SHIVA DO VALLE CAMARGO

CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DOSÍMETROS
LUMINESCENTES DE CERÂMICAS DE BaTiO_3
NANOESTRUTURADAS

São Paulo

2013

SHIVA DO VALLE CAMARGO

CONFECÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DOSÍMETROS
LUMINESCENTES DE CERÂMICAS DE BaTiO_3
NANOESTRUTURADAS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

São Paulo
2013

SHIVA DO VALLE CAMARGO

CONFEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE DOSÍMETROS
LUMINESCENTES DE CERÂMICAS DE BaTiO_3
NANOESTRUTURADAS

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Elétrica

Orientadora:
Prof^a. Dra. Sonia Hatsue Tatumi

São Paulo
2013

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de outubro de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Camargo, Shiva do Valle

Confecção e caracterização de dosímetros luminescentes de cerâmicas de BaTiO₃ nanoestruturadas / S.V. Camargo. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

96 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

**1.Dosimetria 2.Termoluminescência 3.Titanato de bário
4.Sol-gel I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo que tem feito em minha vida, pois sem Ele não sou nada.

Agradeço a toda minha família principalmente aos meus pais, pois nunca deixaram faltar nada dentro de casa e sempre me direcionaram "ao bom caminho".

À minha orientadora Prof^a. Dra. Sonia Hatsue Tatumi pela oportunidade de participar do seu grupo de pesquisa, por sua paciência, ensinamentos, liberdade para trabalhar, respeito, amizade e complacência.

A todos os amigos do Laboratório da FATEC-SP e aos integrantes do Laboratório de Análises Radiométricas (LAR-UNIFESP) grupo de pesquisa no qual faço parte.

Ao Dr. Adir Moreira do (LSI - POLI ELÉTRICA) pelas imagens de MEV.

Ao Prof^o Dr. Eduardo Ferreira (Universidade Federal do ABC) pelas imagens de DRX.

À chefia do departamento da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP) Campus Baixada Santista, por permitir que eu utilize com liberdade os seus laboratórios.

À Comissão Coordenadora de Pós-Graduação da Engenharia Elétrica (CCP), que tem me auxiliado no decorrer do curso.

Agradeço sinceramente a você leitor por dedicar seu valioso tempo lendo este projeto. Muito obrigado.

"E Jesus disse-lhe: Vendei o que tendes, e dai esmolas. Fazei para vós bolsas que não se envelheçam; tesouro nos céus que nunca acaba, aonde não chega ladrão e a traça não róí".

Lucas capítulo 12, verso 33,
Bíblia Sagrada.

RESUMO

Conforme pesquisas realizadas na literatura, o estudo do Titanato de Bário (BTO) na dosimetria é inédito, este material foi escolhido porque exibe propriedades luminescentes, demonstradas em experimentos de medidas de espectros de emissão.

Para a confecção do BTO fez-se o uso da técnica química Sol-Gel, foi produzido amostras de BTO Puro, BTO dopado e co-dopado com diversas terras-raras. Todas as amostras produzidas sofreram calcinações com temperaturas definidas em 800, 1000 e 1200 °C. As dopagens foram realizadas com os seguintes elementos terras-raras: Nd, Tb, Eu, Yb, Er, Pr, e as amostras co-dopadas foram com Tb/Eu e Yb/Er; no total foram confeccionadas trinta e uma amostras.

No estudo de redução de massa foi constatada uma redução de metade das massas das amostras durante o processo de calcinação.

Nas análises de Termoluminescência (TL) pelo menos uns dos tipos de calcinações apresentaram picos TL, com exceção das amostras co-dopadas com Tb/Eu. As amostras dopadas com Eu e Tb se destacaram nas análises das respostas termoluminescentes. A amostra com Tb e calcinada a 1200 °C forneceu pico TL entre 90 a 200 °C, e a dopada com Eu (1mol%) e calcinado a 1000 °C apresentou picos TL em 110 °C e 370 °C. A mínima dose detectável para o pico de 110 °C foi de 119 mGy e para o pico de 370 °C foi de 143 mGy.

As análises de MEV mostraram que as micrografias das amostras de BTO dopado tanto com Tb, quanto com Eu apresentaram superfícies porosas, diferentemente das Puras, que apresentaram superfície mais lisa. As análises de DRX indicaram uma fase tetragonal para as amostras Pura e dopadas com Eu (1 mol%), ambas calcinadas a 1000 °C.

Palavras-chaves: Dosimetria. Titanato de Bário. Sol-Gel. Termoluminescência.

ABSTRACT

According to the literature, the study of Barium Titanate (BTO) for dosimetry is unpublished yet, this material was chosen because it exhibits luminescent properties, demonstrated in emission spectra experiments.

To make the BTO samples the chemical sol-gel technique was used. Samples of BTO Pure, doped and co-doped with different rare earths were made. All produced samples were calcinated with temperatures at 800, 1000 and 1200 °C. The doping was performed with the following rare earths: Nd, Tb, Eu, Yb, Er, Pr, and some samples were co-doped with Tb / Eu and Yb / Er; in total were made thirty-one samples.

In the study of weight reduction, a reduction, by half of the mass of raw material, was observed during the calcination process.

In the TL analysis, at least one of the types (temperature) of calcinations provides TL peaks formation, except for the samples co-doped with Tb / Eu. The BTO: Eu and Tb provided the best TL response. The BTO: Tb and calcined at 1200 °C showed TL peak at 90 to 200 °C and the one doped with Eu (1mol%) and calcined at 1000 °C supplied peaks at 110 °C and 370 °C. The minimum detectable dose to the TL peak at 110 °C was 119 mGy and for TL peak at 370 °C was 143 mGy.

SEM analyzes showed that the micrographs of BTO samples doped with both Tb and Eu supplied porous surfaces, unlike the pure sample, that showed smoother surface. XRD analyzes indicated a tetragonal phase to pure sample and the one doped with Eu (1 mol%), both calcined at 1000 °C.

Keywords: Dosimetry. Barium Titanate. Sol-Gel. Thermoluminescence

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1-1 - TRANSIÇÃO SOL-GEL. (A) FORMAÇÃO DE GEL PARTICULADO, (B) FORMAÇÃO DE GEL POLIMÉRICO (JACINTO, 2004).	23
FIGURA 1-2 - REAÇÕES QUÍMICAS DURANTE A SÍNTESE SOL-GEL (SILVA 2009).	24
FIGURA 1-3 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE EXCITAÇÃO E ESTIMULAÇÃO TL. ADAPTADO DE (MCKEEVER E CHEN, 1997).	26
FIGURA 1-4 - TRÊS PICOS TERMOLUMINESCENTES DEVIDO A TRÊS TIPOS DE ARMADILHAS DO MATERIAL. ADAPTADO (HOROWITZ, 1984).	27
FIGURA 1-5 - ESTRUTURA CRISTALINA DO BÁRIO (Ba), TITÂNIO (Ti) E OXIGÊNIO (O ₂), NA TEMPERATURA DE 20°C. ADAPTADA (CETEC, FINEP S.D.).	35
FIGURA 1-6 - ESTRUTURA CÚBICA DA PEROVSKITA BaTiO ₃ . ADAPTADA (LEONEL 2010).	36
FIGURA 1-7 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS NÍVEIS DE ENERGIA DO ÍON Eu ³⁺ (MORAIS, 2012).	38
FIGURA 2-1 - FLUXOGRAMA DOS MÉTODOS UTILIZADOS PARA CONFECCIONAR E CARACTERIZAR AS AMOSTRAS.	40
FIGURA 2-2 - (A) MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV); (B) AMOSTRAS POSICIONADAS COM FITA DE CARBONO. IMAGEM ADAPTADA NANOSEM 400 FEI COMPANY (EPUSP).	42
FIGURA 2-3 - DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X USADO NAS ANÁLISES. ADAPTADO DO CATÁLOGO COMERCIAL DA BRUKE AXS.	43
FIGURA 2-4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X ENTRE PLANOS DOS ÁTOMOS (CALLISTER, 2002). .	44
FIGURA 2-5 - LEITORA RISOE TL/OSL READER DA-20 (UNIFESP-SANTOS). (A) HARDWARE DO EQUIPAMENTO; (B) CONTROLE ELETRÔNICO; (C) FOTOMULTIPLICADORA; (D) FONTE B ; (E) PORTA AMOSTRAS. ADAPTADO DO MANUAL DE OPERAÇÕES RISOE. .	44
FIGURA 2-6 - MODELO DE OPERAÇÃO UTILIZADO PELA RISOE. ADAPTADO DO MANUAL DE OPERAÇÕES RISOE TL/OSL DA20.	45
FIGURA 2-7 - (A) DISCOS ONDE AS AMOSTRAS EM PÓ SÃO ESPALHADAS; (B) CARROSSEL DE AMOSTRAS RISOE.	45
FIGURA 2-8 - FILTROS COM DIFERENTES COMPRIMENTOS DE ONDA UTILIZADOS PARA MEDIDAS TL.	46
FIGURA 2-9 - (A) APRESENTA A TRANSMITÂNCIA DO FILTRO U340, (B) A TRANSMITÂNCIA DO ACOPLAMENTO DOS FILTROS BG39 E KOPP E (C) A TRANSMITÂNCIA DO FILTRO BG39.	47

FIGURA 3-1 - AMOSTRAS PURAS CALCINADAS (A) 800 °C, (B) 1000 °C, (C) 1200 °C. IMAGENS OBTIDAS NA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC.....	55
FIGURA 3-2 - AMOSTRA DE BTO DOPADA COM EURÓPIO, CALCINADA A 1000 °C E CONCENTRAÇÃO DE 1MOL%. IMAGENS OBTIDAS NA UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC.	56
FIGURA 3-3 - AMOSTRAS PURAS CALCINADAS A 1000°C. (A) ESCALAS DE 1µM, (B) ESCALA 5µM, (C) ESCALA10µM, (D) ESCALA 100µM.....	58
FIGURA 3-4 - AMOSTRAS DOPADAS COM TÉRBIO (Tb), CALCINADAS À 800°C. (A) ESCALAS DE 1µM, (B) ESCALA 5µM, (C) ESCALA10µM, (D) ESCALA 100µM.	59
FIGURA 3-5 - AMOSTRAS DOPADAS COM TÉRBIO (Tb), CALCINADAS À 1200°C. (A) ESCALAS DE 1µM, (B) ESCALA 5µM, (C) ESCALA10µM, (D) ESCALA 100µM.	60
FIGURA 3-6 - AMOSTRAS DOPADAS COM EURÓPIO (Eu), CALCINADAS À 1000°C. (A) ESCALAS DE 1µM, (B) ESCALA 5µM, (C) ESCALA10µM, (D) ESCALA 100µM.	61
FIGURA 3-7 - AMOSTRAS DOPADAS COM EURÓPIO (Eu), CALCINADAS À 1200°C. (A) ESCALAS DE 1µM, (B) ESCALA 5µM, (C) ESCALA10µM, (D) ESCALA 100µM.	62
FIGURA 3-8 - EVOLUÇÃO DAS AMOSTRAS PURAS CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA REGIÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE 325-625NM.	63
FIGURA 3-9 - AMOSTRAS CALCINADAS A 800 °C, COM CONCENTRAÇÃO 1MOL% DE DOPANTE, FILTRO NA FAIXA DE 325-625NM.	64
FIGURA 3-10 - AMOSTRAS CALCINADAS À 800 °C, COM CONCENTRAÇÃO 1MOL% DE DOPANTE, FILTRO NA FAIXA DE 325-625NM COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.	64
FIGURA 3-11 - AMOSTRAS CALCINADAS À 1000 °C, COM CONCENTRAÇÃO 1MOL% DE DOPANTE, FILTRO NA FAIXA DE 325-625NM.	65
FIGURA 3-12 - AMOSTRAS CALCINADAS A 1000 °C, COM CONCENTRAÇÃO 1MOL% DE DOPANTE, FILTRO NA FAIXA DE 325-625NM COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.	66
FIGURA 3-13 - AMOSTRAS CALCINADAS A 1200 °C, COM CONCENTRAÇÃO 1MOL% DE DOPANTE, FILTRO NA FAIXA DE 325-625NM.	67
FIGURA 3-14 - AMOSTRAS CALCINADAS A 1200 °C, COM CONCENTRAÇÃO 1MOL% DE DOPANTE, FILTRO NA FAIXA DE 325-625NM COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.	67
FIGURA 3-15 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM EURÓPIO (Eu) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM.	68

FIGURA 3-16 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM EURÓPIO (Eu) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM, COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.....	69
FIGURA 3-17 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM TÉRBIO (Tb) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM.	69
FIGURA 3-18 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM TÉRBIO (Tb) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM, COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.....	70
FIGURA 3-19 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM YTÉBIO (Yb) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM.	71
FIGURA 3-20 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM YTÉBIO (Yb) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM, COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.....	71
FIGURA 3-21 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM ÉRBIO (Er) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM.	72
FIGURA 3-22 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM ÉRBIO (Er) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM, COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.....	72
FIGURA 3-23 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM NEODÍMIO (Nd) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM.	73
FIGURA 3-24 - EVOLUÇÃO DAS INTENSIDADES LUMINESCENTES DAS AMOSTRAS DOPADAS COM NEODÍMIO (Nd) CALCINADAS A 800, 1000, 1200 °C, DETECTADA NA FAIXA DE COMPRIMENTO DE 325-625NM, COM PICOS TL DE ALTAS TEMPERATURAS.....	73
FIGURA 3-25 - DIFERENTES AMOSTRAS DOPADAS, COM IGUAIS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÕES (800 °C).	74
FIGURA 3-26 - TL DE ALTAS TEMPERATURAS, COM DIFERENTES AMOSTRAS DOPADAS, E IGUAIS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÕES (800 °C).	75
FIGURA 3-27 - DIFERENTES AMOSTRAS DOPADAS, COM IGUAIS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÕES (1000 °C).	75

FIGURA 3-28 - TL DE ALTAS TEMPERATURAS, COM DIFERENTES AMOSTRAS DOPADAS, E IGUAIS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÕES (1000 °C).	76
FIGURA 3-29 - AMOSTRAS DE BTO COM DIFERENTES DOPANTES E, MESMA TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (1200 °C).....	77
FIGURA 3-30 - TL DE ALTAS TEMPERATURAS, COM DIFERENTES AMOSTRAS DOPADAS, E IGUAIS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÕES (1200 °C).	77
FIGURA 3-31 – (A, C, E, G, I, K, M, O, Q) – TL DE BAIXA TEMPERATURA. (B, D, F, H, J, L, N, P, R) – TL DE ALTA TEMPERATURA. COMPARAÇÕES ENTRE DIVERSAS POSSIBILIDADES DE CALCINAÇÕES CONFRONTADAS ENTRE EURÓPIO (Eu) E TÉRBIO (Tb).....	82
FIGURA 3-32 - APRESENTA O USO DE DIFERENTES FILTROS [(BG39), (U340), E (BG39 E KOPP)] EM UMA MESMA CALCINAÇÃO DE AMOSTRA DE Eu. (A) CALCINAÇÃO 800°C, (B) CALCINAÇÃO 1000 °C, (C) CALCINAÇÃO 1200°C.	84
FIGURA 3-33 - APRESENTA O USO DE DIFERENTES FILTROS [(BG39), (U340), E (BG39 E KOPP)] EM UMA MESMA CALCINAÇÃO DE AMOSTRA DE Tb. (A) CALCINAÇÃO 800°C, (B) CALCINAÇÃO 1000 °C, (C) CALCINAÇÃO 1200°C.	85
FIGURA 3-34 - AMOSTRA DE BTO DOPADAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE EURÓPIO E UMA PURA, CALCINADAS A 1000 °C, COM DOSE DE 2 GY UTILIZANDO A TÉCNICA TL-VISÍVEL COM FILTRO BG39.	86
FIGURA 3-35ANÁLISE DOS PICOS DE 110 °C E 370 °C CONFORME O AUMENTO DA CONCENTRAÇÃO DO DOPANTE EURÓPIO COM AMOSTRAS CALCINADAS A 1000 °C E COM DOSE DE 2 GY.....	87
FIGURA 3-36 - CALIBRAÇÃO DO PICO TL DE 110 °C DA AMOSTRA DE BTO DOPADA COM EURÓPIO, COM CONCENTRAÇÃO DE 1MOL% E CALCINAÇÃO DE 1000 °C.....	88
FIGURA 3-37 - CALIBRAÇÃO DO PICO TL DE 370 °C DA AMOSTRA DE BTO DOPADA COM EURÓPIO, COM CONCENTRAÇÃO DE 1MOL% E CALCINAÇÃO DE 1000 °C.....	89

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1 MEV, INTERAÇÃO ELÉTRONS COM AMOSTRAS. ADAPTADO DE (GOLSTEIN, 1992).....	41
TABELA 2-2 - IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS PURAS, DOPADAS E CO-DOPADAS UTILIZADAS NO PROJETO.	48
TABELA 2-3 - AMOSTRAS E PARÂMETROS ESTABELECIDOS.	49
TABELA 2-4 - PARÂMETROS ESTABELECIDOS PARA AMOSTRAS DE BTO DOPADAS COM EU E CALCINADAS A 1000 °C, COM VARIADAS CONCENTRAÇÕES DE EU.	50
TABELA 3-1 - RELACIONA A TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO COM A REDUÇÃO DE MASSA. ...	51
TABELA 3-2 - MÉDIA E A MÉDIA GERAL DAS REDUÇÕES DE MASSAS QUE HÁ DEPOIS DO TÉRMINO DA CALCINAÇÃO.....	53
TABELA 3-3 -RELACIONA A REDUÇÃO DE MASSA DAS AMOSTRAS COM AS VÁRIAS DOPAGEM DAS AMOSTRAS.	53
TABELA 3-4 - ARRANJO DE FILTROS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DE LUMINESCÊNCIA, INDICANDO O NOME DO FILTRO UTILIZADO EM CADA ANÁLISE E O SEU COMPRIMENTO DE ONDA.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de Condução
BP	Banda Proibida
BTO	Titanato de Bário
BV	Banda de Valência
DRX	Difração de Raios-X
DTL	Dosímetro Termoluminescente
Er	Érbio
Eu	Európio
LOE	Luminescência Opticamente Estimulada
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Nd	Neodímio
Pr	Praseodímio
Tb	Térbio
TL	Termoluminescência.
TL-UV	Termoluminescência detectada no ultravioleta limitada 259 a 390nm.
TL-Visível	Termoluminescência detectada no visível limitada 325 a 625nm.
UV	Ultravioleta.
Yb	Ytérbio

LISTA DE SÍMBOLOS

C	Colomb, unidade de medida de carga elétrica.
D	Sigla de dose absorvida
E_f	Nível de Fermi
E_g	Energia de gap da banda proibida
Gy	Unidade de Oficial de dose absorvida
H	Sigla de Dose Equivalente
hν	Relação de Plank
J	Joule, unidade de medida de trabalho realizado
k	Constante de Botzmann
Kg	Kilograma, unidade de medida de massa correspondente a 1000 gramas.
R	Rontgen, unidade de energia absorvida no ar
Sv	Siervet, unidade de dose equivalente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE	18
1.1.1	Radiação	18
1.1.2	Medidas e Detectores	21
1.1.3	Técnica Sol-Gel	22
1.1.4	Termoluminescência	25
1.1.5	Dosímetros Termoluminescentes	32
1.1.6	Titanato de Bário - BTO	34
1.1.7	Terras-Raras	36
1.2	OBJETIVO	39
2	MATERIAIS E MÉTODOS	40
2.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	41
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	42
2.3	ANÁLISES TERMOLUMINESCENTES DAS AMOSTRAS	44
2.4	CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
3.1	PROCESSO DE CALCINAÇÃO	51
3.2	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS - X	54
3.3	ANÁLISE NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA	57
3.4	ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE	62
3.4.1	Análise termoluminescente de todas as amostras calcinadas a 800 °C, 1000 °C, 1200 °C	63
3.4.2	Estudo da evolução das intensidades luminescentes das amostras, conforme aumento das temperaturas das calcinações	68
3.4.3	Análise conjunta das diferentes amostras dopadas com picos luminescentes intensos	74

3.4.4	Comparação entre amostras com diferentes tipos de dopagem e calcinações.	78
3.4.5	Análise das amostras utilizando diferentes filtros.	83
3.4.6	Diferentes Amostras com Concentrações Variadas de Eu Calcinadas a 1000 °C.....	86
3.4.7	Variação da Intensidade TL com a Dose.....	88
4	CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

O Dosímetro tem por função detectar radiações ionizantes, sendo elas provenientes do núcleo, ou camadas mais internas da eletrosfera do átomo, ele pode ser utilizado em diversos ambientes em que haja algum tipo de manipulação, ou uso de material radioativo e, equipamentos emissores de radiação (fonte de raios-x, aceleradores de partículas, etc...).

As radiações ionizantes podem ser perigosas quando não usadas corretamente, e muitas vezes mortais para os seres vivos, pois são “armas invisíveis”. Ou seja, quando uma pessoa exposta às radiações ionizantes, ela não conseguirá vê-la, ouvi-la, ou senti-la, pois não tem cor, cheiro e nem forma, porém quando a radiação penetra no organismo celular sua energia pode afetar estruturas moleculares da célula, prejudicando seu funcionamento e podendo causar efeitos Estocásticos, Somáticos, Não Estocásticos e Deletérios das Radiações. Contudo se bem controladas em seu uso, elas podem auxiliar nos tratamentos contra tumores malignos na radioterapia, na medicina nuclear, exames de radiodiagnósticos etc...

As consequências que uma exposição às radiações provocam; o conceito de radiação ionizante e Dosimetria, serão mais bem abordado nos tópicos seguinte.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ESTADO DA ARTE

1.1.1 Radiação

A radiação nuclear ocorre quando há um processo de estabilização do núcleo do átomo, podendo ocasionar a emissão de ondas eletromagnéticas ou partículas. A energia envolvida no processo de estabilização é muito alta, assim quando há emissão, a intensidade de energia desprendida contém um nível muito elevado, chegando a desestruturar cadeias moleculares das matérias (KNOLL, 2000).

Existem diversos tipos de emissões provenientes do núcleo atômico e camadas mais profundas da eletrosfera atômica, como a radiação X, gama (γ), emissão de partículas alfa (α) e beta (β). Essas radiações quando incididas em um organismo podem causar ionização. Contudo, a interação com capacidade de

desestruturar o núcleo do átomo são os nêutrons, que desestabilizam o núcleo ao ponto de torná-lo radioativo, ou seja, deixando-o num estado excitado, para alcançar o estado fundamental ele emite fótons de alta energia.

Os raios-X não possuem massa nem carga, mas possui um poder de penetração que pode ser contido por barras de chumbo, ele pode ser proveniente do freamento de elétrons (raios-X artificial) ou originado na eletrosfera (raios-X característico). Os raios-X contêm uma alta frequência ($\sim 10^{17}$ a 10^{20} Hz) e apresenta um pequeno comprimento de onda ($\sim 10^{-8}$ a 10^{-10} m).

A radiação gama apresenta comportamento igual ao do raios-X quando se trata de não possuir massa e nem carga. Porém, difere do raios-X quando se trata de sua origem e espectro. Pois os raios gamas são originados no núcleo do átomo, e por isso são raios extremamente nocivos para o organismo celular, esse grau de periculosidade é devido à sua energia alta, seu pequeno comprimento de onda ($\sim 10^{-10}$ a 10^{-16} m) e alta frequência ($\sim 10^{20}$ a 10^{24} Hz) que superam os do raios-X. Uma forma de conter os raios gamas é utilizar uma barreira com cerca de 30 cm de concreto.

A partícula alfa é o núcleo do He, portanto, ao contrário dos raios gama e X contêm massa e carga. Possuindo carga elevada ($2+$) e sendo pesada, isso faz com que o seu grau de penetração em um tecido celular externo não apresente grande poder, quando comparado com as dos raios X, gama e beta. Assim a partícula alfa é a menos nociva dentre as radiações, porém contém um alto grau de ionização e pouca penetração.

A partícula beta possui a mesma carga e massa do elétron, entra em conformidade com a partícula alfa, pois ela também apresenta carga e massa. Entretanto, a partícula beta contém uma menor massa e é mais leve que a partícula alfa. Desta forma, o poder de penetração da partícula beta se amplia em relação à alfa, geralmente é de alguns milímetros, por isso o poder de penetração não se capacita a alcançar camadas mais internas da pele.

A Teoria das Bandas de Energia explica a interação entre os átomos e moléculas, pois eles não estão isolados na natureza, e sim agrupados formando os gases, líquidos e sólidos. Com isso o comportamento energético da matéria sofre alterações devido a essas formações, principalmente nos sólidos.

O Físico Felix Block propiciou os primeiros passos para o estudo das Bandas de Energia, quando publicou um artigo em que afirmava que os elétrons em uma

rede metálica se deslocavam através de um potencial periódico e uni-dimensional, sendo essa energia maior que a dos movimentos dos elétrons no metal (BLOCK, 1928). Com isso, ficou inegável que a interação entre os átomos causam modificações nos níveis energéticos dos materiais e concomitantemente afetam o comportamento dos elétrons.

Assim foi definido o posicionamento dos elétrons nos materiais sólidos, denominando que os elétrons nas camadas mais próximas ao núcleo se situam na banda de valência (BV), onde as ligações são mais fortes. Os elétrons mais distantes do núcleo contendo ligações mais fracas, eles ficam na chamada banda de condução (BC), na qual são conhecidos como elétrons livres. Por fim a camada onde não é permitida a presença de energia foi chamada de Banda Proibida (BP).

O Físico Alan Harris Wilson, em 1931, apresentou uma forma compreensível de diferenciar isolantes e condutores, definindo-os como bandas de energia completamente cheia e parcialmente cheia. Para os semi-condutores as bandas são: ou quase vazias ou quase cheias, respeitando sempre a exclusão de Pauli (dois elétrons de mesmo número quântico não podem ficar juntos), e obedecendo à estatística de Fermi-Dirac (compreende o último nível de energia ocupado pela partícula) (BASSALO, 1992).

Seguindo a linha de pensamento de Wilson sobre materiais condutores, isolantes e semicondutores, o Físico Felix Block naquele mesmo ano, publicou outro artigo no qual mostrou que materiais semi-condutores dopados, apresentavam níveis de energia na banda proibida. Por fim o Físico Werner Karl Heisenberg, também em 1931, introduziu o conceito de lacuna, ou buraco, ou seja, quando o elétron na camada de valência consegue energia suficiente para se deslocar até a banda de condução, o espaço (buraco) deixado pelo elétron na banda de valência se torna uma lacuna. Porém, Heisenberg indicou está lacuna como se portasse carga positiva.

Ao longo da década de 1930 houve grandes avanços na formulação da Teoria de Bandas de Energias, e a grande aquisição foi compreender a influência que causa a introdução de uma impureza (dopagem) em um material puro. Podendo deixá-lo condutor ou isolante, bastando apenas adicionar elementos que com mais, ou menos elétrons na última camada eletrônica do átomo, podem propiciar mudanças nas características condutivas dos materiais. Este fato ocorre devido aos materiais possuírem defeitos, e com isso tornam possíveis que partículas carregadas

eletricamente sejam armadilhadas, podendo então se alocar na banda proibida (BASSALO, 1992).

1.1.2 Medidas e Detectores

A radiação quando incide em uma determinada matéria é capaz de depositar energia, adicionando ou removendo elétrons, criando íons, radicais ou elétrons livres na matéria; a esta radiação se dá o nome de radiação ionizante. Ou seja, radiações e partículas de alta energia com capacidade de penetrar na matéria e desarranjar o equilíbrio energético.

A mensuração da energia depositada por radiações ionizantes não pode ser aferida se não houver interação entre a radiação e a matéria (meio sensível). Assim, para uma melhor detecção da energia da radiação, o melhor material a ser utilizado é o que apresenta uma alta sensibilidade, pois com isso a detecção de baixas energias de radiações será detectada com melhor qualidade e precisão.

Porém, os detectores não apresentam um modelo geral, no qual seja capaz de suprir as necessidades requeridas em um determinado ambiente, ou seja, não consegue quantificar e distinguir a energia de todos os tipos de radiações ou ao menos as grandezas associadas à radiação. Assim, faz-se necessário uma diversidade de detectores, nos quais os métodos e procedimentos sejam capazes de delinear consideravelmente os tipos de radiações envolvidas no meio. Desta forma, à construção de um detector deve seguir alguns requisitos essenciais, tais como: reprodutibilidade, exatidão, estabilidade, precisão, sensibilidade e eficiência.

Para requisitar o uso de um detector mais adequado, devem-se analisar parâmetros como: condições do local que solicita seu uso, intervalo de tempo de interesse, tipo de radiação, distinção da informação desejada seja contagens, dose absorvida, distribuição de energia, e outros.

Logo, para obter um detector adequado nos quesitos apropriados, tudo irá depender do tipo de dosimetria que se pratica, ou seja: Dosimetria Ambiental, que prioriza a monitoração do impacto de doses no meio-ambiente por conta de operações de usinas nucleares ou fontes nucleares próximas à região; Dosimetria Clínica, onde o monitoramento é realizado em pacientes que são submetidos a terapias ou exames; Dosimetria Pessoal, que monitora pessoas que exercem

atividade constantemente ou periodicamente com radiações; Dosimetria de Altas Doses, cujo o monitoramento se realiza dentro de reatores nucleares.

Quando a radiação incide em materiais que se diferem em sua estrutura molecular, a resposta que esses materiais apresentaram foram diferentes uns dos outros. Assim foi necessário o aprimoramento sobre medição em dosimetria, com isso foi criado o conceito de dose absorvida, assim um Gray (Gy) no qual é a unidade oficial de dose absorvida corresponde à quantidade de energia depositada 1J por quilograma de massa do material absorvedor. Sendo a unidade oficial de exposição C/kg (Coulomb por quilograma), no qual pode ser definida como a quantidade de radiação-X ou gama que produz íons correspondentes a 1C (Coulomb) de carga elétrica em 1 kg de ar. Mas também, podemos encontrá-la expressa na unidade de J/kg (Joule por quilograma) ou R (Rontgen) onde 1R equivale a $8,8 \times 10^{-3}$ [J/kg], ou ainda 1R igual $2,58 \times 10^{-4}$ [C.kg⁻¹].

1.1.3 Técnica Sol-Gel

O Processo Sol-gel foi descoberto por volta do ano de 1800, contudo foi Ebelmen (1845) que apresentou o preparo de sílica gel, relatando a gelação e formação de um sólido transparente (EBELMEN, 1845).

O Sol-Gel começou a ser aplicado em âmbito industrial em 1939, desenvolvidos pela Schott Glass e Klistar que buscava a deposição de camadas delgadas de óxido em vidros. Entretanto foi na década dos anos 80, que o aprimoramento da técnica Sol-Gel adquiriu uma melhor modelagem (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

A utilização da Técnica Sol-Gel visa introduzir um núcleo policristalino em uma matriz, através de reações de polimerização, podendo combinar materiais orgânicos e inorgânicos (formação de sistemas híbridos), com isso possibilitando a criação de novas classes de materiais com propriedades distintas. O Sol-Gel além de proporcionar a formação de sistemas híbridos, seu método de preparo é eficiente e não requer uso de temperaturas elevadas. Para isso, passa por etapas como hidrólise, condensação, gelação e secagem (SAKKA, 2004).

O método Sol-gel consiste em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos, podendo ser utilizados para formação de pós-cerâmicos com

estruturas nanométricas; e também consegue atingir homogeneidade e pureza no mesmo nível que métodos de preparo que utilizam altas temperaturas, sem contar o breve tempo de processamento (TANGERINO, 2010).

O uso do termo Sol-Gel é muito utilizado para relatar a maneira de preparação de alguns materiais cerâmicos que são preparados pelo processo sol (RAHAMAN, 2003). O sol é um estágio do processo que proporciona uma dispersão estável de partículas coloidais (1 a 100nm) em um determinado fluido. Assim o gel nada mais é que o resultado da formação rígida dessas partículas coloidais (JACINTO, 2004).

Os géis (gel coloidal) consistem da agregação linear de partículas primárias, na qual há modificações nas condições físico-químicas da suspensão, Figura 1-1(a). Contudo, caso a formação do gel for originária de reações de polimerização, ou seja, a gelatinização acontecer pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares, este será denominado gel polimérico, Figura 1-1(b), (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995).

Figura 1-1 - Transição sol-gel. (a) formação de gel particulado, (b) formação de gel polimérico (JACINTO, 2004).

Para formação dos géis ocorre hidrólise e condensação. Sendo a hidrólise fundamental para transformação dos precursores no produto final, ou seja, os

óxidos; e a condensação necessária para polimerização dos precursores, originando os grupos hidroxila, e assim formando o sol e logo em seguida o gel. No entanto, a concentração dos reagentes, eletronegatividade dos metais envolvidos, pH, temperatura, catalisadores, possuem bastante influência nas propriedades dos óxidos e no processo de polimerização.

Na Figura 1-2 apresenta um exemplo das etapas de hidrólise e condensação aplicadas a uma solução de tetraalcóxissilanos em um solvente orgânico, e conseqüentemente a formação de partículas do grupos silanóis reativos, assim originando o sol via condensação, e no decorrer do processo a formação de um gel (BRINKER, et al., 1992)

Figura 1-2 - Reações químicas durante a síntese Sol-Gel (SILVA 2009).

Os alcóxidos metálicos como os metais de transição (Ti, Zr) são geralmente utilizados no processo Sol-Gel, eles constituem a classe dos compostos organometálicos, no qual possuem um ligante orgânico ligado a um metalóide ou metal, sendo a fórmula geral $\text{M}(\text{OR})_z$ com M sendo um metal de valência z, R um grupo alquila e O oxigênio (LIMA, 2011).

Nas equações (1), (2), e (3) são descritos as etapas envolvidas nesse método:

Primeiramente começa uma reação de hidrólise em que os grupos alcóxidos (OR) são trocados por grupos hidroxilas (OH);

Logo em seguida há reações de condensação dos grupos hidroxila, ligados diretamente na formação do sol e por conseguinte a do gel.

No passado o início do uso da tecnologia Sol-Gel foi mais voltado para indústria de vidros, no qual objetivava vidros com homogeneidade, alta pureza e confeccionados a baixa temperatura admitindo a introdução de polímeros inorgânicos ou metais. Contudo, hoje essa técnica é bastante abrangente podendo ser utilizada em várias áreas: eletroquímica, condutores, sensores, etc (SILVA, 2009).

1.1.4 Termoluminescência

Embora os conceitos da Teoria de Bandas de Energia sejam recentes datados entre o início e meio do século XX, o fenômeno da TL já havia sido observado no século XII por Robert Boyle, ele aqueceu um diamante no escuro e houve emissão de luz visível. Entretanto, naquela época não se sabia realmente o que acontecia na estrutura do material para aquele fenômeno ocorrer.

Estudos iniciados a partir da década de 40 reportam que a Termoluminescência (TL) ocorre em materiais semicondutores ou isolantes, seu princípio se adequa com a Teoria de Bandas de Energia. Ou seja, um material sólido isolante ou semicondutor pode ao receber energia ser capaz de mover um elétron da banda de valência, e deslocá-lo até alcançar a banda de condução. Ao receber energia o elétron pode se deslocar e ficar armadilhado nos defeitos e impurezas da banda proibida, quando isso ocorre é dito que o elétron se encontra em um estado metaestável, pois não está livre na banda de condução, e nem fixo na banda de valência.

Para liberar o elétron aprisionado, uma técnica muito utilizada é aquecer o material, e dependendo do aquecimento, o elétron armadilhado recebe energia suficiente para sair da armadilha. Posteriormente, o elétron pode ir para banda de condução onde ficará livre. Em seguida o elétron pode voltar para a banda valência, ou se recombinar com um buraco na banda proibida, ocorrendo assim à recombinação e emissão simultânea de luz, denominada TL. A Figura 1-3 mostra o diagrama esquemático de excitação, estimulação e recombinação que pode ocorrer durante a aplicação da técnica TL.

Figura 1-3 - Diagrama esquemático de excitação e estimulação TL. Adaptado de (MCKEEVER e CHEN, 1997).

Todo o rearranjo que ocorre na estrutura do material depois de irradiado e aquecido se origina de processos cinéticos que buscam o equilíbrio do sistema, ou seja, ocorrem transições de elétrons e buracos nas bandas de condução, valência respectivamente, e nos estados energéticos, na BP, atribuídos às diferentes imperfeições (HOROWITZ, 1984).

Segundo McKeever a termoluminescência seria o resultado líquido da reação entre partículas ou fótons, distribuição dos diferentes tipos de defeitos

existentes no material durante o processo de aquecimento, irradiação e outros fatores. Mckeever compreende a TL como um processo que ocorre em várias etapas, relacionando a transferência de energia e carga entre diferentes defeitos no material (MCKINLAY, 1981).

Com a Teoria de Bandas de Energia bem consolidada, em 1945 foi elaborado por Randal e Wikins cálculos quantitativos da cinética termoluminescente, possibilitando um estudo mais profundo sobre TL.

Assim, com direcionamento parâmetros que relacionam os defeitos com os picos de TL, é possível estabelecer um modelo simples do processo que tem como princípio a equação de primeira ordem da cinética.

A Figura 1-3 demonstra a curva de emissão de um material termoluminescente com três tipos de armadilhas, em que o T representa a temperatura, o E a energia de ativação e o s a frequência do elétron no poço (conceito estes que serão mais bem abordados no decorrer deste tópico). Então, segundo Randal e Wikins (1945) os picos das curvas da Figura 1-3 estão relacionados aos tipos específicos de armadilhas, que, por sua vez, estão relacionados aos estados metaestáveis da banda proibida.

Figura 1-4 - Três picos termoluminescentes devido a três tipos de armadilhas do material. Adaptado (HOROWITZ, 1984).

Os picos termoluminescentes são atribuídos à emissão de energia das armadilhas, e para facilitar os cálculos matemáticos, Randall e Wilkins apenas relacionaram a recombinação com buracos presos em centros de recombinação, entretanto, o contrário também pode ocorrer, ou seja, recombinação dos buracos com elétrons em centros de recombinação (CHEN, 1984).

As armadilhas representam um poço potencial, no qual o elétron fica retido até que receba energia E (eV) suficiente para que escape, sendo esta energia conhecida como energia de ativação. O poço potencial possui outro parâmetro, que é o s (s^{-1}), denominado como frequência, isto é, o número de vezes que o elétron colide nas paredes do poço multiplicado pelo coeficiente de reflexão do mesmo.

A equação que representa o fenômeno que determina a probabilidade de escape de um elétron de um poço potencial pode ser observada na eq. (4), em que se considera que em um momento t a temperatura do material seja T e neste momento as armadilhas possuam n elétrons aprisionados. Com o k representando a constante de Boltzman ($k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 8,62 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$).

$$-\frac{dn}{dt} = n * s * e^{-(E/k*T)} \quad (4)$$

A intensidade luminosa I pode ser considerada proporcional à taxa de recombinação e proporcional à taxa de liberação dos elétrons, ou seja:

$$I \propto \frac{dn}{dt} \quad (5)$$

assim:

$$I = -C \frac{dn}{dt} \quad (6)$$

em que C é uma constante, na qual está relacionada à eficiência termoluminescente. Por simplicidade C foi considerado igual a 1 na eq. (7) (ATTIX, 1986).

$$I = n * s * e^{-(E/k*T)} \quad (7)$$

Caso o material seja aquecido a uma taxa de aquecimento constante, ou seja, linear, tem-se:

$$T = T_0 + \beta * t \quad (8)$$

Aplicando a derivada em função do tempo,

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

ou

$$dT = \beta * dt \quad (10)$$

então:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn}{dT} * \frac{dT}{dt} = \beta * \frac{dn}{dT} \quad (11)$$

substituindo a eq. (11) na eq. (4), tem-se:

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{1}{\beta} * n * S * e^{-(E/k*T)} \quad (12)$$

ou

$$\frac{dn}{n} = -\frac{S}{\beta} * e^{-(E/k*T)} dT \quad (13)$$

Aplicando a integral nos dois lados da igualdade na eq. (13)

$$\int \frac{dn}{n} = \int -\frac{S}{\beta} * e^{-(E/k*T)} dT \quad (14)$$

obtém-se,

$$\ln (n/n_0) = -\frac{s}{\beta} \int e^{-(E/k*T)} dT \quad (15)$$

então:

$$n = n_0 * e^{\left(-\frac{s}{\beta} \int e^{-(E/k*T)} dT\right)} \quad (16)$$

e inserindo a eq. (16) na eq. (7), obtém-se a Equação da Cinética de Primeira Ordem, na qual pode ser vista na eq. (17).

$$I = -\frac{dn}{dt} = s * n_0 * \left[e^{-(E/k*T)} * e^{\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-(E/k*T)} dT\right)} \right]. \quad (17)$$

Agora, no caso em que o reaprisionamento passa a ser considerado mais comum em relação à recombinação, então se considera:

$$A_m * m \ll (N - n) * A_n \quad (18)$$

sendo, A_m considerada uma constante de proporcionalidade, na qual está em função da velocidade térmica das cargas livres, e da seção de choques do centro de recombinação; A_n conhecida como sendo a probabilidade de ocorrer o reaprisionamento de uma carga que a pouco foi liberada de sua armadilha, podendo ser aprisionada novamente em sua armadilha ou em outra armadilha em seu entorno; m se refere a concentração de centros de recombinação; N é atribuído a concentração total de defeitos que tem maior chance de atrair elétrons; e $(N - n)$ corresponde ao local sem cargas aprisionadas, ou seja, concentração de estados disponíveis (RANDALL e WILKINS, 1945).

Então, tem-se a seguinte equação:

$$I = \{n * s * e^{-(E/k*T)}\} * \{[A_m * m] / [(N - n)*A_n]\} \quad (19)$$

Considerando que o cristal esteja distante de saturar, então o valor de n , torna-se desprezível quando comparado a N , assim:

$$N - n \rightarrow N \quad (20)$$

com isso a eq. (19) se reduz:

$$I = \{s * e^{-(E/k*T)}\} * \{[A_m * m] / [N * A_n]\} \quad (21)$$

e por questão de simplificação, considera-se $m = n$, então a eq. (21) fica:

$$I = \{e^{-(E/K*T)}\} * \{[A_m * s] / [N * A_n]\} * n^2 \quad (22)$$

igualando s' com:

$$s' = [(s * A_m) / (N * A_n)] \quad (23)$$

a eq. (22) se apresentará da seguinte forma:

$$I = \{e^{-(E/k*T)}\} * s' * n^2 \quad (24)$$

sendo que:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \{e^{-(E/k*T)}\} * s' * n^2 \rightarrow -\frac{dn}{n^2} = \{e^{-(E/k*T)}\} * s' * dt \quad (25)$$

e substituindo a eq. (9) na eq. (25), então:

$$-\frac{dn}{n^2} = \frac{s'}{\beta} \{e^{-(E/k*T)}\} * dT \rightarrow n^{-2} * dn = -\frac{s'}{\beta} \{e^{-(E/k*T)}\} * dT \quad (26)$$

Aplicando a integral em ambos os lados da igualdade:

$$\int_{n_0}^n n^{-2} * dn = \int_{T_0}^T - \frac{s'}{\beta} \{e^{-(E/k*T)}\} * dT \quad (27)$$

obtém-se:

$$-\frac{1}{n} + \frac{1}{n_0} = - \frac{s'}{\beta} * \int_{T_0}^T \{e^{-(E/k*T)}\} * dT \quad (28)$$

e multiplicando por n_0 os dois lados da igualdade:

$$-\frac{n_0}{n} + \frac{n_0}{n_0} = - n_0 * \frac{s'}{\beta} * \int_{T_0}^T \{e^{-(E/k*T)}\} * dT \quad (29)$$

tem -se:

$$n = n_0 * \left\{ 1 + n_0 \frac{s'}{\beta} * \int_{T_0}^T [e^{-(E/k*T)}] dT \right\}^{-1} \quad (30)$$

Por fim, substituindo a eq. (30) na eq. (24), obtém-se a eq. (31), que representa a Equação da Cinética de Segunda Ordem.

$$I = s' * n_0^2 * e^{-(E/k*T)} * \left\{ 1 + n_0 \frac{s'}{\beta} * \int_{T_0}^T [e^{-(E/k*T)}] dT \right\}^{-2} \quad (31)$$

1.1.5 Dosímetros Termoluminescentes

Os Dosímetros Termoluminescentes (DTL) são detectores capazes de acumular a energia da radiação a que foi submetido. O seu mecanismo está fundamentada no princípio da técnica TL. Ou seja, o Dosímetro Termoluminescente ao sofrer exposição por radiação ionizante, ele será capaz de armazenar por um

longo tempo uma determinada quantidade de energia, e quando aquecido emitirá luz cuja intensidade será proporcional à dose de radiação previamente exposta.

Uma propriedade interessante deste tipo de Dosímetro é que uma vez aquecido, ele se restitui a sua forma original, ou seja, apresenta-se como se não houvesse sofrido nenhum tipo de exposição à radiação, possibilitando assim a sua reutilização.

Os primeiros estudos desenvolvidos sobre DTL foram realizados pelo físico-químico Farrington Daniels e seu grupo em 1950. Daniels introduziu os conhecimentos da TL para desenvolver o dosímetro, e utilizou o Fluoreto de Lítio (LiF) como material detector.

No final dos anos 40 e início dos anos 50 havia um interesse muito grande em determinar as implicações causadas pela radiação atômica, sendo Daniels integrante do Projeto Manhattan, no qual em 1945 tinha finalidade de construir a bomba atômica; Daniels teve a oportunidade de realizar experimentos com os dosímetros a base de LiF, utilizando-os nos testes que ocorreram com o uso da bomba atômica.

A partir dos anos 50 diversos materiais foram testados para construção de DTL, porém até hoje os mais estudados são o Fluoreto de Lítio (LiF), Sulfato de Cálcio dopado com Disprósio ($\text{CaSO}_4:\text{Dy}$), e o Óxido de Alumínio (Al_2O_3). Desta forma, faz com que este projeto com Titanato de Bário (BaTiO_3) possua uma relevância considerável, pois trata de um material novo que apresenta resultados (os resultados serão abordados em tópicos mais adiante) utilizando a técnica da TL.

Quando há exposição do material à radiação ionizante, diversas interações quânticas acontecem dentro da estrutura cristalina do material, contribuindo para que ocorram efeitos como a produção de pares elétrons-lacunas, Efeito Fotoelétrico e o Efeito Compton (HENRIKSEN T., et al., 1957).

Um material termoluminescente só pode ser utilizado como dosímetro se combinar algumas características específicas. Esta exigência limita bastante o número dos materiais TL passíveis de emprego na dosimetria das radiações. Como características específicas que um dosímetro termoluminescente deve apresentar podem ser citadas as seguintes:

- Alta concentração de elétrons ou buracos e alta eficiência de emissão de luz associada com o processo de recombinação;

- Estabilidade de armadilhamento dos elétrons ou buracos nas armadilhas à temperatura em que o material vai ser utilizado (decaimento térmico);
- Um espectro de emissão TL dentro da sensibilidade da fotomultiplicadora para evitar interferência da emissão incandescente, infravermelha, do próprio equipamento de medida. O recomendado é um espectro com comprimentos de onda entre 300 e 500 nm;
- Uma curva de emissão simples, de preferência com um único pico, para maior facilidade de operação e interpretação da leitura.
- Fácil tratamento térmico de reutilização;
- Resistência a diversos fatores ambientais tais como luz, umidade, solventes orgânicos, poluição e gases;
- Uma resposta que varie linearmente para um amplo intervalo de dose absorvida;
- Baixo custo e facilidade de obtenção.

Obviamente, é difícil encontrar todas estas características em um único material detector. Os dosímetros TL comumente utilizados hoje em dia apresentam, quando muito, um compromisso razoável entre as características enumeradas.

A faixa de doses típica coberta pelos dosímetros TL é de 10^{-6} a 10^3 Gy.

1.1.6 Titanato de Bário - BTO

O Titanato de Bário (BaTiO_3) é uma cerâmica pertencente ao grupo das "cerâmicas avançadas" (BRITO, 2009), largamente aplicadas em dispositivos como capacitores de alta permissividade, detectores de infravermelho, transdutores e outros materiais principalmente na indústria de elétricos e eletrônicos (D. HRENIAK, et al., 2002), ele foi descoberto por Wul and Goldman em 1945 (FU, 2009), sendo um material muito estudado principalmente por suas características ferroícas.

1.1.6.1 Estrutura e propriedades

A expressão ferroíca foi proposta por (AIZU, 1970) onde estudou as propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas apresentadas por algumas cerâmicas. Essas propriedades podem proporcionar respostas elétricas,

isso pode ocorrer quando a cerâmica sofre estimulação por uma ação externa, ou permeada por um campo elétrico, magnético, ou quando exercida uma pressão mecânica (piezoelétricos).

O Titanato de Bário é composto por bário, titânio e oxigênio. As estruturas cristalinas destes três elementos diferem, sendo o bário cúbico de corpo centrado, o Titânio Hexagonal Centrada e o Oxigênio Cúbico, Figura 1-4.

Figura 1-5 - Estrutura cristalina do Bário (Ba), Titânio (Ti) e Oxigênio (O₂), na temperatura de 20° C. Adaptada (CETEC, FINEP s.d.).

O Titanato de Bário é um material cristalino ferroelétrico, ele pertence ao subgrupo das cerâmicas perovskitas. As perovskitas são óxidos metálicos com estruturas ABO₃. Na Figura 1-5 pode ser visto a esfera vermelha localizada no vértice do cubo, no qual seria os cátions divalente de Bário (Ba²⁺), a esfera central de cor azul seria os cátions tetravalentes de Titânio (Ti⁴⁺), e as esferas cinza ânions de Oxigênio (FU, 2009).

Figura 1-6 - Estrutura cúbica da perovskita BaTiO₃. Adaptada (Leonel 2010).

1.1.7 Terras-Raras

Os quinze elementos que compõe a série Lantanídica (iniciando com o Lantânio (La) $Z=57$ ao Lutécio (Lu) $Z=71$), e incluindo os dois membros do grupo IIIB (Ítrio (Y) $Z=39$ e Escândio (Sc) $Z=21$) podem ser chamados de terras-raras (SÁ, et al., 2000).

A separação na qual torna possível obter realmente os elementos terras-raras de forma pura com capacidade de poder estudar suas propriedades químicas, luminescentes, magnéticas, etc., só foi possível de ser concretizada no século XX. Devido à dificuldade de separação esses elementos receberam em seu nome a designação de "raras", e por serem isolados na forma de seus óxidos "terras" (MENDES, 2009).

A configuração eletrônica dos lantanídeos é originária da derivação das camadas eletrônicas do gás nobre Xenônio (Xe), apenas o Sc e o Y não são derivativos dessa configuração. Também o que ocorre em comum entre as propriedades dos lantanídeos é o fato de apresentarem a subcamada 4f incompleta, ou seja, a maioria dos lantanídeos apresentam configuração $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$ ($0 < n < 14$), com exceção do Itérbio (Yb), La, Sc, Lu e Y.

As ligações químicas entre elementos realizadas pelos íons lantanídeos, pertence principalmente as subcamadas 6s e 5d. Essas subcamadas estão acima da subcamada 4f e até mesmo as subcamadas 5p e 5s são mais externas que a 4f,

portanto, mesmo que incompleta a subcamada 4f fica blindada pelas subcamadas mais externas.

Contudo a subcamada 4f sofre a chamada "contração lantanídica", que provem da blindagem não muito eficiente que um elétron na subcamada 4f exerce sobre outro elétron na subcamada 4f, propiciando uma elevação da carga nuclear efetiva no decorrer da série lantanídica. Também uma das causas que favorecem que ocorra isso é o fato da diminuição progressiva dos raios iônicos e o crescimento do número atômico ao longo da série dos lantanídeos (MONTEIRO, 2007).

O estado trivalente de oxidação (+3) é o estado que geralmente são encontrados os lantanídeos quando estão na forma de íons. Sendo este estado dependente de um balanço entre as energias de ligação e ionização; e não apenas da configuração eletrônica (MARTINS e ISOLANI, 2005). Sem contar, que para remover elétrons da subcamada 4f há a necessidade de utilizar muita energia, com isso esses íons permanecem quase que em sua maioria no estado de oxidação (+3). Segundo a teoria de Judd-Ofelt (1962), também conhecida como transição de dipolo elétrico forçado, as transições eletrônicas do estado 4f podem ser explicadas devido a uma mistura dos estados 4f e 5d.

As emissões eletromagnéticas proporcionadas pelos íons lantanídeos ocorrem em sua maioria na banda do visível, entretanto também abrangem o infravermelho e o ultravioleta, essas emissões se devem ao grande número de níveis de energia desses íons (SANTOS, 2008).

Geralmente quando se incide radiação nos íons lantanídeos, a absorção da radiação por eles acaba ocorrendo em bandas estreitas e bem definidas, originadas das transições F-F. Sendo que, as transições F-F apenas são aceitas quando a simetria do íon é retirada, e isso irá acontecer quando o campo cristalino não apresentar simetria de inversão (GUIANINI, 2007).

O uso de íons lantanídeos em sistemas luminescentes requer alguns cuidados, devido à excitação direta do íon lantanídeo não ser muito recomendável, pois há uma acelerada relaxação térmica da energia de excitação. Ou seja, pode ocorrer uma interação dos modos vibracionais ressonantes do solvente com os níveis eletrônicos do íon lantanídeo (COUTO, et al., 2000).

Contudo, as emissões luminescentes dos íons lantanídeos estão atreladas a energia vibracional do oscilador, a diferença energética entre o estado fundamental e excitado e aos componentes ao redor do íon lantanídeo (SANTOS, 2008).

1.1.7.1 Európio

O elemento Európio (Eu) de número atômico 63, massa atômica de 152u é o mais reativo dos terras-raras; ele foi descoberto por Egène-Antole em 1901, através de um experimento em que ele utilizava o elemento Samário (Sm), e ao analisar a amostra, observou que havia um contaminante no qual ele não conseguia identificar. Constatando que era um elemento novo, Egène em homenagem a Europa nomeou o elemento de Európio.

Nos espectros dos íons de Eu^{3+} , observa-se que as principais bandas de emissão acontecem a partir do estado excitado $^5\text{D}_0$ até os de menor energia $^7\text{F}_{0-6}$, onde pode haver também transições a partir de $^5\text{D}_{1,2,3}$ e 4. Levando em conta que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ e 4 geralmente são as mais intensas, pode-se caracterizar que íons de Eu^{3+} possuem uma emissão de cor vermelha. Na Figura 1-6 apresenta uma ilustração dos principais níveis de energia do Eu^{3+} (ELBANOWSKI, et al., 2002).

Figura 1-7 - Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+} (MORAIS, 2012).

1.2 OBJETIVO

Este projeto tem como objetivo investigar o Titanato de Bário (BaTiO_3) para aplicação na área da dosimetria das radiações ionizantes. Uma constante atualização e desenvolvimento da tecnologia de novos dispositivos dosimétricos se faz necessário, devido à grande importância que existe no controle preciso das doses a que a população e o meio ambiente são submetidos.

A escolha do BaTiO_3 partiu através de estudos na literatura sobre materiais luminescentes, onde no artigo de Hreniak, et al. (2002) foi encontrado o Titanato de Bário dopado com Európio, e nele foi verificado gráficos que demonstravam a luminescência nesse material. Porém não foi encontrado estudo desse material na dosimetria.

Com isso, iniciou-se um projeto com objetivo de desenvolver amostras contendo Titanato de Bário como matriz e confeccionadas pela técnica Sol-Gel, e calcinar diferentes amostras em diferentes temperaturas e introduzir diferentes dopantes para identificar qual a melhor resposta luminescente.

A análise de caracterização principal deste projeto é o uso da técnica TL. Também foram abordados análises com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Difratorômetro de Raios-X (DRX). Todas as análises realizadas foram conduzidas com o objetivo de encontrar a melhor amostra para produção de dispositivos dosimétricos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 2-1 apresenta o fluxograma dos métodos utilizados para confeccionar e caracterizar as amostras.

Figura 2-1 - fluxograma dos métodos utilizados para confeccionar e caracterizar as amostras.

2.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura possui lentes magnéticas, uma coluna que trabalha em vácuo e utiliza um canhão de elétrons que tem a finalidade de gerar um feixe que incide sobre a amostra. Esse feixe de elétrons quando incidido na amostra interage com a estrutura da amostra proporcionando espalhamentos elásticos e não elásticos. Desta forma, com a alta energia dos elétrons, tornam-se possíveis as construções dos contrastes que possibilitam as formações das imagens, Tabela 2-1.

Tabela 2-1 MEV, interação elétrons com amostras. Adaptado de (GOLSTEIN, 1992).

ESPALHAMENTO	GERAÇÃO	DETECÇÃO E INFLUÊNCIA
<u>Elástico</u> - Há mudança de trajetória sem alterar a energia cinética dos elétrons.	Elétrons Retroespalhados (BSE)	<u>Detector</u> - Estado Sólido. Estes elétrons são desviados em mais de 90° do feixe incidente, dependência com número atômico e energia, permitem individualizar as fases através do contraste.
<u>Não Elásticos</u> - Há perda de energia cinética dos elétrons para os átomos das amostras.	Elétrons Secundários (SE)	<u>Detector</u> Possibilitam o contraste da topografia da amostra com alta profundidade de foco.- Gaiola de Faraday. Elétrons com energia inferior de 50eV.
	Raios-X contínuo e característico	<u>Detecções</u> - Espectômetros de comprimento de onda (WDS) e de Energia (EDS). Espectro característico permite identificar e quantificar os elementos presentes e o contínuo é o responsável pelo 'background' em todos os níveis de energia.
	Elétrons Auger (AE)	Detecção realizada pela técnica Harris. Elétrons que surge quando um átomo excitado volta ao seu estado normal. Elétrons característicos de cada elemento.
	Catodoluminescência	Detecção realizada por fotomultiplicadores acopladas a filtros. Fótons com comprimentos de onda elevados que são gerados devido ao bombardeamento de elétrons.

A microscopia eletrônica é uma técnica muito importante para análise de materiais. Com seus recursos ela é capaz de realizar análises de texturas, morfologias, quantificar composição química, fases, estimar dimensões de poros e

grãos, e também pode calcular parâmetros de rede. Porém o uso do MEV acaba sendo mais usual quando são necessárias análises mais superficiais e que não se precise alta resolução e faixa útil de aumento maior que 50000x.

Neste projeto o MEV contribui para análises dos aspectos morfológicos e texturas obtidos em diferentes amostras.

O MEV utilizado para as análises foi o NanoSem 400 FEI Company do Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As imagens na Figura 2-2 o item (a) mostra o Microscópio Eletrônico de Varredura e o item (b) mostra o posicionamento das amostras distribuídas numa fita de carbono para possibilitar a condução do feixe de elétrons.

Figura 2-2 - (a) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV); (b) Amostras posicionadas com fita de carbono. Imagem adaptada NanoSem 400 FEI Company (EPUSP).

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica muito importante para determinar a estrutura cristalina. Com a difratometria de raios-X, torna-se possível definir tensão residual, parâmetros de célula unitária, tamanho e orientação de cristalitos, e também é possível definir fases cristalinas.

Neste projeto as análises foram usadas principalmente para compreender quais eram as estruturas cristalinas das amostras, para isso foi utilizado o difratômetro Focus da Bruker da Universidade Federal do ABC Figura 2-3.

Figura 2-3 - Difratorômetro de raios-X usado nas análises. Adaptado do Catálogo comercial da Bruker AXS.

A difração de raios-x é um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética por um arranjo contínuo de centros de espalhamento, possuindo dimensões interplanares proporcionais ao comprimento de onda da radiação incidente.

Na Figura 2-4 podem ser observados dois planos de um cristal, sendo a condição para que ocorra a difração de raios-x, utilizando os conceitos da lei de Bragg, visto na eq. (1), na qual " θ " é o ângulo incidente entre os raios-x e o plano cristalino, " d " é a distância interplanar para o conjunto de planos em relação ao plano de Muller da estrutura cristalina, " λ " é o comprimento de onda da radiação incidente, e o " n " a ordem da difração (BISH e RENOLDS, 1989).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Para que haja uma interferência construtiva dos raios dispersos 1' e 2', Figura 2-3 faz-se necessário acontecer um ângulo θ em relação aos planos, para isso ocorrer um feixe de raios-x paralelo, monocromático e coerente, terá que incidir com seu comprimento de onda sobre dois planos, formando o ângulo θ . Com a incidência dos dois raios deste feixe (1 e 2), Figura 2-4, eles são dispersos pelos planos dos átomos, e se houver diferença entre os comprimentos das trajetórias dos raios e o valor de " n " seja um número inteiro, acontecerá uma interferência construtiva (CALLISTER, 2002).

Figura 2-4 - Difração de Raios-x entre planos dos átomos (CALLISTER, 2002).

2.3 ANÁLISES TERMOLUMINESCENTES DAS AMOSTRAS

As leituras TL das amostras foram obtidas através da leitora Risoe TL/OSL Reader, modelo DA-20. A Figura 2-5 mostra os diversos itens que compõem a RISOE, sendo: (a) Hardware do equipamento; (b) Controle eletrônico do equipamento e Pré-amplificador; (c) Fotomultiplicadora Bialkali EMI 9235QB PMT; (d) Fonte β de ^{90}Sr / ^{90}Y ; com taxa de 0,1 Gy/s (e) Porta amostras "carrossel" com capacidade para 48 discos.

Figura 2-5 - Leitora Risoe TL/OSL Reader DA-20 (UNIFESP-Santos). (a) Hardware do equipamento; (b) Controle eletrônico; (c) Fotomultiplicadora; (d) Fonte β ; (e) Porta amostras. Adaptado do Manual de Operações Risoe.

A Risoe possui um sistema que possibilita irradiar e efetuar leituras no formato TL ou LOE (Luminescência Opticamente Estimulada), sem a necessidade de interromper o processo para reprogramar ou mudar as alíquotas das amostras. O esquema de operação que a Risoe utiliza esta representada na Figura 2-6.

Figura 2-6 - Modelo de operação utilizado pela Risoe. Adaptado do Manual de Operações Risoe TL/OSL DA20.

A Risoe possui um Carrossel de Amostras que permite carregar 48 alíquotas, podendo ser alíquotas em pó ou em pastilhas, Figura 2-7. Neste projeto foram utilizadas alíquotas em pó com aproximadamente 3mg, nas quais foram espalhadas homogeneamente em um disco de alumínio de ~1cm de diâmetro.

Figura 2-7 - (a) Discos onde as amostras em pó são espalhadas; (b) Carrossel de Amostras Risoe.

A configuração na Risoe para efetuar medidas de curvas de emissão TL das amostras deste projeto, seguiu com os seguintes parâmetros: irradiação das amostras de 0,1Gy/s por 20s de exposição, totalizando 2Gy de dose absorvida; para gerar a TL as amostras foram aquecida a uma taxa de 5 °C/s até 400 °C.

Durante o aquecimento das amostras na Risoe ocorre a emissão de luz, o qual é captado pela fotomultiplicadora. Para separar os intervalos de comprimentos

de ondas da luz que foi emitida, utilizaram-se neste projeto os filtros apresentados na Figura 2-8. Sendo que para análise de TL-Visível, fez-se o uso da junção do filtro Kopp (293-493nm) e BG39 (325-625nm), e realizou-se outra análise só utilizando o filtro BG39; para análise da TL-UV, utilizou-se o filtro U340 (259-390nm).

Figura 2-8 - Filtros com diferentes comprimentos de onda utilizados para medidas TL.

A Figura 2-9 mostra os gráficos de transmitância (fração da luz incidente com um comprimento de onda específico, que atravessa o filtro). A Figura 2-9 no item (a) apresenta a transmitância do filtro U340, no item (b) a transmitância do acoplamento dos filtros BG39 e Kopp e no item (c) a transmitância do filtro BG39, sendo que o filtro BG39 foi o filtro que melhor se adequou para análises luminescentes deste projeto.

continua na próxima página

continuação da Figura 2-9

Figura 2-9 - (a) apresenta a transmitância do filtro U340, (b) a transmitância do acoplamento dos filtros BG39 e Kopp e (c) a transmitância do filtro BG39.

2.4 CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram confeccionadas utilizando a técnica sol-gel, e os reagentes químicos iniciais utilizados foram Acetato de Bário [$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$], Butóxido de Titânio [$\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})_4$], Acetil Acetona [$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$], Ácido Acético [CH_3COOH] e Álcool Isopropílico [$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$] (HRENIK, LUKOWIAK, *et al.*, 2002). Através desses reagentes foram possíveis as produções de diversas amostras contendo como matriz o Titanato de Bário (BaTiO_3). Sendo que, devido à busca por uma melhor resposta luminescente foram adicionados dopantes e co-dopantes nas amostras.

A Tabela 2-2 mostra a identificação das amostras puras, dopadas e co-dopadas, e na coluna Símbolo as amostras (.X) representam as calcinações realizadas com as mesmas características de amostras, exemplo: 02.XNd são amostras que foram dopadas com Neodímio (Nd), porém com diferentes calcinações (02.XNd = 02.1Nd 800 °C, 02.2Nd 1000 °C, 02.3Nd 1200 °C). Entretanto quando nos gráficos estiverem indicando apenas o símbolo dos elementos, mas se especificado com clareza o tipo de calcinação, então não será necessário seguir os critérios da Tabela 2-2.

Tabela 2-2 - Identificação das amostras puras, dopadas e co-dopadas utilizadas no projeto.

MATRIZ	DOPAGEM	CO-DOPAGEM	SÍMBOLO
Titanato de Bário	-----	-----	01.XPura = Pura
Titanato de Bário	Neodímio	-----	02.XNd = Nd
Titanato de Bário	Európio	-----	02.XEu = Eu
Titanato de Bário	Térbio	-----	03.XTb = Tb
Titanato de Bário	-----	Térbio/Európio	03.XTb/Eu = Tb/Eu
Titanato de Bário	Érbio	-----	04.XEr = Er
Titanato de Bário	Ytérbio	-----	04.XYb = Yb
Titanato de Bário	-----	Ytérbio/Érbio	04.XYb/Er = Yb/Er
Titanato de Bário	Praseodímio	-----	05.XPr = Pr

Na confecção das amostras, procurou-se seguir alguns parâmetros nos quais se buscou estabelecer padrões na produção e calcinação das amostras. Na Tabela 2-3, pode-se verificar que para o processo de dopagem e co-dopagem das amostras foram mantidas as mesmas concentrações em 1 mol%, e cada amostra confeccionada foi calcinada com temperaturas de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.

Os parâmetros para calcinação foram: rampa de subida de aquecimento 3°C/min, permanência em patamar de 120min e rampa de descida de resfriamento 3°C/min.

Tabela 2-3 - Amostras e parâmetros estabelecidos.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	RAMPA DE AQUECIMENTO (°C/min)	PERMANÊNCIA EM PATAMAR (min)	RAMPA DE RESFRIAMENTO (°C/min)	DOPAGEM (mol%)
01.1Pura	800	3	120	3	-----
01.2Pura	1000	3	120	3	-----
01.3Pura	1200	3	120	3	-----
02.1Nd	800	3	120	3	1mol%
02.2Nd	1000	3	120	3	1mol%
02.3Nd	1200	3	120	3	1mol%
02.4Eu	800	3	120	3	1mol%
02.5Eu	1000	3	120	3	1mol%
02.6Eu	1200	3	120	3	1mol%
03.1Tb	800	3	120	3	1mol%
03.2Tb	1000	3	120	3	1mol%
03.3Tb	1200	3	120	3	1mol%
03.4Tb/Eu	800	3	120	3	1mol%
03.5Tb/Eu	1000	3	120	3	1mol%
03.6Tb/Eu	1200	3	120	3	1mol%
04.1Er	800	3	120	3	1mol%
04.2Er	1000	3	120	3	1mol%
04.3Er	1200	3	120	3	1mol%
04.4Yb	800	3	120	3	1mol%
04.5Yb	1000	3	120	3	1mol%
04.6Yb	1200	3	120	3	1mol%
04.7Yb/Er	800	3	120	3	1mol%
04.8Yb/Er	1000	3	120	3	1mol%
04.9Yb/Er	1200	3	120	3	1mol%
05.1Pr	800	3	120	3	1mol%
05.2Pr	1000	3	120	3	1mol%
05.3Pr	1200	3	120	3	1mol%

Análises que serão abordadas nos tópicos seguintes irão mostrar que as amostras de Titanato de Bário (BTO) dopadas com Európio (Eu) e calcinadas a 1000 °C apresentaram as melhores respostas termoluminescentes, devido a isso foi montada a Tabela 2-4, que apresenta apenas os parâmetros estabelecidos para confecção das amostras de BTO dopadas com Eu calcinadas a 1000 °C, sendo que as concentrações das dopagens utilizadas foram de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; e 4mol%.

Tabela 2-4 - Parâmetros estabelecidos para amostras de BTO dopadas com Eu e calcinadas a 1000 °C, com variadas concentrações de Eu.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	RAMPA DE AQUECIMENTO (°C/min)	PERMANÊNCIA EM PATAMAR (min)	RAMPA DE RESFRIAMENTO (°C/min)	DOPAGEM (mol%)
Eu	1000	3	120	3	0,25mol%
Eu	1000	3	120	3	0,5mol%
Eu	1000	3	120	3	1mol%
Eu	1000	3	120	3	2mol%
Eu	1000	3	120	3	4mol%

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 PROCESSO DE CALCINAÇÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo que visou analisar a redução de massa das amostras. O intuito deste estudo foi averiguar a quantidade de H_2O perdida pelas amostras durante os processos de calcinação. Pois se sabe que durante o processo Sol-Gel, na etapa de condensação, há perda significativa de H_2O (BRINKER e SCHERER, 1989). Assim, para saber se as calcinações também afetam os resultados finais das amostras, e a sua contribuição na eliminação de H_2O , suas massas foram determinadas antes e depois da calcinação.

Na Tabela 3-1 são apresentadas as amostras, as temperaturas de calcinações, as massas (antes e depois das calcinações) e as reduções percentuais das massas.

A Tabela 3-1 resume os resultados obtidos em relação à redução de massas. As amostras calcinadas a 800 °C apresentaram menor redução de massa, a amostra 01 teve redução de 38,21 %, e a amostra com maior redução foi a 04.4Yb com 57,05%. Entre as amostras calcinadas a 1000 °C, a 02.5Eu apresentou menor redução de 45,43%, e a com maior taxa foi a 04.5Yb com 60,51% de redução. Por fim entre as amostras calcinadas a 1200 °C a menor redução de massa ocorreu com a 01.3Pura com 36% , já a com maior redução foi a 04.6Yb com 70,47%.

Tabela 3-1 - Relaciona a temperatura de calcinação com a redução de massa.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	PESO(g) ANTES DA CALCINAÇÃO	PESO(g) DEPOIS DA CALCINAÇÃO	REDUÇÃO(%)
01.1Pura	800	1,0600	0,6550	38,21%
02.1Nd	800	1,2200	0,6100	50%
02.4Eu	800	1,2500	0,6566	47,47%
03.1Tb	800	0,5204	0,2614	49,77%

Continua na próxima página

Continuação da Tabela 3-1

03.4Tb/Eu	800	0,5624	0,3077	45,29%
04.1Er	800	0,5186	0,2317	55,32%
04.4Yb	800	0,4906	0,2107	57,05%
04.7Yb/Er	800	0,6173	0,3133	49,25%
05.1Pr	800	0,9650	0,5509	42,91%
01.2Pura	1000	0,9700	0,4200	56,7%
02.2Nd	1000	0,7131	0,3448	51,65%
02.5Eu	1000	0,7689	0,4196	45,43%
03.2Tb	1000	0,5602	0,2587	53,82%
03.5Tb/Eu	1000	0,5404	0,2357	56,36%
04.1Er	1000	0,5632	0,2421	57,01%
04.5Yb	1000	0,5065	0,2000	60,51%
04.8Yb/Er	1000	0,5864	0,3066	47,71%
05.2Pr	1000	0,7995	0,4304	46,17%
01.3Pura	1200	1,0000	0,6400	36%
02.3Nd	1200	0,6150	0,2874	53,27%
02.6Eu	1200	0,6187	0,2793	54,87%
03.3Tb	1200	0,4936	0,2192	55,59%
03.6Tb/Eu	1200	0,6171	0,3046	50,64%
04.3Er	1200	0,5388	0,2092	61,17%
04.6Yb	1200	0,3264	0,0964	70,47%
04.9Yb/Er	1200	0,5703	0,2363	58,57%
05.3Pr	1200	0,7738	0,2425	68,66%

A Tabela 3-2 mostra as médias e a média geral das reduções de massas das calcinações das amostras a 800, 1000 e 1200 °C, onde é possível observar que conforme se aumenta a temperatura de calcinação, também há um aumento na redução de massa.

A média geral das reduções de massas das amostras calcinadas foi de 52,59%, ou seja, depois do processo de calcinação de todas as amostras juntas, há uma redução de aproximadamente metade da massa nas amostras.

Tabela 3-2 - Média e a média geral das reduções de massas que há depois do término da calcinação.

TEMPERATURA (°C)	MÉDIA (%) DA REDUÇÃO DE MASSA	MÉDIA GERAL (%) DA REDUÇÃO DE MASSA
800 °C	48,36%	52,59%
1000 °C	52,82%	
1200 °C	56,58%	

A tabela 3-3 apresenta resultados da redução de massa das amostras de BTO dopadas com diferentes concentrações de Eu e calcinação a 1000 °C; nota-se que a redução de massa continua apresentando o mesmo padrão que as amostras calcinadas em diferentes temperaturas (Tabela 3-2), ou seja, ocorre uma redução de massa de aproximadamente 50%.

Na técnica Sol-Gel, há liberação de H₂O durante o processo. Assim, através de resultados apresentados nas Tabelas 3-2 e 3-3 referente à perda massa, constata que a liberação de H₂O para atmosfera é um dos principais fatores que culminam na redução.

Tabela 3-3 -Relaciona a redução de massa das amostras com as várias dopagem das amostras.

AMOSTRAS	TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO (°C)	PESO(g) ANTES DA CALCINAÇÃO	PESO(g) DEPOIS DA CALCINAÇÃO	DOPAGEM (mol %)	REDUÇÃO(%)
Eu	1000	3,0797	1,6628	0,25	46%
Eu	1000	3,0829	1,6773	0,5	45,6%
Eu	1000	3,0433	1,6610	1	45,42%
Eu	1000	3,0820	1,7700	2	42,6%
Eu	1000	3,0760	1,7190	4	44,1%

3.2 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Com a análise de difração de raios-X, buscou-se determinar a estrutura cristalina das amostras, procurando estabelecer qual fase cristalina de cada amostra, e, portanto, provar que o cristal planejado tinha sido realmente confeccionado.

Os picos dos gráficos experimentais foram comparados com as cartas teóricas (picos característicos do Titanato de Bário). Na Figura 3-1 são mostrados gráficos das amostras puras com diferentes calcinações a: (a) 800 °C, (b) 1000 °C e (c) 1200 °C. Todos os gráficos indicaram que as amostras possuem fase tetragonal, e em (a) e (c) os picos em azul, em (b) os picos vermelhos.

(a)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-1

(b)

(c)

Figura 3-1 - Amostras Puras calcinadas (a) 800 °C, (b) 1000 °C, (c) 1200 °C. Imagens obtidas na Universidade Federal do ABC.

Para amostras dopadas com Eu foram realizadas a difração de raios-X também, (Figura 3-2), temos os picos em azul detectando a presença do Titanato de Bário tetragonal e picos em vermelho que corresponde ao óxido de Bário, Európio e Titânio na estrutura tetragonal.

Figura 3-2 - Amostra de BTO dopada com Európio, calcinada a 1000 °C e concentração de 1mol%. Imagens obtidas na Universidade Federal do ABC.

3.3 ANÁLISE NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

O MEV foi utilizado para realizar a análise das características morfológicas das amostras depois que sofreram calcinações.

Algumas informações sobre aspectos das amostras podem ser observados. Todas as figuras com micrografias foram padronizadas utilizando as escalas para os itens (a) 1 μ m, (b) 5 μ m, (c) 10 μ m e (d) 100 μ m.

Pode-se observar na Figura 3-3 (a) que poros apresentados pelas amostras estão em dimensões nanométricas, impossibilitando a determinação do tamanho deles, através da imagem.

Na Figura 3-3 mostra a amostra Pura calcinada a 1000°C. As imagens mostram uma compactação da amostra com imperceptíveis poros, melhor observado nas imagens (a) e (b).

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-3

(c)

(d)

Figura 3-3 - Amostras Puras calcinadas a 1000°C. (a) escalas de 1μm, (b) escala 5μm, (c) escala 10μm, (d) escala 100μm.

As imagens da Figura 3-4 são das amostras dopadas com Térbio calcinadas a 800 °C. Nas imagens dos itens (a), (b) e (c), percebe-se uma estrutura superficial dos grãos em forma de "espinhos", com aspecto áspero, provavelmente devido ao dopante Tb. Sendo semelhante a nanoestruturas alongadas de $Tb_3Al_5O_{12}$ com dimensões de 500nm aproximadamente, quando cristais de alumina são dopadas com Tb (Tatumi et al., 2012), indicando que o dopante Tb promove a formação desses cristais na forma de "espinhos".

(a)

(b)

Continua na próxima página

 Continuação da Figura 3-4

(c)

(d)

Figura 3-4 - Amostras dopadas com Tértbio (Tb), calcinadas à 800 °C. (a) escalas de 1μm, (b) escala 5μm, (c) escala 10μm, (d) escala 100μm.

A Figura 3-5 representa as amostras dopadas com Tértbio e calcinadas a 1200 °C. Todas as imagens da figura mostram uma característica bem similar, ou seja, evidenciam a amostra com aspecto com superfície lisa e grão com formato cúbico, portanto a forma de “espinhos” desapareceu originando a forma cúbica novamente. Observa-se claramente que o aumento da temperatura de calcinação modificou a estrutura policristalina que antes era alongada para cúbica.

(a)

(b)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-5

(c)

(d)

Figura 3-5 - Amostras dopadas com Térbio (Tb), calcinadas à 1200 °C. (a) escalas de 1μm, (b) escala 5μm, (c) escala 10μm, (d) escala 100μm.

Na Figura 3-6 são apresentadas as micrografias das amostras dopadas com Eu a 1 mol% e calcinação a 1000 °C. Na imagem do item (a) foram medidas os poros desta amostra, os quais apresentaram escalas nanométricas. No item (b) pode ser notado, com mais clareza, uma alta porosidade e o processo de coalescência entre os grãos.

(a)

(b)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-6

(c)

(d)

Figura 3-6 - Amostras dopadas com Európio (Eu), calcinadas à 1000°C. (a) escalas de 1µm, (b) escala 5µm, (c) escala 10µm, (d) escala 100µm.

A Figura 3-7 contém imagens de amostra dopada com Eu e calcinada a 1200°C. Nesta figura se observa em todos os itens, uma formação granular e aproximadamente cúbica, com superfície lisa dos grãos. Devidos a problemas de foco no equipamento não foi possível utilizar as imagens obtidas pelas demais amostras. Contudo podemos concluir que a calcinação em 1200 °C promove o aparecimento dessas formas cúbicas na superfície do BTO.

(a)

(b)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-7

Figura 3-7 - Amostras dopadas com Európio (Eu), calcinadas à 1200 °C. (a) escalas de 1µm, (b) escala 5µm, (c) escala 10µm, (d) escala 100µm.

3.4 ANÁLISE TERMOLUMINESCENTE

Os parâmetros estabelecidos nas análises de TL foram norteados por dados que apresentaram melhor desempenho nos trabalhos realizados pelo grupo (GONÇALVES, 2010), (TATUMI, *et al.*, 2012).

Na caracterização Termoluminescente as amostras foram irradiadas com radiação β , com exposição das amostras por 0,1Gy/s durante 20 segundos totalizando 2Gy de dose absorvida. No aquecimento para estimular à emissão TL, a taxa de aquecimento foi de 5 °C/s até atingir a temperatura de 400 °C. As confecções das amostras e suas respectivas calcinações seguiram procedimento relatado no tópico 3.1(procedimento utilizado para todos os gráficos de emissão TL [Intensidade TL/Temperatura]).

Como o estudo do Titanato de Bário como dosímetro é inédito foi analisado as respostas TL da composição Pura, e Titanato de Bário dopado e co-dopado, todas sofreram calcinações definidas em 800 °C, 1000 °C e 1200 °C.

A Figura 3-1 mostra que as amostras Puras com dose de 2 Gy e com calcinações de 800 °C, 1000 °C e 1200 °C não apresentaram nenhuma resposta de intensidade TL obtida com filtro BG39 (325-625nm).

Figura 3-8 - Evolução das amostras Puras calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na região do comprimento de onda de 325-625nm.

3.4.1 Análise termoluminescente de todas as amostras calcinadas a 800 °C, 1000 °C, 1200 °C.

As figuras deste tópico possuem gráficos das amostras que foram confeccionadas e calcinadas de acordo com explicação do tópico 3.1. A concentração dos dopantes e co-dopantes foram de 1mol%, o filtro utilizado foi o BG39 (325-625nm) e a dose absorvida 2Gy.

A Figura 3-9 apresenta as amostras de Titanato de Bário dopadas e co-dopadas com Nd, Eu, Tb, Tb/Eu, Er, Yb, Yb/Er e Pr, todas calcinadas na temperatura de 800 °C. Os gráficos da Figura 3-9 apresentam diferentes picos de intensidade para diferentes amostras, sendo a amostra Yb, Nd, Er, Pr, Eu e Tb, com picos luminescente definidos. Contudo as amostras co-dopadas Tb/Eu e Yb/Er não apresentaram intensidade luminescente. Elas apresentaram dois picos TL um a baixa temperatura na região 100 a 200 °C aproximadamente e outro a alta temperatura em ~375 °C, Figura 3-10.

Figura 3-9 - Amostras calcinadas a 800 °C, com concentração 1mol% de dopante, filtro na faixa de 325-625nm.

Figura 3-10 - Amostras calcinadas à 800 °C, com concentração 1mol% de dopante, filtro na faixa de 325-625nm com picos TL de altas temperaturas.

Na Figura 3-11 e 3-12, assim como na Figura 3-9 e 3-10, também são apresentados vários gráficos contento mesmas concentrações, diferentes tipos de dopagens e co-dopagens, entretanto as calcinações realizadas foram a 1000 °C. Nesta configuração na Figura 3-11 pode ser observado um pico bastante elevado da amostra dopada com Eu na qual além de sua intensidade luminescente se destacar, o seu formato está bem definido, ou seja, iniciando entre 80 °C com pico a 110 °C e descida a 170 °C. Outros picos importantes deste gráfico são os picos das amostras dopadas com Yb, Er. Na Figura 3-12 é visto TL de altas temperaturas, nas quais amostras de Eu, Nd, Er e Pr apresentam picos que se iniciam aproximadamente em 350 °C.

Figura 3-11 - Amostras calcinadas à 1000 °C, com concentração 1mol% de dopante, filtro na faixa de 325-625nm.

Figura 3-12 - Amostras calcinadas a 1000 °C, com concentração 1mol% de dopante, filtro na faixa de 325-625nm com picos TL de altas temperaturas.

Na Figura 3-13 que foram calcinadas a 1200 °C nota-se que houve uma ascensão da amostra de Tb, com deslocamento da temperatura, e ocupando no gráfico, intensidade que abrange 80 °C a 200 °C com pico a 150 °C. Uma amostra que não apresentava intensidade luminescente e agora calcinada a 1200 °C aparece, é a amostra co-dopada de Yb/Er. Na Figura 3-14 mostra os picos de altas temperaturas onde todas as amostras demonstram picos que se iniciam em ~370°C.

Figura 3-13 - Amostras calcinadas a 1200 °C, com concentração 1mol% de dopante, filtro na faixa de 325-625nm.

Figura 3-14 - Amostras calcinadas a 1200 °C, com concentração 1mol% de dopante, filtro na faixa de 325-625nm com picos TL de altas temperaturas.

3.4.2 Estudo da evolução das intensidades luminescentes das amostras, conforme aumento das temperaturas das calcinações.

Como já observado na Figura 3-8 do tópico 3.4, as amostras puras não apresentaram intensidades luminescentes. Porém neste tópico será estudada a evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas de acordo com o aumento da temperatura de calcinação, sendo as amostras confeccionadas conforme descritas no tópico 3.1. As amostras dopadas selecionadas foram Eu, Tb, Yb, Er e Nd, a seleção foi baseada nas amostras que apresentaram picos intensos em baixas temperaturas. Contudo, também foram inseridos figuras de TL de alta temperatura para averiguar se as intensidades em baixas temperaturas se mantêm nas altas temperaturas também.

A Figura 3-15 apresenta curvas TL de amostras dopadas com Eu calcinadas com temperaturas de 800 °C, 1000 °C, 1200 °C. Onde se nota que quando a amostra é calcinada a 800 °C, o pico de intensidade luminescente não é muito alto, porém quando calcinadas a 1000 °C há um alto pico. Mas o que chama atenção é o retorno do pico, ou seja, diminuição da intensidade luminescente quando calcinada a 1200 °C. Na Figura 3-16 mostra os picos TL de altas temperaturas diminuindo conforme as temperaturas de calcinações aumentam.

Figura 3-15 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Európio (Eu) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm.

Figura 3-16 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Európio (Eu) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm, com picos TL de altas temperaturas.

Na Figura 3-17 as intensidades luminescentes das amostras dopadas com Tb tendem a se manterem constante, quando calcinadas entre 800 e 1000 °C, contudo naquela calcinada a 1200 °C ocorre à formação de um pico muito intenso, abrangendo uma faixa de temperatura que se inicia em 80 °C e chega até 200 °C. Na Figura 3-18 ocorre o mesmo comportamento que a Figura 3-16, ou seja, os picos TL de altas temperaturas diminuem quando a temperatura de calcinação aumenta.

Figura 3-17 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Térbio (Tb) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm.

Figura 3-18 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Tértbio (Tb) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm, com picos TL de altas temperaturas.

A Figura 3-19 mostra os gráficos com amostras dopadas com Yb, onde os comportamentos dos gráficos se deparam com uma situação parecida a que ocorre nos gráficos da Figura 3-15 (gráfico das amostras dopadas com Eu), pois quando há calcinação a 1000 °C o pico de intensidade luminescente se eleva, mas a 1200 °C diminui, entretanto diferente da Figura 3-15 a calcinação a 1200 °C a intensidade luminescente chega ao ponto de ficar menor que a calcinação de 800 °C. Os gráficos da Figura 3-20 que representam picos TL de alta temperatura seguem o mesmo comportamento dos gráficos de TL de baixa temperatura (Figura 3-19), pois seus picos TL retroagem seguindo a seguinte sequência de calcinação: 1000, 800 e 1200 °C.

Figura 3-19 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Ytérbio (Yb) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm.

Figura 3-20 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Ytérbio (Yb) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm, com picos TL de altas temperaturas.

A Figura 3-21 mostra curvas TL de amostras dopadas de Er, neste caso, a calcinação a 1000 °C supera a intensidade a 800 °C e 1200 °C, sendo que a intensidade luminescente da amostra calcinada a 1200 °C diminui sendo quase imperceptível. Demonstrando que é recorrente o fato de que a intensidade

luminescente se eleva até 1000 °C, porém diminui a 1200 °C, como já visto nas Figuras 3-15 e 3-19. A Figura 3-22 mostra picos TL de alta temperatura, sendo o pico mais intenso obtido com amostras calcinadas a 1000 °C, seguido por 800 °C e 1200 °C, com sequência idêntica aos picos de baixa temperatura da Figura 3-21.

Figura 3-21 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Érbio (Er) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm.

Figura 3-22 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Érbio (Er) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm, com picos TL de altas temperaturas.

A Figura 3-23 apresenta os gráficos com as amostras dopadas com Nd, pode-se observar que a calcinação a 800 °C produz um pico luminescente que permeia a

faixa de temperatura entre 100 °C a 180 °C. Contudo as calcinações tanto a 1000 °C como a 1200 °C estão com picos com baixa intensidade. Na Figura 3-24 é possível notar um pico intenso de TL na região de alta temperatura, calcinado a 800 °C que se inicia a 300 °C.

Figura 3-23 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Neodímio (Nd) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm.

Figura 3-24 - Evolução das intensidades luminescentes das amostras dopadas com Neodímio (Nd) calcinadas a 800, 1000, 1200 °C, detectada na faixa de comprimento de 325-625nm, com picos TL de altas temperaturas.

3.4.3 Análise conjunta das diferentes amostras dopadas com picos luminescentes intensos.

Neste tópico serão abordados os gráficos que apresentaram uma relevante intensidade luminescente, as figuras estarão com gráficos com diferentes amostras dopadas, porém mesma calcinação por figura.

As amostras selecionadas foram Eu, Tb, Yb, e a amostra Pura, embora já se saiba que amostra pura não apresenta sinal luminescente seu uso tem por objetivo evidenciar o quanto o Titanato de Bário pode ser afetado ao sofrer dopagem pelos elementos mencionados.

Na Figura 3-25, onde as calcinações das amostras foram realizadas a 800 °C percebe-se que o Yb demonstrou um melhor pico de intensidade luminescente, seguido pela amostra de Eu. Entretanto, a amostra de Tb não mostrou um pico muito intenso, mas situou-se na faixa de temperatura entre 100 °C a 200 °C. A amostra Pura é quase imperceptível na figura, pois não possui intensidade luminescente. A Figura 3-26 apresenta picos de temperaturas altas, e o Yb mostrou também intensidade superior ao das amostras dopadas com Eu e Tb.

Figura 3-25 - Diferentes amostras dopadas, com iguais temperaturas de calcinações (800 °C).

Figura 3-26 - TL de altas temperaturas, com diferentes amostras dopadas, e iguais temperaturas de calcinações (800 °C).

A Figura 3-27 mostra um pico muito intenso e bem definido proporcionado pela amostra dopada com Eu, superando a amostra de Yb e Tb. Porém na TL de alta temperatura o Yb mostrou pico luminescente mais intenso, Figura 3-28.

Figura 3-27 - Diferentes amostras dopadas, com iguais temperaturas de calcinações (1000 °C).

Figura 3-28 - TL de altas temperaturas, com diferentes amostras dopadas, e iguais temperaturas de calcinações (1000 °C).

A Figura 3-29 mostra um importante pico luminescente provindo da amostra dopada com Tb, que se situa na faixa entre 80 °C e 200 °C. A amostra de Eu também contém um pico que possui intensidade maior que o pico do Yb. Contudo, na TL de alta temperatura nota-se que tanto o Eu, quanto o Yb seus picos são bem parecidos e ambos superam o pico luminescente de Tb, Figura 3-30.

Figura 3-29 - Amostras de BTO com diferentes dopantes e, mesma temperatura de calcinação (1200 °C).

Figura 3-30 - TL de altas temperaturas, com diferentes amostras dopadas, e iguais temperaturas de calcinações (1200 °C).

3.4.4 Comparação entre amostras com diferentes tipos de dopagem e calcinações.

Neste tópico, buscou-se relacionar as medidas de intensidades luminescentes entre as amostras dopadas com Eu e Tb procurando confrontar todas as possibilidades de comparações entre as calcinações promovidas nestas amostras. As letras (a, c, e, g, i, k, m, o, q) da Figura 3-31 mostram picos TL de baixa temperatura, e as letras (b, d, f, h, j, l, n, p, r) apresentam os picos TL de alta temperatura. Para escolha das amostras dopadas com Eu e Tb foram levados em conta os picos intensos do Eu, e a abrangência do pico do Tb que permeia a temperatura entre 80 a 200 °C (Figura 3-31 letras a, c, k, m, o, q), embora os picos luminescentes do Tb não sejam intensos quando comparados com os do Eu.

Na Figura 3-31 há um conjunto de gráficos nos quais mostram que em diversas possibilidades de comparações entre calcinações efetuadas entre o Eu e Tb, a intensidade luminescente do Eu é superior a quase todas do Tb, sendo apenas nas letras (f) e (q) da Figura 3-31 que o Tb possui intensidade superior a do Eu.

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-31

(c)

(d)

(e)

(f)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-31

(g)

(h)

(i)

(j)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-31

(k)

(l)

(m)

(n)

Continua na próxima página

Continuação da Figura 3-31

Figura 3-31 – (a, c, e, g, i, k, m, o, q) – TL de baixa temperatura. (b, d, f, h, j, l, n, p, r) – TL de alta temperatura. Comparações entre diversas possibilidades de calcinações confrontadas entre Európio (Eu) e Térbio (Tb).

3.4.5 Análise das amostras utilizando diferentes filtros.

Para identificar os possíveis comprimentos de ondas que as amostras dopadas com Eu e Tb emitiram foi utilizados os seguintes filtros: U340 (259-390nm), Kopp (293-493nm) e BG39 (325-625nm).

Na análise de emissão ultravioleta (TL-UV) foi utilizado o filtro U340, e para análise do visível (TL-Visível), fez-se o uso do filtro BG39, e em outra análise visível, usou-se um arranjo acoplando juntos os filtros Kopp e BG39. Veja na Tabela 3-4 os comprimentos de ondas permitidos dos filtros utilizados para gerar os gráficos da Figura 3-32 e 3-33.

Tabela 3-4 - Arranjo de filtros utilizados para análise de luminescência, indicando o nome do filtro utilizado em cada análise e o seu comprimento de onda.

ANÁLISE	FILTRO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)
TL-UV	U340	259-390nm
TL-Visível	BG39	325-625nm
TL-Visível	Kopp + BG39	325-493nm

A Figura 3-32 e nos itens (a), (b) e (c) mostram curvas TL de amostras dopadas com Eu, as medidas foram realizadas com diferentes filtros em uma mesma calcinação. Desta forma, consegue-se observar que os filtros TL-UV, e os filtros acoplados Kopp e BG39 não permitiram a passagem de um intervalo de comprimento de onda que possa representar efetivamente uma resposta de intensidade luminescente. Assim a Figura 3-32 demonstra que o filtro mais adequado é apenas o filtro BG39, pois neste caso a curva de emissão TL apresenta picos importantes.

Figura 3-32 - Apresenta o uso de diferentes filtros [(BG39), (U340), e (BG39 e Kopp)] em uma mesma calcinação de amostra de Eu. (a) calcinação 800 °C, (b) calcinação 1000 °C, (c) calcinação 1200 °C.

Na Figura 3-33 pode ser constatada a mesma situação que ocorreu na Figura 3-32, embora na Figura 3-32 as amostras são dopadas com Tb. Entretanto, faz-se notório que o filtro BG39 consegue deixar passar comprimentos de ondas

necessários para que os picos luminescentes sejam observados. Como os filtros U340, e o acoplamento dos filtros BG39 e Kopp, não permitiram a passagem de comprimento de onda, verifica-se que as faixas de comprimentos de ondas que passam e apresentam sinais luminescentes, elas estão aproximadamente entre 493 a 625nm.

Figura 3-33 - Apresenta o uso de diferentes filtros [(BG39), (U340), e (BG39 e Kopp)] em uma mesma calcinação de amostra de Tb. (a) calcinação 800 °C, (b) calcinação 1000 °C, (c) calcinação 1200 °C.

3.4.6 Diferentes Amostras com Concentrações Variadas de Eu Calcinadas a 1000 °C.

Em virtude das amostras de BTO: Eu e calcinadas a 1000 °C apresentarem picos luminescentes bastante intensos principalmente na região de baixa temperatura, este tópico e os tópicos 3.4.7 e 3.4.8 tratarão sobre estas amostras.

A Figura 3-34 mostra diversas curvas termoluminescentes de BTO dopado com Eu, calcinados a 1000 °C e com rampa de subida e descida de 3 °C/min patamar de 120min. Contudo, cada amostra apresentada nos gráficos foram dopadas com valores de concentração (mol%) diferentes, sendo as concentrações utilizadas de 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 e 4,0 mol%. Foi inserido na Figura 3-34 uma curva TL da amostra de BTO pura.

O intuito da análise que originou a Figura 3-34 foi estudar a resposta TL de amostras de BTO dopadas com concentrações diferentes de Eu. Observa-se que, para TL de baixa temperatura a amostra dopada com 1 mol% chega a possuir quase 100 vezes mais intensidade que as demais amostras de diferentes dopantes.

Figura 3-34 - Amostra de BTO dopadas com diferentes concentrações de Európio e uma pura, calcinadas a 1000 °C, com dose de 2 Gy utilizando a técnica TL-visível com filtro BG39.

Baseando-se nos picos de maior intensidade da amostra de BTO dopado com Európio com concentração de 1 mol%, ou seja, picos TL a 110 °C e 370 °C, a partir desta amostra foram construídos dois gráficos que podem ser observados na Figura

3-35. Conforme é aumentada a concentração de Eu, consegue-se notar a mudança de intensidade luminescente.

Nota-se que na concentração de 1mol% há uma alta intensidade luminescente no pico a 110 °C quando comparada com as outras amostras de diferentes dopagens. Agora, para temperatura de 370 °C não ocorre uma mudança expressiva de intensidade, a não ser na concentração de 0.5 mol% que diferente das outras concentrações apresentou uma baixa intensidade luminescente.

Figura 3-35 Análise dos picos de 110 °C e 370 °C conforme o aumento da concentração do dopante Európio com amostras calcinadas a 1000 °C e com dose de 2 Gy.

As análises das amostras com diferentes concentrações de dopante na matriz visa obter a melhor condição na qual o dopante se ajuste na rede policristalina, e proporcione uma melhor emissão luminescente. Vale ressaltar que quando há um excesso de dopantes na matriz ou quando ocorre uma cooperação com transferência de energia ressonante entre dois ou mais terras-raras isso pode favorecer uma atenuação do sinal luminescente, que pode ser denominado como '*concentration quenching*'.

3.4.7 Variação da Intensidade TL com a Dose

Neste tópico serão abordadas as curvas de calibração TL das amostras de BTO:EU (1mol%) e calcinadas a 1000 °C.

A Figura 3-36 apresenta a curva de calibração característica da amostra mencionada no parágrafo acima, sendo que o pico TL escolhido foi o de 110 °C, esta escolha se baseou devido ser este o pico mais intenso para baixas temperaturas nesta amostra.

Com a curva de calibração foi possível encontrar a mínima dose detectável, no qual o valor encontrado foi de 119 mGy para o pico em 110 °C.

Figura 3-36 - calibração do pico TL de 110 °C da amostra de BTO dopada com Európio, com concentração de 1mol% e calcinação de 1000 °C.

Para o pico TL de alta temperatura (~370 °C) foi construído a curva de calibração, que pode ser visto na Figura 3-37. A mínima dose detectável para este pico foi de 143 mGy.

Figura 3-37 - calibração do pico TL de 370 °C da amostra de BTO dopada com Európio, com concentração de 1mol% e calcinação de 1000 °C.

4 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo e determinação da estequiometria da produção das amostras (Titanato de Bário e seus diversos dopantes e co-dopantes) mostrou-se eficiente para confecção das amostras, no qual se valendo da técnica Sol-Gel, pode-se produzir diferentes amostras que apresentaram resultados importantes para área da dosimetria das radiações ionizantes.

No passo inicial para encontrar a melhor amostra, as calcinações realizadas seguiram a mesma configuração, ou seja, com rampa de subida, rampa de descida e patamares iguais para todas as amostras, porém as temperaturas de calcinações foram variadas. Assim foram observados diversos fatores que demonstraram que as variações da temperatura de calcinação afetam a estrutura das amostras ao ponto das amostras apresentarem características termoluminescentes diferentes.

O estudo da redução percentual da massa mostrou que conforme há o aumento da temperatura de calcinação, as amostras tendem a diminuir suas massas. As médias (%) das reduções das calcinações foram: 800 °C com 48,36%, 1000 °C com 52,82% e 1200 °C com 56,58%; e mesmo definindo uma temperatura de calcinação e variando apenas a concentração da amostra de Eu calcinada a 1000 °C foi notado que houve redução de massa de ~ 50% das amostras. Desta forma, pode-se afirmar que todas as amostras calcinadas, perderam quase metade de suas massas na calcinação. Essa perda de massa está relacionada com a técnica Sol-Gel (técnica que foi utilizada para confecção das amostras). A técnica Sol-Gel em sua etapa de condensação libera H_2O , e isso influi na perda de massa, pois essa liberação é relativamente alta.

As imagens de MEV mostraram que as amostras Puras apresentaram uma superfície mais lisa, enquanto que as amostras dopadas, principalmente a amostra de Eu que mostrou excelentes picos TL, demonstrou nas micrografias uma superfície mais porosa com presença de nanoporos e de formas cúbicas nas superfícies do grãos. As amostras dopadas com Tb apresentaram a 800 °C uma estrutura com superfície “espinhosa”, porém a 1200 °C sumiram e deram lugar a uma estrutura cúbica.

As imagens de MEV mostraram que as amostras Puras, ou seja, não dopadas, apresentaram uma superfície mais lisa, enquanto que as amostras dopadas, principalmente a amostra de Eu que mostrou excelentes picos TL,

demonstrou nas micrografias uma superfície mais porosa com presença de nanoporos e de formas cúbicas nas superfícies dos grãos. As amostras dopadas com Tb apresentaram a 800 °C uma estrutura com superfície “espinhosa”, porém a 1200 °C sumiram e deram lugar a uma estrutura cúbica.

A técnica de TL foi usada nas amostras, e foram verificadas emissões de diversos picos de intensidade TL em diversas amostras. Em um total de 31 amostras analisadas, praticamente todas as amostras apresentaram algum pico TL em determinadas calcinações, exceto a amostra co-dopada com (Tb/Eu) que em nenhuma calcinação demonstrou pico TL.

As amostras foram dopadas e co-dopadas, e os melhores resultados das amostras para cada calcinação foram: 800 °C amostras dopadas com Yb, Nd, Er, Eu, Pr e Tb; para 1000 °C Eu, Yb, Er, Pr e Tb; em 1200 °C Tb, Eu, Yb, Pr e amostra co-dopada com Yb/Er. Assim, com um vasto número de amostras demonstrando bons resultados, analisaram-se os melhores picos (picos de alta intensidade), e foram selecionados os melhores picos nos quais se escolheu as amostras dopadas com Eu e com Tb.

Um estudo com as amostras de BTO:Tb e Eu foi realizado para compreender quais comprimentos de onda são emitidos durante a análise TL. Nos gráficos, notou-se que tanto utilizando os filtros U340(259-390nm) e o acoplamento dos filtros BG39 e Kopp (325-493), os picos de intensidade TL foram muito baixos. No entanto, quando utilizado o filtro BG39 (325-625nm) a intensidade TL foi alta. Assim, pode-se afirmar que os picos TL das amostras emitem principalmente em comprimentos de onda na faixa entre 493nm e 625nm.

As amostras dopadas com Eu apresentaram bons picos em todas as calcinações, ou seja, calcinação a 800 °C, 1000 °C e 1200 °C. Porém as dopadas com Tb apenas apresentaram um bom pico TL quando calcinadas a 1200 °C, então as análises finais desse projeto se concentraram no BTO dopado com Eu, e calcinadas a 1000 °C, estas apresentaram pico de TL proeminente a baixa temperatura, ela foi escolhida para análises mais meticulosas e desenvolvimento do dosímetro.

Para definir a melhor dopagem foram confeccionadas diversas amostras de BTO dopada com Eu calcinada a 1000 °C, porém foram produzidas amostras com concentrações variadas. As análises de TL revelaram que os picos mais intensos foram de ~110 °C para baixa temperatura TL e ~370 °C para alta temperatura. A amostra escolhida foi a com concentração de 1mol%, pois o pico TL de baixa

temperatura apresentou quase 100 vezes mais intensidade que as outras amostras, com tudo, o pico de TL de alta temperatura para concentração de 1mol% ficou praticamente na mesma faixa de intensidade, quando comparado com as amostras de concentrações diferentes.

A curva de calibração da amostra BTO:Eu (1mol%) para o pico TL de ~ 110 °C forneceu uma mínima dose detectável de 119mGy e para o pico TL de ~ 370 °C foi de 143 mGy.

Este projeto possui dimensões extensas tanto para o meio científico quanto para o setor comercial. Pois foram analisadas trinta e uma amostras nas quais vinte e nove apresentaram um comportamento propício para o desenvolvimento de dosímetros.

A melhor amostra escolhida neste trabalho ainda pode ser trabalhada, podendo variar parâmetros diversos que não foram aplicados neste projeto. Por exemplo, : variar a rampa de subida, descida e patamar quando for calcinar; variar a taxa de aquecimento na análise TL; aumentar a dose de irradiação na amostra, etc. Lembrando que esses exemplos podem ser aplicados para as demais amostras confeccionadas ao longo deste projeto.

Vale ressaltar que o estudo do Titanato de Bário na dosimetria é um estudo inédito, e baseando-se nos resultados já obtidos com as amostras dopadas, as expectativas de produção de inúmeros artigos futuros referentes a este projeto são altas, sem contar que o baixo custo da confecção deste detector, contempla a ele uma rápida inserção no mercado comercial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIZU, K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric and Ferroelastic Crystals. **Physical**, v. 2, n. 3, p. 754-772, 1970.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química**: Bookman, Oxford: 3.ed., 2001.

ATTIX, F. H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Protection Dosimetry**: Amazon, Oklahoma: 2. ed. 1986.

BASSALO, J. M. F. A Crônica da Física do Estado Sólido: III. Teoria de Bandas. **Revista Brasileira de Ensino**, v. 16, p. 63-75, 1992.

BISH, D.; RENOLDS, R. Samples preparation for X-ray diffraction, Moder Powder diffraction. **Mineralogical society of America**, v. 5, p. 73-971, 1989.

BRINKER, C. J.; SMITH, D. M.; DESHPANDE, R.; DAVIS, P. M.; HIETALA, S.; FRYE, G. C.; ASHLEY, S. e ASSINK, R.A. Sol Gel Processing of Controlled Pore Oxides. **Elsevier Science Publishers B. V.**, v. 14, p. 155-163, 1992.

BRITO, S. L. M. **Síntese, Caracterização e Modificação Superficial de Nano Partículas de Titanato de Bário Produzidas pelo Método Pechini**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais, uma introdução**: LTC, Rio de Janeiro: 5. ed., 2002.

CAMPOS, L. L. Thermoluminescence of Materials and Its Application on Radiation Dosimetry. **ISBN 290**, v. 44, p. 143-158, 1998.

CASTRO, M. R. M. **Estudo e Aplicação de Filmes Termoluminescentes de P(VDF-TrFE) CaSO₄: Mr em Radiografia Digital**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

CETEC, FINEP. Ciência dos Materiais Multimídia. Disponível em: <<http://www.cienciadosmateriais.org/index.php?acao=exibir&cap=26>>. Acesso em: Agosto 2012.

CHEN, R. kinetics of Thermoluminescence Glow Peaks. **Applications and Materials Science**, v. 1, p. 49-88, 1984.

CRISTINA M. C. M. COUTO, M. CONCEIÇÃO B. S. M. MONTENEGRO e SALETTE REIS. Complexação da Tetraciclina, da Oxitetraclina e da Clortetraciclina com o Catião Cobre (II). Estudo Potenciométrico. **Química Nova**, v. 23, p. 457-459, 2000.

EIKE, S. S. A. H. F. Size Driven Phase Thansition in Nanocrystalline BaTiO₃. **Pergamon**, v. 91, n.11, p. 883-887, 1994.

FU, J. S. Ferroelectric Materials and Their Applications in Electronic Circuits. **National Central University**, v.1, p. 1-27, 2009.

GARCIA, J. D. S. **Perovskita Preparadas pelo Método do Citrato como Catalisadores para a Reação de Redução de NO com CO**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GOLSTEIN, L. J. **Electron Microscopy and X-ray Microanalysis-A Textbook for Biologst, Materials Scientists and Geologist**: Amazon, New York: 2. ed., 1992.

GONÇALVEZ, K. A. **Síntese de dosímetros de alumina luminescente dopadas com Érbio e Ytérbio**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. The aim of this work was to revise the main concepts involved in the physical - chemistry of the sol-gel process. First, the preparation and its influence on the gel's struture are focalizedi; the sol-gel transition is revised under the thermodynamics of crystical phenomena point of view and by considering the kinetic models of aggregation. Second, the experimental

methods usually used to characterize the sol-gel transition are discussed. **Química Nova**, v. 18, p.171-180, 1995.

HOROWITZ. **Thermoluminescence and Thermoluminescent Dosimetry**: CRC Press, Michigan: v.1, 1. ed., 1984.

HRENIAK, D.; LUKOWIAK, E.; MARUSZEWSKI, K.; PAZIK, R.; STREK, W.. Structure, spectroscopy and dielectric properties of BaTiO₃: Eu³⁺ nanocrystallites. **Materials Science**, v. 20, n. 1, p. 43-50, 2002.

JACINTO, M. J. **Síntese e estudo catalítico dos óxidos TiO₂, CuO₂/TiO₂, Cu/TiO₂ obtidos pelo processo Sol-Gel envolvendo hidrólise homogênea**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.

JÚNIOR, O. A. Mecânica Quântica e os Números Quânticos. **Quântica**, v. 3, p. 5-23, 2008.

KNOLL, G. F. **Radiation Detection and Measurement**: John Wiley & Sons, Inc, Michigan, 3. ed., 2000.

LEONEL, L. V. **Síntese e Caracterização de Compósitos Titanato de Bário-Ferrita de Cobalto Preparados a partir de Método Sol-Gel**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

LIMA, Z. M. D. **Nova Rota de Síntese de Nanopartículas de NiMn₂O₄ Usando o Método Sol-Gel Protéico**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2011.

MARTINS, T.; ISOLANI, P. Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas. **Quim. Nova**, v. 28, p 111-117, 2005.

MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e Caracterização Fototérmica de Novos Materiais Vítreos Dopados com Íons Emissores Terras-Raras**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

MCKEEVER, S. W. S. and CHEN, R. Luminescence Models. **Radiation Measurements**, v. 27, n. 5/6, p. 625-661, 1997.

MCKINLAY, A. F. **Thermoluminescence Dosimetry**: Adam Hilger Limited, in collaboration with the Hospital Physicists' Association, London: 5. ed., 1981.

MONTEIRO, J. E. **Estudo das Propriedades Espectroscópicas de Matrizes de Urânio Dopadas com Európio**. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2007.

MORAIS, H. R. **Complexidade Luminescentes de Európio Trivalente Imobilizados em Vermiculitas Modificados com 1metil-Imidazol**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. **Applied Thermoluminescence Dosimetry**: Commission of the European Communities, Michigan: 1. ed., 1979.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**: Amazon, Missouri: 2. ed., 2003.

RANDAL, J. T. L.; WILKINS, M. H. F. Phosphorescence and Electron Traps II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. **The Royal Society**, v. 184, p. 390-407, 1945.

SÁ, G. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem**, v. 196, p. 165-195, 2000.

SAKKA, S. Handbook of Sol-Gel Science And Technology: Processing, Characterization And Applications. **Kluwer Academic Publishers**, v. 5, p. 120-133, 2004.

SANTOS, T. S. **Emissão de Luz em Matrizes Policristalinas de H₃BO₃**. Universidade Federal de Sergipe. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2008.

SILVA, R. G. D. C. **Materiais Sorventes Impressos Molecularmente Preparados por Processo Sol-Gel**. Tese (Doutorado) - Universidade de Campinas, Campinas, 2009.

TANGERINO, C. M. B. **Síntese e aplicação de partículas de vidro alumino-boro-silicato em resinas fotocuráveis**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2010.

TATUMI, S. H.; VENTIERI, A.; BITENCOURT, J.F.S.; GONÇALVES, K.A.; MITTANI, J.C.R.; ROCCA, R.R. e CAMARGO, S.V. **Heat Treatment - Conventional and Novel Applications**: InTech, Rijeka: cap. 8, 2012.