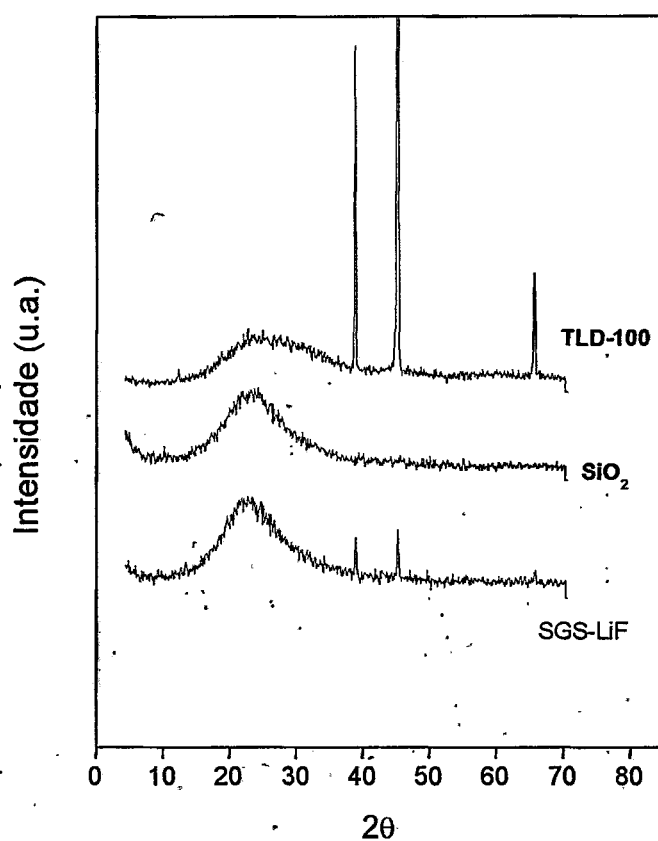


FIGURA 83 – Difratoogramas típicos da sílica, de um dosímetro termoluminescente fabricado SGS-LiF e do TLD-100 da Bicron-Harshaw.

O difratograma do xerogel obtido da mistura TMOS + H₂O em meio ácido apresenta um aspecto típico característico da sílica amorfa sem nenhum pico que possa ser atribuído à presença de fases cristalinas. O dosímetro SGS-LiF apresenta um difratograma indicando a presença de fases cristalinas com picos em 39°, ~ 45° e ~ 65°, similar ao difratograma do TLD-100. As baixas intensidades dos picos observados no difratograma do SGS-LiF são devidas ao baixo teor de LiF presente na amostra (~ 2,3 x 10⁻² M).

5.6.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros infravermelho do SGS-LiF e da sílica são similares, não havendo diferenças substanciais entre o espectro do dosímetro termoluminescente fabricado e o espectro do xerogel puro, com exceção da banda observada em ~ 1012 cm⁻¹ no espectro do SGS-LiF (FIG. 84).

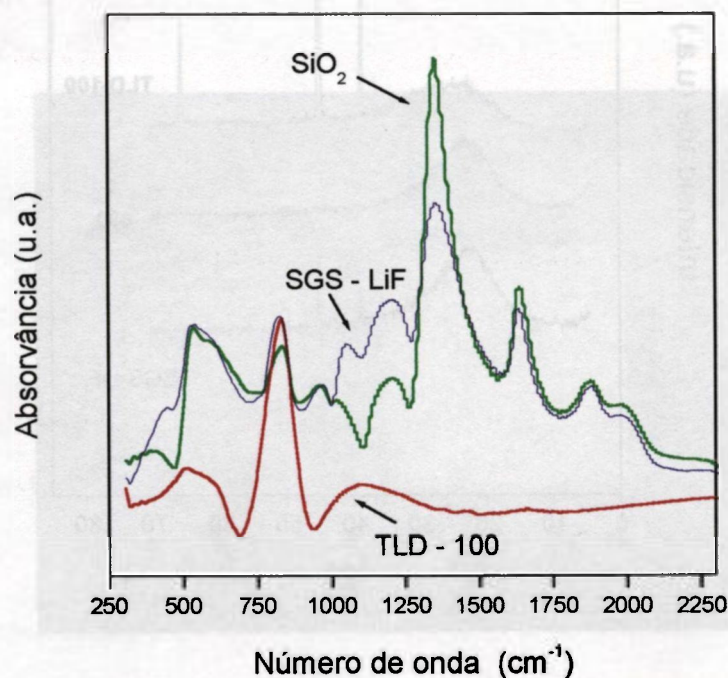


FIGURA 84 – Espectros infravermelho dos dosímetros termoluminescentes e da sílica.

Isto parece confirmar os resultados de estudos anteriores que indicavam que quando íons metálicos (provenientes de sais inorgânicos) são introduzidos na solução de partida, eles não participam diretamente na química do sol-gel (BRUNI et al., 1999).

6.4 Algumas características do SGS-LiF

O LiF:Mg,Ti é um material usado em dosimetria termoluminescente bem conhecido, aplicado em larga escala no mundo inteiro (BOS et al., 1999). O TLD-100, fabricado pela Harshaw-Bicron, desde 1963 é o dosímetro à base de LiF mais amplamente usado (MCKEEVER et al., 1995).

Os dosímetros SGS-LiF e o TLD-100 foram submetidos a doses variando entre $\sim 0,1$ Gy até aproximadamente 1000 Gy, usando como fontes de raios γ uma célula de ^{60}Co e uma fonte de ^{137}Cs .

Junto com os dosímetros termoluminescentes eram irradiadas simultaneamente frascos contendo soluções de Fricke atuando como um padrão. Os frascos de vidro com a solução de Fricke e os dosímetros eram colocados dentro de uma caixa de acrílico de modo a se obter durante o período das irradiações, condições de equilíbrio eletrônico aproximado (ASTM, E-1026).

A dosimetria de Fricke é um sistema químico de dosimetria da radiação ionizante, composto de água e sulfato ferroso amoniacal em solução de ácido sulfúrico e cuja resposta é baseada na oxidação quantitativa dos íons Fe^{+2} a íons Fe^{+3} causada pela radiação ionizante e medida pela espectrofotometria. É considerado um sistema padrão de dosimetria, sendo usado na verificação da resposta esperada de um sistema de dosimetria, no cálculo de campos de radiação e dosímetros para uso rotineiro (ASTM, E-1261, 1996).

Após a irradiação das amostras a leitura da termoluminescência era feita no Harshaw 4500 TLD Reader, usando o procedimento típico para os dosímetros TLD-100.

A curva de fluorescência (intensidade do sinal termoluminescente versus o tempo ou temperatura) comparando os níveis de detecção do SGS-LiF e do TLD-100 é mostrada na FIG. 85, indicando o nível de detecção superior de cada dosímetro.

Observa-se que o dosímetro SGS-LiF pode detectar, com o mesmo nível de corrente da fotomultiplicadora uma dose aproximadamente 50 vezes maior do que o TLD-100.

O pico mais intenso no SGS-LiF é o pico 3 (CAMERON et al., 1968), enquanto no TLD-100 é o pico 5 (CAMERON et al., 1968). Isto se deve à saturação do pico 5 para doses mais altas.

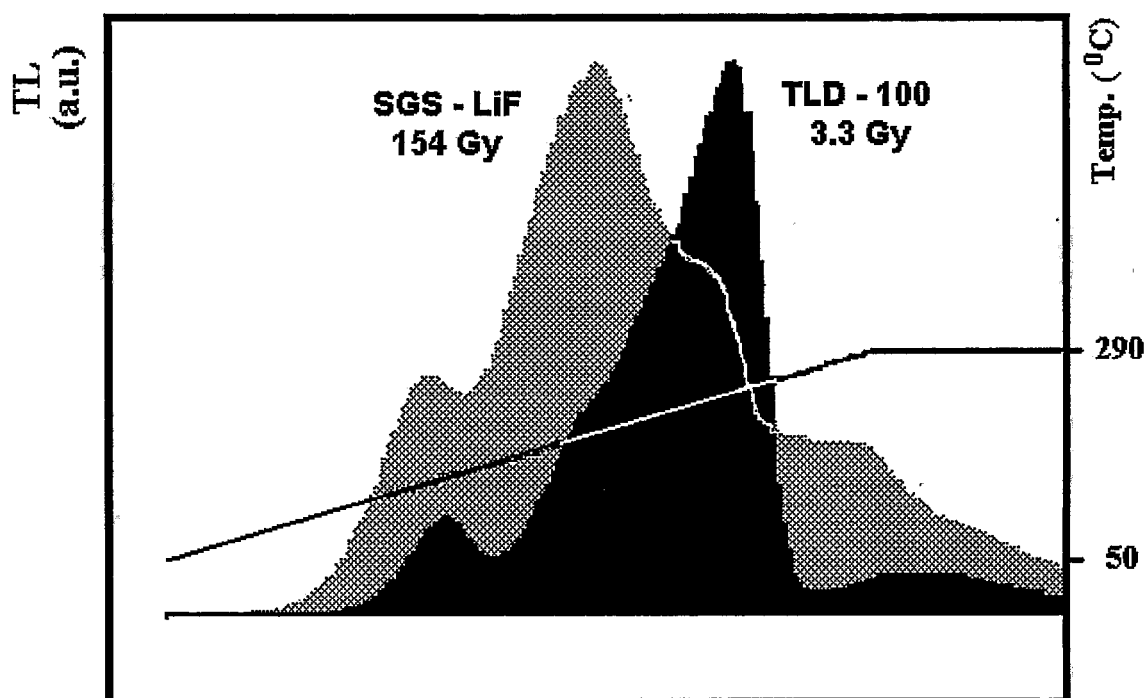


FIGURA 85 - Curva de fluorescência do SGS-LiF e do TLD-100.

A resposta da maior parte dos dosímetros termoluminescentes não é uma função linear da dose absorvida (GORBICKS et al., 1973; ASTM E-668, 1996). A resposta de um TLD típico é aproximadamente linear para baixas doses até aproximadamente 10 Gy, tornando-se supralinear até aproximadamente 10^2 a 10^3 Gy, onde os efeitos da saturação tornam-se mais evidentes (ASTM E-668, 1996).

A resposta típica dos dosímetros SGS-LiF aos raios γ na faixa compreendida entre ~ 1 Gy até ~ 150 Gy, pode ser vista na FIG. 7.

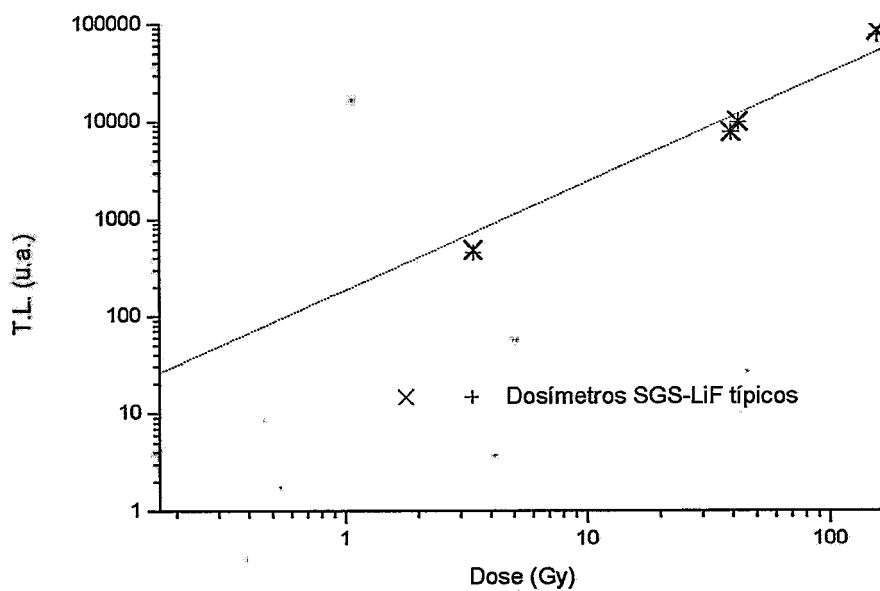


FIGURA 86 - Resposta típica dos dosímetros SGS-LiF aos raios γ para doses variando entre ~ 1 Gy até ~ 150 Gy.

7 CONCLUSÕES

Foram fabricados géis de sílica através do método sol-gel usando-se o TMOS e H₂O como precursores nas razões molares 1:4; 1:8; 1:16 e 1:32, nas seguintes condições: à temperatura e pressão ambientes (condição padrão), na presença de um campo magnético, sob a ação das microondas, raios γ e radiação ultravioleta.

Na condição padrão o tempo de gelação das misturas variou de ~ 160 min até ~ 210 min para misturas com razões molares de 1:8 e 1:4 respectivamente. Sob a ação das microondas o tempo de gelação foi de ~ 2 min.

Difratogramas de raios X não indicaram a presença de fases cristalinas nas amostras. Os sólidos amorfos obtidos apresentaram tamanho médio dos poros de ~ 1 nm. A análise da nanoestrutura foi feita através da adsorção de nitrogênio, tendo sido determinados, também, o volume específico dos poros e a área superficial específica.

A área superficial específica variou de $0,0089 \pm 0,0028 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os géis obtidos na condição padrão e razão molar 1:32, até $702 \pm 16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os géis com razão molar 1:32 polimerizados sob raios γ , enquanto o volume dos poros apresentou, nas mesmas condições, valores de respectivamente $0,0033 \pm 0,0003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,53 \pm 0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Observou-se que a radiação γ promove uma estabilização do processo de polimerização resultando em uma estrutura mais reprodutível. O aumento da razão molar TMOS:H₂O favoreceu a formação de géis com estruturas mais homogêneas.

Os géis obtidos sob a ação das microondas durante todo o processamento sol-gel apresentaram valores de volumes dos poros e das áreas superficiais específicas maiores do que os obtidos parcialmente sob as microondas. Observou-se uma tendência para maiores valores da superfície específica e do volume dos poros para os géis secos sob microondas a ~ 70 °C, quando comparado com os géis secos em um forno mufla convencional. As isotermas de adsorção-dessorção indicam a existência de microporos com morfologias que podem ser aproximadas como cilíndricas e com raios médios de poros menores do que 2 nm.

As ações do campo magnético e da radiação ultravioleta não afetaram substancialmente as estruturas dos géis obtidos nas misturas com razões molares 1:16 e 1:32, no que se refere aos volumes dos poros, áreas superficiais específicas e raios médios dos poros.

Foram fabricados géis de sílica dopados com terras raras. Não se observaram diferenças significativas nas propriedades dielétricas dos géis obtidos nas condições padrão e sob a influência do campo magnético empregado neste trabalho.

Relata-se um novo processo de fabricação de dosímetros termoluminescentes (TLD) usando-se o método sol-gel (patente pendente). O novo dosímetro tem uma linearidade de resposta para doses variando de 0,1 Gy até ~ 160 Gy e pode ser usado na detecção de doses mais altas sem a necessidade de ajustes especiais nos sistemas de leitura padrão dos dosímetros termoluminescentes.

Foi projetado e fabricado um sistema de agitação (que está sendo objeto de patente), usado em diversas etapas deste trabalho, que pode funcionar sob a ação de microondas, num campo magnético e sob a ação dos raios γ .

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOUM, A.B., LABIAD, B., VILLEMIN, D. Application of microwave heating techniques for dry organic reactions. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n.7, p.386-387, Apr., 1989.

ALPEN, E. *Radiation biophysics*. 2 ed. San Diego: Academic Press, 1998. 484p.

ASTM. Standard guide for selection and calibration of dosimetry systems for radiation processing. *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken: 1996. vol.12.02, p.723-734. (ASTM-E-1261-94).

ASTM. Standard practice for application of thermoluminescence-dosimetry (TLD) systems for determining absorbed dose in radiation-hardness testing of electronic devices. *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken: 1996. vol.12.02, p.231-246. (ASTM-E-668-93).

ASTM. Standard practice for using the Fricke reference standard dosimetry system. *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken: 1996. vol.12.02, p.571-577. (ASTM-E-1026-95).

ASTM. Standard terminology relating to radiation measurements and dosimetry. *Annual book of ASTM standards*. West Conshohocken: 1996. vol.12.02, p.1-8. (ASTM-E-170-92).

ATKINS, P.W. Magnetic field effects. *Chemistry in Britain*, v.12, n.7, p.214-218, 228, July 1976.

ATKINS, P.W. *Physical Chemistry*. 6.ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. 1014p.

ATKINS, P.W. *Quanta*; a handbook of concepts. 2.ed. Oxford University Press, 1991. 434p.

ATKINS, P.W., LAMBERT, T.P. The effect of a magnetic field on chemical reactions. *Annual Report of Progress Chemistry*, v.72A, p.67-88, 1976.

AVNIR, D. Organic chemistry within ceramic matrices: doped sol-gel materials. *Accounts of Chemical Research*, v.28, n.8, p.328-334, Aug. 1995.

BAGHURST, D.R., CHIPPINDALE, A.M., MINGOS, D.M.P. Microwave syntheses for superconducting ceramics. *Nature*, v.332, n.6162, p.311, Mar.24, 1988.

BAGHURST, D.R., MINGOS, M.P. Superheating effects associated with microwave dielectric heating. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n.9, p.674-677, May 1, 1992.

BARETZ, B.H., TURRO, N.J. Photochemistry of diastereomeric 2,4-diphenylpentan-3-ones and related ketones in "super-cages" environments provided by micelles, porous glass and porous silica: temperature and magnetic field effects. *Journal of the American Chemical Society*, v.105, p.1309-1316, Apr. 1983.

BELEY, M., COLLIN, J.P., RUPPERT, R., SAUVAGE, J.P. Electrocatalytic reduction of CO₂ by Ni cyclam²⁺ in water: study of the factors affecting the efficiency and the selectivity of the process. *Journal of the American Chemical Society*, v.108, n.24, p. 7461-7467, Nov. 24, 1986.

BOSE, A.K., MANHAS, M.S., GHOSH, M., SHAH, M., RAJU, V.S., BARI, S.S., NEWAZ, S.N., BANIK, B.K., CHAUDHARY, A.G., BARAKAT, K.J. Microwave-induced organic reaction enhancement chemistry. 2. Simplified techniques. *The Journal of Organic Chemistry*, v.56, n.25, p.6968-6970, Dec. 6, 1991.

BRINKER, C.J., KEEFER, K.D., SHAEFER, D.W., ASSINK, R.A., KAY, B.D., ASHLEY, C.S. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.63, p. 45- , 1984.

- BRINKER, C.J., SEHGAL, R., HIETALA, S.L., DESHPANDE, R., SMITH, D.M., LOY, D., ASHLEY, C.S. Sol-gel strategies for controlled porosity inorganic materials. *Journal of Membrane Science*, v.94, p.85-102, 1994.
- BRINKER, C.J., SCHERER, G.W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990. 908p.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v.60, p.309-319, Feb.8, 1938.
- BRUNI, S., CARIATI, F., CASU, M., LAI, A., MUSINU, A., PICCALUGA, G., SOLINAS, S. IR and NMR study of nanoparticle-support interactions in a Fe₂O₃-SiO₂ nanocomposite prepared by a sol-gel method. *NanoStructured Materials*, v.11, n.5, p.573-586, 1999.
- BRYANS, T.R., BRAWNER, V.L., QUITEVIS, E.L. Microstructure and porosity of silica xerogel monoliths prepared by the fast sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Thecnology*, v.17, n.3, p.211-217, 2000.
- CADDICK, S. Microwave assisted organic reactions. *Tetrahedron*, v.51, n.38, p.10403-10432, 1995.
- CAMERON, J.R., SUNTHARALINGAM, N., KENNEY, G.N. *Thermoluminescent dosimetry*. Madison: University of Wisconsin Press, 1968. 232p.
- CAMPBELL, W.B., SHIVERS, J.V. Microwaves for ceramic process control. *Bulletin of the American Ceramic Society*, v.52, n.3, p.260-262, 1973.
- CHAPIRO, A. *Radiation chemistry of polymeric systems*. New York: Interscience, 1962. 712p.

- CHAPIRO, A. Radiation induced polymerization, *Radiation Physics and Chemistry*, v.14, p.101-116, 1979.
- CHATAKONDU, K., GREEN, M.L.H., MINGOS, D.M.P., REYNOLDS, S.M. Application of microwave dielectric loss heating effects for the rapid and convenient synthesis of intercalation compounds. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n.20, p.1515-1517, Oct. 15, 1989.
- CHEN, Q., KENAUSIS, G.L., HELLER, A. Stability of oxidases immobilized in silica gels. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, n.19, p.4582-4585, May 20, 1998.
- CHEVALIER, P., CORRIU, R.J.P., DELORD, P., MOREAU, J.J.E., WONG CHI MAN, M. Design of porous silica from hybrid organic-inorganic precursors. *New Journal of Chemistry*, n.5, p.423-433, 1998.
- CHIA, S., URANO, J., TAMANOI, F., DUNN, B., ZINK, J.I. Patterned hexagonal arrays of living cells in sol-gel silica films. *Journal of the American Chemical Society*, v.122, n.27, p.6488-6489, July 12, 2000.
- CHOPPIN, G.R., RYDBERG, J. *Nuclear chemistry: theory and applications*. Oxford: Pergamon, 1980. 667p.
- CLARK, D.E., FOLZ, D.C. Developments in microwave processing technologies. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v.18, n.4, p.531-541, 1997.
- CLARK, D.E., SUTTON, W.H. Microwave processing of materials. *Ceramic Bulletin*, v.26, p.299-331, 1996.
- CORRIUR, J.P., LECLERCQ, D. Recent developments of molecular chemistry for sol-gel process. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.35, n.13/14, p.1420-1436, July 26, 1996.

- COWEN, M.A., GILBERT, S.L., GONSALVES, M., HILLMAN, A.R., BRUCKENSTEIN, S. Crystal impedance: a new technique for monitoring the sol-gel process. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v.92, n.6, p.1079-1082, Mar. 21, 1996.
- CURRAN, M.D., POORÉ, A.E., STIEGMAN, A.E. Vanadia-silica sol-gel derived glass: factors affecting homogeneity and morphology. *Chemical Materials*, v.10, p.3156-3166, 1998.
- DANIELS, F., BOYD, C.A., SAUNDERS, D.F. Thermoluminescence as a research tool. *Science*, v.117, n.3040, p.343-349, Apr. 3, 1953.
- DANNO, A. Application of ionizing radiation to polymer chemistry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiation chemistry and its application*. Vienna: IAEA, 1968. p.23-41. (Technical reports series, 84).
- DEVREUX, F., BOILOT, J.P., CHAPUT, F., LECOMTE, A. Sol-gel condensation of rapid hydrolysed silicon alkoxides: a joint ^{29}Si -NMR and small-angle X-ray scattering study. *Physical Review A*, v.41, n.12, p.6901-6909, June 15, 1990.
- DEWAR, M.J.S., FRIEDHEIM, J., GRADY, G., HEALY, E.F., STEWART, J.J.P. Revised MNDO for silicon. *Organometallics*, v.5, p.375-379, 1986.
- ERICKSON, B. Standardizing the world with microwaves. *Analytical Chemistry*, v.70, n.13, p. 467A-471A, July 1, 1998.
- FARIA, L.O DE. *Propriedades estruturais e cinética das transições de fase de blendas poli(fluoreto de vinilideno trifluor-etileno)/poli(metacrilato de metila)*. Belo Horizonte: 1999. Tese (Doutor em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999.

- FERREIRA, M.P. *Caracterização estrutural de géis de sílica durante as etapas iniciais de gelação e secagem*. Belo Horizonte: 1996. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. 146p.
- FIGUERAS ROCA, F. Magnétisme et vitesse des réactions chimiques. *Annales de Chimie*, XIV série, Tome 2, n.5, p.255-261, Sept.-Oct., 1967.
- FIROUZI, A., KUMAR, D., BULL, L.M., BESIER, T., SIEGER, P., HUO, Q., WALKER, S.A., ZASADZINSKI, J.A., GLINKA, C., NICOL, J., MARGOLESE, D., STUCKY, G.D., CHMELKA, B.F. Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science*, v.267, n.5201, p.1138-1143, Feb. 24, 1995.
- GABRIEL, C., GABRIEL, S., GRANT, E.H., HALSTEAD, B.S.J., MINGOS, D.M.P. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating, *Chemical Society Reviews*, v.27, n.3, p.213-223, 1998.
- GALEMA, S.A. Microwave chemistry. *Chemical Society Reviews*, v.26, n.3, p.233-238, 1997.
- GARNETT, J.L. Grafting. *Radiation Physics and Chemistry*, v.14, p.79-99, 1979.
- GEDYE, R., SMITH, F., WESTAWAY, K., ALI, H., BALDISERA, L., LABERGE, L., ROUSELL, J. *Tetradron Letters*, v.27, n.3, p.279-282, 1986.
- GEDYE, R.N., WEI, J.B. Rate enhancement of organic reactions by microwaves at atmospheric pressure. *Canadian Journal of Chemistry*, v.76, n.5, p.525-532, May 1998.
- GEOFFROY, G.L., WRIGHTON, M.S. *Organometallic photochemistry*. New York: Academic Press, 1979. 335p.

- GERHARDT, R. Microstructural characterization of composites via electrical measurements. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v.15, n.5, , Sept.-Oct., p.1174-1181, 1994.
- GILL, I., BALLESTEROS, A. Encapsulation of biologicals within silicate, siloxane, and hybrid sol-gel polymers: an efficient and generic approach. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, n.34, p.8587-8598, Sep. 2, 1998.
- GORBICS, S.G., ATTIX, F.H., KERRIS, K. Thermoluminescent dosimeters for high-dose applications. *Health Physics*, v.25, p.499-506, Nov. 1973.
- GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2ed. London: Academic Press, 1982. 203p.
- GUPTA, A., HAMMOND, G.S. Effects of a magnetic field on some photosensitized reactions. *Journal of Chemical Physics*, v.57, n.4, p.1789-1790, Aug. 15, 1972.
- GUTINA, A., AXELROD, E., PUZENKO, A., RYSIAKIEWICZ-PASEK, E., KOZLOVICH, N., FELDMAN, N. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.235-237, p. 302-307, 1998.
- GUTINA, A., HARUVY, Y., GILATH, I., AXELROD, E., KOZLOVICH, N., FELDMAN, Y. Dielectric properties of fast sol-gel glasses. *Journal of Physical Chemistry B: Physical Organic Chemistry*, v.103, n.26, p.5454-5458, 1999.
- HAÏSSINSKY, M. Action des rayonnements ionisants sur les systèmes colloïdaux. In : *Actions chimiques et biologiques des radiations*. Paris: Masson, 1971. 215p. v.15, cap.5, p.185-202.
- HAYASHI, K. Radiation-induced polymerization by free ions. In: HAÏSSINSKY, M. (Ed.) *Actions chimiques et biologiques des radiations*. Paris: Masson, 1971. 215p. v.15, cap.4, p.145-183.

HELLER, J., HELLER, A. Loss of activity or gain in stability of oxidases upon their immobilization in hydrated silica: significance of electrostatic interactions of surface arginine residues at the entrances of the reaction channels. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, n.19, p.4586-4590, May 20, 1998.

HENCH, L.L., VASCONCELOS, W.L. Gel-silica science. *Annual Review of Materials Science*, v.20, p.269-298, 1990.

HENCH, L.L., WEST, J.K. (Eds.) *Chemical processing of advanced materials*. New York: J. Wiley, 1992. 1048 p.

HENCH, L.L., WEST, J.K. The sol-gel process. *Chemical Reviews*, v.90, n.1, p.33-72, Jan./Feb. 1990.

HENDRICKSON, J.B., CRAM, D.J., HAMMOND, G.S. *Organic Chemistry*. 3ed. New York: McGraw-Hill, 1970. 1279p.

HERZBERG, G. *Molecular spectra and molecular structure I*. Spectra of diatomic molecules. 2ed. Princeton: D. Van Nostrand, 1950. 658p.

HOLMES, R.R., The stereochemistry of nucleophilic substitution at tetracoordinated silicon. *Chemical Reviews*, v.90, p.17-31, 1990.

HOROWITZ, Y.S. *Thermoluminescence and thermoluminescent dosimetry*. Boca Raton: CRC Press 1984, v.1. 183 p.

HRUBESH, L.W. Aerogel applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.225, p.335-342, 1998.

HUHEEY, J., KEITER, E.A., KEITER, R.L. *Inorganic chemistry: principle of structure and reactivity*. 4.ed. New York: Harper Collins, 1993. 1052 p.

- HUNT, A.J., AYERS, M.J. Light scattering studies of UV-catalyzed gel and aerogel structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.225, p.325-329, 1998.
- HUO, Q., MARGOLESE, D.I., CIESLA, U., FENG, P., GIER, T.E., SIEGER, P., LEON, R., PETROFF, P.M., SCHÜTH, F., STUCKY, G.D. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, v.368, n.6469, p.317-321, Mar. 24, 1994.
- HÜSING, N., SCHUBERT, H. Aerogels-airy materials: chemistry, structure and properties. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.37, n.1/2, p.22-45, Feb. 2, 1998.
- ILER, R.K. *The chemistry of silica*. New York: J. Wiley, 1979.
- JACOB, J., CHIA, L.H.L., BOEY, F.Y.C. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials. *Journal of Materials Science*, v.30, p.5321-5327, 1995.
- JADA, S.S. Study of tetraethyl orthosilicate hydrolysis by in situ generation of water. *Journal of the American Ceramic Society*, v.70, n.11, p. C-298 - C-300, Nov. 1987.
- JOHSON, R.C., MERRIFIELD, R.E. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals. *Physical Review B*, v.1, n.2, Jan. 15, 1970.
- JOHSON, S.E., DEITERS, J.A., DAY, R.O., HOLMES, R.R. Novel hydrolysis pathways of dimethylsilyldifluorosilane via an anionic five-coordinated silicate and a hydrogen-bonded bisilicate. Model intermediates in the sol-gel process. *Journal of the American Chemical Society*, v.111, n.9, p.3250-3258, 1989.
- KATZ, A., DAVIS, M.E. Molecular imprinting of bulk, microporous silica. *Nature*, v.403, n.6767, p.286-289, Jan. 20, 2000.

- KAY, B.D., ASSINK, R.A. Sol-gel kinetics II. Chemical speciation modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.104, p.112-122, 1988.
- KHASKIN, I.G. Algumas aplicações do deutério e do oxigênio pesado na química do silício. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, v.85, n.1, p.129-132, 1952. (Original russo)
- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. *Introduction to ceramics*, New York: J. Wiley, 1976.
- KLEMPERER, W.G., MAINZ, V.V., RAMAMURTHI, S.D., ROSENBERG, F.S. Structural characterization of polysilicate intermediates formed during sol-gel polymerization. In: BRINKER, C.J., CLARK, D.E., ULRICH, D.R.(Eds.). *Better ceramics through chemistry III*. Pittsburg: Materials Research Society, 1988. p.15-24 (Materials Research Society symposium proceedings, 121).
- KORWIN, M., LYNCH, K., LACOURSE, W. Zero gravity sol-gel glass-metal composite production. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v.20, n.4, p.251-256, 1999.
- KUWABATA, S., TSUDA, R., YONEYAMA, H. Electrochemical conversion of carbon dioxide to methanol with the assistance of formate dehydrogenase and methanol dehydrogenase as biocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v.116, n.12, p. 5437-5443, June 15, 1994.
- LEVY, D., ESQUIVIAS, L. Sol-gel processing of optical and electrooptical materials. *Advanced Materials*, v.7, n.2, 1995.
- LIDE, D.R., FREDERIKSE, H.P.R. (Eds.). *CRC Handbook of chemistry and physics*. 77 ed. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- LIPPERT, J.L., MELPOLDER, S.B., KELTS, L.M. Raman spectroscopic determination of the pH dependence of intermediates in sol-gel silicates formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.104, p.139-147, 1988.

- LIU, D.M., CHEN, I.W. Encapsulation of protein molecules in transparent porous silica matrices via an aqueous colloidal sol-gel process, *Acta Materialia*, v.47, n.18, p.4535-4544, Dec.10, 1999.
- LIVAGE, J., HENRY, M., SANCHEZ, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, v.18, p.259-341, 1988.
- LOWELLS, S., SHIELDS, J.E. *Powder surface area and porosity*, 3.ed. London: Chapman & Hall, 1991. 250 p.
- MAJETICH, G., HICKS, R. The use of microwave heating to promote organic reactions. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v.30, n.1, p.27-45, 1995.
- MAKUUCHI, K. Trend and future of radiation processing of polymers. In: TAKASAKI WORKSHOP ON BILATERAL COOPERATIONS-RADIATION PROCESSING OF NATURAL POLYMERS, 1-2 Nov. 1999, Takasaki. *Proceedings...* Ibaraki-ken: Japan Atomic Energy Research Institute, 2000. 174p. p.3-12. (JARI-Conf-2000-003).
- MARCH, J. *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure*. 4.ed. New York: J. Wiley, 1992. 1495p.
- MARTIN, G.E., GAROFALINI, S.H. Sol-gel polymerization: analysis of molecular mechanisms and the effect of hydrogen. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.171, p.68-79, 1994.
- MATĚJKA, L., DUŠEK, K., PLEŠTIL, J., KRÍŽ, J., LEDNICKÝ, F. Formation and structure of the epoxy-silica hybrids, *Polymer*, v.40, p.171-181, 1998.
- MCKEEVER, S.W.S., MOSCOVITCH, M., TOWNSEND, P.D. *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses*. Ashford: Nuclear Technology Publishing, 1995. 204 p.

- MEHNERT, R. Electron beams in research and technology. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.105, p.348-358, 1995.
- MEIXNER, D.L., DYER, P.N. Influence of sol-gel synthesis parameters on the microstructure of particulate silica xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v.14, n.3, p.223-232, May, 1999.
- METAXAS, A.C., Applicators for industrial microwave processing. In: CLATK, D.E., TINGA, W.R., LAIA, JR, J.R. (Eds.) *Microwave: theory and applications in materials processing 2*. Westerville: American Ceramic Society, 1993. 596p. p.549-562. (Ceramic Transactions, 36).
- MEZZA, P., PHALIPPOU, J., SEMPERE, R. Sol-gel derived porous silica films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.243, n.1, p.75-79, 1999.
- MILLER, J.S., EPSTEIN, A.J. Organic and organometallic molecular magnetic materials-designer magnets. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.33, n.4, p.385-415, 1994.
- MILLER, R.D., MICHL, J. Polysilane high polymers. *Chemical Reviews*, v.87, n.6, p.1359-1410, Sept. / Oct., 1989.
- MINGOS, D.M.P., BAGHURST, D.R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. *Chemical Society Reviews*, v. 20, n.1, p.1-47, Mar. 1991.
- MURRAY, M., CHARLESWORTH, D., SWIRES, L., RIBY, P., COOK, J., CHOWDHRY, B.Z.; SNOWDEN, M.J. Microwave synthesis of the colloidal poly(N-isopropylacrylamide) microgel system. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, v.90, n.13, p.1999-2000, July 7, 1994.

- MUTHUKUMAR, M., OBER, C.K., THOMAS, E.L. Competing interactions and levels of ordering in self-organizing polymeric materials. *Science*, v.277, n.5330, p.1225-1232, Aug. 29, 1997.
- NEAS, E.D., COLLINS, M.J. Microwave heatings: theoretical concepts and equipment design. In: KINGSTON, H.M., JASSIE, L.B. (Eds.). *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*. Washington, DC: American Chemical Society, 1988. 263p. 2 p.7-3.
- OBERT, R., DAVE, B. Enzymatic conversion of carbon dioxide to methanol: enhanced methanol production in silica sol-gel matrices. *Journal of The American Chemical Society*, v.121, n.51, p.12192-12193, Dec.1999.
- OUTIFA, L., JULLIEN, H., MORÉ, C., DELMOTTE, M. Buildup and optimization of a homogeneous microwave curing process for epoxy-glass composites. *Industrial Engineering and Chemical Research*, v.34, n.2, p.688-698, Feb. 1995.
- PANEL ON SOL-GEL PROCESSING FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS, 6-10 May 1968, Vienna, Austria. *Proceedings...* Vienna: IAEA, 1968. 179p.
- PEREIRA, J.C.G., CATLOW, C.R.A., PRICE, G.D. Silica condensation reaction: an *ab initio* study. *Chemical Communications*, n.13, July 7, 1998.
- PRICE, P.M., CLARK, J.H., MCQUARRIE, D.J. Modified silicas for clean technology. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, pt 2, p.101-110, 2000.
- RAGSDALE, S.R., GRANT, K.M., WHITE, H.S. Electrochemically generated magnetic forces. Enhanced transport of a paramagnetic redox species in large, nonuniform magnetic fields. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, p.13461-13468, 1998.

- RAMAMURTHI, S.D. *Molecular growth pathways in silica sol-gel polymerization*. Urbana: 1989. 141p. Tese (PhD in Chemistry) University of Illinois at Urbana-Champaign, 1989.
- RAMAMURTHY, V., TURRO, N.J. Photochemistry introduction. *Chemical Reviews*, v.93, n.1, p.1-2, Jan./Feb., 1993.
- RANER, K.D., STRAUSS, C.R. Influence of microwaves on the rate of esterification of 2,4,6-trimethylbenzoic acid with 2-propanol. *The Journal of Organic Chemistry*, v.57, n.23, p.6231-6234, Nov. 6, 1992.
- RANER, K.D., STRAUSS, C.R., VYSKOC, F., MOKBEL, L. A comparison of reaction kinetics observed under microwave irradiation and conventional heating. *Journal of Organic Chemistry*, v.58, p.950-953, 1993.
- RAO, K.J., VAIDHYANATHAN, B., GANGULI, M., RAMAKRISHNAN, P.A. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemical Materials*, v.11, p.882-895, 1999.
- ROSIACK, J.M., ULANSKI, P., PAJEWSKI, L.A., YOSHII, F., MAKUUCHI, K. Radiation formation of hydrogels for biomedical purposes. Some remarks and comments. *Radiation Physics and Chemistry*, v.46, n.2, p.161-168, 1995a.
- ROSIACK, J.M. Hydrogel biomaterials obtained by means of radiation technique. In: *MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS*, 4, Aug. 18-22, 1997, Poços de Caldas. Trabalho editado isoladamente.
- ROSIACK, J.M., ULANSKI, P., RZEZNICKI, A. Hydrogels for biomedical purposes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. v.105, p.335-339, 1995b.
- ROTH, H.D. The beginnings of organic photochemistry. *Angewandte Chemie International Edition in English*, v.28, n.9, p.1193-1207, Sept. 1989.

- ROY, R. Ceramics by the solution-sol-gel route. *Science*, v.238, p.1664-1669, Dec. 18, 1987.
- ROY, R., KOMARNENI, S., YANG, L.J. Controlled microwaves heating and melting of gels. *Journal of the American Ceramic Society*, v.68, n.7, p.392-395, July 1985.
- SANCHEZ, C., RIBOT, F. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, v.18, n.10, p.1007-1047, Oct. 10, 1994.
- SCHMIDT, M., SCHWERTFEEGER, F. Applications for silica aerogel products. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.225, p.364-368, 1998.
- SHEN, C., KOSTIĆ, N.M. Kinetics of photoinduced electron-transfer reactions within sol-gel silica glass doped with zinc cytochrome c. Study of electrostatic effects in confined liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v.119, n.6, p.1304-1312, Feb.12, 1997.
- SLAMA-SCHWOK, A., AVNIR, D., OTTELEN, M. Photoinduced electron transfer mediated by a shuttling charge carrier between ruthenium and iridium trisbipyridyl complexes trapped in sol-gel glasses. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, n.10, p.3984-3985, May 8, 1991.
- SOMMER, L.H., FRYE, C.L. Stereochemistry of chloride ion displacement from silicon. Hydrolysis and methanolysis of an optically active organochlorosilane. *Journal of the American Chemical Society*, v.82, n.15, p.4118-4119, Aug. 19, 1960b.
- SOMMER, L.H., FRYE, C.L. Stereochemistry of substitution at silicon. Reactions of the silicon-oxygen bond with inversion and retention of configuration. *Journal of the American Chemical Society*, v.82, n.14, p.3796, Aug. 5, 1960a.

SOMMER, L.H., FRYE, C.L., MUSOLF, M.C., PARKER, G.A., RODEWALD, P.G., MICHAEL, K.W., OKAYA, Y., PEPINSKY, R. Stereochemistry of substitution to asymmetric silicon. *Journal of the American Chemical Society*, v.83, n.9, p.2210-2212, May 5, 1961.

SOMMER, L.H., FRYE, C.L., PARKER, G.A. Stereochemistry of asymmetric silicon. II. Alkoxy and siloxy leaving groups. *Journal of the American Chemical Society*, v.86, n.16, p.3276-3279, Aug. 20, 1964c.

SOMMER, L.H., FRYE, C.L., PARKER, G.A., MICHAEL, K.W. Stereochemistry of asymmetric silicon. I. Relative and absolute configurations of optically active α -naphthylphenylmethylsilanes. *Journal of the American Chemical Society*, v.86, n.16, p.3271-3276, Aug. 20, 1964a.

SOMMER, L.H., MICHAEL, K.W., KORTE, W.D. Stereochemistry of asymmetric silicon. VI. Synthesis, stereochemistry, and absolute configurations of new optically active monofunctional organosilicon systems. *Journal of the American Chemical Society*, v.89, n.4, p.868-875, Feb. 15, 1967c.

SOMMER, L.H., PARKER, G.A., FRYE, C.L. Stereochemistry of asymmetric silicon. III. Carboxylate and tosylate leaving groups. *Journal of the American Chemical Society*, v.86, n.16, p.3280-3282, Aug. 20, 1964b.

SOMMER, L.H., PARKER, G.A., LLOYD, N.C., FRYE, C.L., MICHAEL, K.W. Stereochemistry of asymmetric silicon. IV. The S_N2 -Si stereochemistry rule for good leaving group. *Journal of the American Chemical Society*, v.89, n.4, p.857-861, Feb. 15, 1967a.

SOMMER, L.H., KORTE, W.D., RODEWALD, P.G. Stereochemistry of asymmetric silicon. V. Coupling reactions with organometallic reagents and displacements of chloride and fluoride leaving groups. *Journal of the American Chemical Society*, v.89, n.4, p.862-868, Feb. 15, 1967b.

STANNETT, V. Grafting. *Radiation Physics and Chemistry*, v.18, n.1-2, p.215-222, 1981.

STARDUST. *Scientific American Presents*, v.10, n.1, p.14-15, Spring 1999.

STEINER, U.E., ULRICH, T. Magnetic effects in chemical kinetics and related phenomena. *Chemical Reviews*, v.89, n.1, p.51-147, Jan. / Feb. 1989.

STUPP, S.I., BRAUN, P.V. Molecular manipulation of microstructures: biomaterials, ceramics, and semiconductors. *Science*, v.277, n.5330, p.1242-1248, Aug. 29, 1997.

SUTTON, W.H. Microwave processing of ceramic materials. *Bulletin of the American Ceramic Society*, v.68, n.2, p.376-386, 1989.

TILL, U., BROCKLEHURST, B., HORE, P.J. The influence of very, small magnetic fields on radical recombination reactions in the limit of slow recombination: *Chemical Physics Letters*, v.298, p.7-14, 1998.

TILLOTSON, T.M., HRUBESH, L.W., SIMPSON, R.L., LEE, R.S., SWANSIGER, R.W., SIMPSON, L.R. Sol-gel processing of energetic materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.225, p.358-363, 1998.

TIMMEL, C.R., TILL, U., BROCKLEHURST, B., MCLAUCHLAN, K.A., HORE, P.J. Effects of weak magnetic fields on free radical recombination reactions. *Molecular Physics*, v.95, n.1, p.71-89, 1998.

TREFONAS III, P., WEST, R., MILLER, R.D., Polysilane high polymers: mechanism of photodegradation. *Journal of the American Chemical Society*, v.107, n.9, p.2737-2742, May 1, 1985.

- TURRO, N.J., RAMAMURTY, V., CHERRY, W., FARNETH, W. The effect of wavelength on organic photoreactions in solution: reactions from upper excited states. *Chemical Reviews*, v.78, n.2, p.125-145, Apr 1978.
- TURRO, N.J., WEED, G.D. Micellar systems as "supercages" for reactions of geminate radical pairs: magnetic effects. *Journal of the American Chemical Society*, v.105, n.7, p.1861-1868, Apr. 1968.
- VANSANT, E.F., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, K.C. *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Amsterdam: Elsevier, 1995. 556 p.
- VELBECK, K.J., ZHANG, L., GREEN, R., TOMLINS, P. Performance and test results of Harshaw pelletised LiF:Mg,Ti TLD material. *Radiation Protection Dosimetry*, v.84, nos.1-4, p.243-246, 1999.
- WADA, H., FUKUZAWA, A., OHTSUKA, H., OHARA, T., ABE, H., KIYOSHI, T. Research programs on material processing in high magnetic fields at Tsukuba magnetic laboratory. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v.20, n.4, p.179-190, 1999.
- WALSH, R. Thermochemistry. In: PATAI, S., RAPPOPORT, Z. (Eds.). *The chemistry of organic silicon compounds*. New York: J. Wiley, 1989. 892p.
- WANG, J., PAMIDI, P.V.A., ZANETTE, D.R. Self-assembled silica gel networks. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, n.23, p.5852-5853, June 17, 1998.
- WEGNER, G. Functional polymers. *Acta Materialia*, v.48, n.1, p.253-262, Jan. 2000.
- WEST, R., MAXKA, J. Polysilane high polymers: an overview. In: ZELDIN, M., WYNNE, K.J., ALLCOCK, H.R. (Eds.). *Inorganic and organometallic polymers*. Washington, DC, : ACS, 1988. 546p. cap.2, p.6-20. (ACS Symposium series, 360).

- WHITCOMBE, M.J., RODRIGUEZ, M.E., VILLAR, P., VULFSON, E.N. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting: synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. *Journal of the American Chemical Society*, v.117, p.7105-7111, 1995.
- WHITESIDES, G.M., MATHIAS, J.P., SETO, C.T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for synthesis of nanostructures. *Science*, v.254, n.5036, p.1312-1319, Nov. 29, 1991.
- WHITTAKER, A.G., MINGOS, D.M.P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n.18, p.2751-2752, Sept. 21, 1992.
- WHITTAKER, A.G., MINGOS, D.M.P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n.12, p.2073-2078, June 21, 1995.
- WHITTAKER, A.G., MINGOS, D.M.P. Microwave-assisted solid-state reactions involving metal powders and gases. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n.16, p.2541-2543, Aug. 21, 1993.
- WHITTAKER, A.G., MINGOS, D.M.P. The application of microwave heating to chemical syntheses. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, v. 29, n.4, p.195-219, 1994.
- WILLIAMS, A.K., HUPP, J.T. Sol-gel encapsulated alcohol dehydrogenase as a versatile environmentally stabilized sensor for alcohols and aldehydes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n.18, p.4366-4371, May 13, 1998.
- WOIGNIER, T., REYNES, J., PHALIPPOU, J., DUSSOSOY, J.L., JACQUET-FRANCILLON, N. Sintered silica aerogel: a host matrix for long life nuclear wastes. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.225, p.353-357, 1998.

- WOOD, T.E., DISLICH, H. An abbreviated history of sol-gel technology. In: POPE, E.J.A., SAKKA, S., KLEIN, L.C. (Eds.). *Sol-gel science and technology*. Westerville, American Ceramic Society, 1995. P.3-23 (Ceramic Transactions, v.55).
- WOODS, R.J., PIKAEV, A.K. *Applied radiation chemistry: radiation processing*. New York: J. Wiley, 1994. 535p.
- YANG, H., COOMBS, N., OZIN, G.A. Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. *Nature*, v.386, n.6626, p.692-695, Apr. 17, 1997.
- YANG, H., COOMBS, N., SOKOLOV, I., OZIN, G.A. Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface. *Nature*; v.381, n.6583, p.589-592, June 13, 1996b.
- YANG, H., KUPERMAN, A., COOMBS, N., MAMICHE-AFARA, OZIN, G.A. Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica. *Nature*, v.379, n.6567, p.703-705, Feb. 22, 1996a.
- YANG, P., DENG, T., ZHAO, D., FENG, P., PINE, D., CHMELKA, B.F., WHITESIDES, G.M., STUCKY, G.D. Hierarchically ordered oxides, *Science*, v.282, n.5397, p.2244-2246, Dec.18, 1998.
- ZARZYCKI, J. Sonogels. *Heterogeneous Chemistry Reviews*, v.1, p.243-253, 1994.
- ZHONG, J.P., FATHI, Z., LaTORRE, G.P., FOLZ, D.C., CLARK, D.E. Microwave condensation and densification of porous silica gel. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, v.15, n.5, Sept. - Oct., p.1003-1010, 1994.