**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO PELO MÉTODO DE RIETVELD DO
ÓXIDO DE ALUMÍNIO RECUPERADO DE SENSORES
DOSIMÉTRICOS E ESTUDO DE PARÂMETROS ENVOLVIDOS
NO PROCESSO DE RECUPERAÇÃO**

Edgar Aparecido Sanches

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, na Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientadora: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas OK

USP/IFSC/SBI

**São Carlos
2006**

Sanches, Edgar Aparecido

Caracterização pelo Método de Rietveld do óxido de alumínio recuperado de sensores dosimétricos e estudo dos parâmetros envolvidos no processo de recuperação/ Edgar Aparecido Sanches - São Carlos, 2006.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo, 2006.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.,

Orientador: Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas.

1. Método de Rietveld. 2. Óxido de Alumínio.
3. Sensores Dosimétricos. I. Título.

Fone (16) 3373-9589 - Fax (16) 3373-9777

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **EDGAR APARECIDO SANCHES**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/08/2006.

COMISSÃO JULGADORA:

Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas (Orientador e Presidente)

Profa. Dra. Maria Teresa do Prado Gambardella (IQSC / USP)

Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos (UNESP)

AGRADECIMENTOS

- A *Deus*, por mais um objetivo alcançado, mas um passo seguido dentre muitos outros que ainda espero realizar.
- A *Profª Yvonne P. Mascarenhas*, minha orientadora, pela incansável e valiosa orientação, amizade e confiança depositadas em mim, sem as quais esse trabalho não teria sido realizado.
- A *Yvone Maria Hornos*, pela oportunidade oferecida para o desenvolvimento da pesquisa, pela confiança transmitida e amizade.
- Ao amigo *Ademir Costalonga*, pelos momentos de sabedoria divididos, pelos ensinamentos, reflexões, amizade e por toda a ajuda oferecida durante o desenvolvimento da pesquisa.
- Ao Sr. *Antônio Carlos Trombella*, pelo auxílio na parte experimental.
- Aos meus pais, *Carmem e Antônio Sanches*, que sempre me incentivam, apóiam e celebram junto a mim cada vitória.
- A minha madrinha *Tereza Gatti*.
- Aos amigos das Empresas *Sapra S/A* e *Sapra-Landauer*: *Marlene, Carla, Silvandira, Savéria e Tatiana*.
- Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado: *Edson Sanches, Graziela Trovati, Juliana Coatrini e Valdeci Santos*.
- Ao *CNPq*, pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iii
ABSTRACT.....	v
RESUMO.....	vi
I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
I.1 - O Raio X.....	1
I.2 - Detectores de Radiação.....	12
I.3 - Princípios de Proteção Radiológica.....	16
I.4 - Considerações sobre o Óxido de Alumínio.....	17
II – OBJETIVOS.....	19
III – PARTE EXPERIMENTAL.....	19
III.1 – Equipamentos, Materiais e Acessórios.....	19
III.2 – Metodologia Experimental.....	22
IV – RESULTADOS.....	33
IV.1 - Caracterização das Partes que Compõem o Dosímetro.....	33
IV.2 - Comportamento Térmico do Sensor Analisado por TG/DTA.....	36
IV.3 - Etapas Básicas do Processo de Recuperação.....	37
IV.4 - Estudo dos parâmetros envolvidos na Primeira Calcinação.....	40
IV.5 - Estudo dos parâmetros envolvidos na Segunda Calcinação.....	48
IV.6 - Cuidados com a exportação do material.....	65
IV.7 – Sensibilidade OSL e Background.....	69
IV.8 – Refinamento pelo Método de Rietveld.....	70
V – CONCLUSÕES.....	74
VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 - Espectro de Ondas Eletromagnéticas.....	2
Figura I.2 - Seção longitudinal de um tubo de raios X.....	4
Figura I.3 - Produção de raios X a nível atômico.....	4
Figura I.4 - (a) Distribuição da radiação contínua produzida em um tubo de raios X com um alvo de Tungstênio e (b) Espectro de raios X obtido com um alvo de Molibdênio.....	5
Figura I.5 - Diagrama parcial de níveis de energia mostrando as transições comuns que produzem raios X.....	6
Figura I.6 - Espectro de absorção dos raios X para o chumbo e prata.....	8
Figura I.7 - Difração de raios X por um cristal.....	11
Figura I.8 - Estrutura de bandas em materiais isolantes e semicondutores.....	13
Figura I.9 - Representação esquemática da α-alumina.....	18
Figura III.1 - Seção transversal das fitas dosimétricas, evidenciando as três camadas visíveis.....	21
Figura III.2 - (A) Fita multicamada encapsulada por um envólucro hexagonal, revestida internamente por um polímero negro e externamente por uma camada de papel (B) Alguns dosímetros fornecidos individualmente e (C) No formato de rolos.....	21
Figura III.3 - Disposição dos orifícios nas portas de entrada e saída da mufla.....	29
Figura IV.1 - Espectro de IR da camada polimérica do sensor.....	33
Figura IV.2 - Curva de DSC da parte polimérica do sensor.....	34
Figura IV.3 - Difratoograma normalizado do material cerâmico recuperado.....	35
Figura IV.4 - Curva TG/DTA para fragmentos do sensor.....	36
Figura IV.5 - Sensores armazenados em Lotes.....	38
Figura IV.6 - Sensores em Recipiente de alumínio.....	38
Figura IV.7 - Primeira Calcinação.....	38
Figura IV.8 - Recipiente de alumínio após a Primeira Calcinação.....	38
Figura IV.9 - Produto de Primeira Calcinação.....	39

Figura IV.10 - Produto da Primeira Calcinação triturado.....	39
Figura IV.11 - Produto de Primeira Calcinação acomodado em bandeja de alumínio.....	39
Figura IV.12 - Forno onde é realizada a Segunda Calcinação.....	39
Figura IV.13 - Bandejas acomodadas no interior do forno durante a calcinação.....	39
Figura IV.14 - Material Cerâmico obtido após a Segunda Calcinação.....	39
Figura IV.15 - Material Cerâmico peneirado.....	40
Figura IV.16 - Óxido de Alumínio recuperado e embalado.....	40
Figura IV.17 -Disposição dos queimadores em capelas, no local destinado à Primeira Calcinação.....	41
Figura IV.18 - 30 minutos de Primeira Calcinação.....	45
Figura IV.19 - 40 minutos de Primeira Calcinação.....	46
Figura IV.20 - 50 minutos de Primeira Calcinação.....	46
Figura IV.21 - 1 h e 30 min de Primeira Calcinação.....	46
Figura IV.22 - 2 h de Primeira Calcinação.....	47
Figura IV.23 - Orifícios da abertura da mufla e suas respectivas coordenadas.....	49
Figura IV.24 – (a) Perfil de temperatura da mufla ao longo de todos os orifícios e (b)Perfil de temperatura da mufla na região de interesse.....	49
Figura IV.25 - Bandeja de alumina testada para o processo de recuperação.....	54
Figura IV.26 - Bandeja de ferro esmaltado após vários testes de queima.....	54
Figura IV.27 - Arranjo interno da mufla para acomodar três bandejas.....	60
Figura IV.28 -Tempo de calcinação em função da massa da amostra, para bandejas de diferentes dimensões.....	62
Figura IV.29 - Recipientes embalados contendo 1 kg de Óxido de Alumínio.....	69
Figura IV.30 - Difratoograma normalizado, simulado a partir da ficha 68591 da base de dados ICSD.....	71
Figura IV.31 – Liveplot: Perfil observado, calculado e a diferença entre eles para o óxido de alumínio recuperado.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Radiações características de materiais utilizados em tubos de raios X.....	7
Tabela II - Possíveis grupamentos químicos presentes nas camadas poliméricas do sensor.....	33
Tabela III - Dados obtidos para o corundum sobre a forma e o grupo espacial utilizando a base de dados ICSD de 1994.....	35
Tabela IV - Percentual de alguns óxidos na amostra de Óxido de Alumínio recuperada segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3.....	36
Tabela V - Percentual de alguns óxidos na amostra de Óxido de Alumínio recuperada (I) segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3 e (II) segundo os procedimentos IV.4.4.1 e IV.5.3.3.....	43
Tabela VI - Planilha de registros de massas obtidos durante a Primeira Calcinação.....	48
Tabela VII – Percentual de óxidos na amostra de óxido de alumínio recuperada (I) segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3 e (II) <i>segundo os procedimentos</i> IV.4.4.2 e IV.5.3.3.....	53
Tabela VIII: Comparação entre aspectos positivos e negativos encontrados durante os testes realizados com bandejas feitas de diferentes materiais.....	56
Tabela IX - Resultados da queima de 50 g de amostra em bandejas de alumínio de diferentes espessuras.....	57
Tabela X – Resultados da queima de 240 g de amostra com diferentes granulometrias em bandeja de alumínio.....	58
Tabela XI - Controle das massas obtidas em diferentes tempos de Primeira Calcinação.....	59
Tabela XII - Segunda Calcinação de 240 g de amostra com diferentes tempos de Primeira Calcinação.....	59
Tabela XIII - Segunda Calcinação de 120 g de amostra com diferentes tempos de Primeira Calcinação.....	59
Tabela XIV - Segunda Calcinação de 80 g de amostra com diferentes tempos de Primeira Calcinação.....	60

Tabela XV - Tempo de Segunda Calcinação para diferentes massas de amostra e diferentes dimensões de bandeja.....	61
Tabela XVI - Tempo total de calcinação de 240 g de amostra obtido através de variações de massa e área de bandejas, quando a mufla opera com apenas uma única bandeja na Posição 1 de seu arranjo interno.....	63
TABELA XVII - Tempo de segunda calcinação para duas bandejas com 120 g de amostra cada, calcinadas simultaneamente.....	64
Tabela XVIII - Tempo de segunda calcinação para três bandejas com 80 g de amostra cada, calcinadas simultaneamente.....	65
Tabela XIX - Medidas OSL e background do material recuperado.....	69
Tabela XX - Dados sobre a posição atômica e os parâmetros de rede para o óxido de alumínio obtido a partir da base de dados do International Centre of Structure Database (ICSD) de 1994.....	70
Tabela XXI - Valores iniciais e finais dos parâmetros refinados.....	71
Tabela XXII - Índices de discrepância R no início e no final do refinamento.....	72
Tabela XXIII – Distâncias [Å] das ligações na α-alumina.....	72
Tabela XXIV – Ângulos [°] na α-alumina.....	72

ABSTRACT

Corundum or sapphire ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) is an important technological material in many optical and electronic applications and, more recently, as a radiation detector.

Dosimeters are provided by *Landauer Crystal Growth Facility* (Stillwater, USA) which consist of a multilayer tape made out mainly of an aluminum oxide layer enfolded by two layers of a polymeric material.

The recovering process of the aluminum oxide is undertaken by Sapra S/A. This work comprises the characterization of the constituents material of the dosimeter, especially the final product, concerning to the possible change that could occur in the dosimetric properties after the recuperation process of the aluminum oxide.

Therefore, this work is looking forward a industrial recovering process which assures a good quality of the final product.

RESUMO

Corundum ou safira ($\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$) é um importante material tecnológico, utilizado em inúmeras aplicações ópticas e eletrônicas e, mais recentemente, como um sensor de radiação para baixas doses e aplicações de curta exposição.

Os dosímetros em estudo são provenientes da *Landauer Crystal Growth Facility* (Stillwater, EUA). Trata-se de fitas multicamadas, onde o material cerâmico encontra-se aprisionado entre duas camadas de um material polimérico.

O processo de recuperação do óxido de alumínio contido nestes sensores, pré – definido, é realizado na empresa *SAPRA S/A*. Este trabalho envolve a caracterização dos materiais que compõem o dosímetro e, principalmente, a caracterização do produto final obtido, verificando se ocorreram mudanças em suas propriedades dosimétricas após passar por todo o processo.

Desta maneira, este estudo está voltado para a recuperação do Al_2O_3 a nível de processo industrial, visando a obtenção de um produto que conserve suas características estruturais e que mantenha suas propriedades dosimétricas.

I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 - O Raio X

A descoberta dos raios X se deu a partir de experimentos com “tubos catódicos”, equipamentos exaustivamente utilizados em experimentos no final do século XIX.

O físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen começou a estudar os chamados “raios catódicos” (nome utilizado para designar o fluxo de elétrons gerado no tubo) em 1894, e passou a observar a radiação que chamaria de “raios X”, por sua natureza desconhecida. Dessa forma, foram determinadas as suas principais propriedades, como a propagação em linha reta, alta capacidade de penetração, indiferença à campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas.

O estudo da difração de raios X em cristais se deu com Laue a partir de 1912, quando discutia aspectos da propagação da luz em cristais com P.P. Ewald. O modelo teórico de Ewald para os cristais consistia em pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de 10^{-8} cm. Dos experimentos de Rontgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios X era dessa ordem. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração dos raios X. Experimentos foram feitos para detectar o fenômeno e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios X para estruturas tridimensionais, obtendo

obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre. Aplicando seus conhecimentos sobre a difração da luz por grades de uma e duas dimensões, Laue formulou uma teoria de difração de raios X para estruturas tridimensionais, obtendo assim o Prêmio Nobel da Física em 1912 (BLEICHER; SASAKI, 2000).

A **Figura I.1** mostra a região do espectro onde se encontra a faixa dos raios X. O comprimento de onda do raio X varia entre 0,4 e 2,5 Å, enquanto que o comprimento médio da luz visível é 6000 Å (BORGES, 1980).

Figura I.1 - Espectro de Ondas Eletromagnéticas (PECHARSKY; ZAVALIJ, 2003).

Os raios X são caracterizados por um campo elétrico oscilante perpendicular à direção de propagação das ondas, cuja variação com o tempo num determinado ponto pode ser expresso pela equação:

$$E = A \sin 2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu \cdot t \right) \quad \text{Equação 1}$$

onde A, λ e ν são, respectivamente, a amplitude, o comprimento e a frequência da onda. O comportamento corpuscular da radiação relaciona a energia da luz ao seu

comprimento de onda da seguinte forma:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 2}$$

onde h é a constante de Planck; ν é a frequência e λ é o comprimento de onda da luz.

Considerando o raio X com o comprimento de onda da ordem de $1\text{\AA}$, a energia de seus fótons é da ordem de kilo-elétronvolts (KeV), mostrando assim, que o raio X é uma luz altamente energética (CULLITY, 1980).

I.1.1 - Emissão de raios X

Os raios X são obtidos (1) pelo bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia; (2) pela exposição de uma substância a um feixe primário de raios X de modo a gerar um feixe secundário de fluorescência de raios X; (3) pelo uso de fontes radioativas artificiais cujo processo de decaimento resulta na emissão de raios X, ou (4) por uma fonte de radiação sincrotron.

A **Figura I.2** mostra um *Tubo de raios X*, que consiste de uma ampola evacuada onde se encontram dois eletrodos: o *cátodo* é constituído por um filamento de Vanádio ou Tungstênio, enquanto o *ânodo* é constituído por um anteparo de metal constantemente resfriado por água. Os dois eletrodos são mantidos a uma grande diferença de potencial, da ordem de KV (Kilo-Volts). O filamento é aquecido pela passagem de corrente, emitindo elétrons que rapidamente atingem o metal. Devido à colisão, os elétrons são rapidamente desacelerados, emitindo raios X em todas as direções, e deixam o tubo através de janelas de berílio, que ajudam a manter o vácuo dentro do tubo e são transparentes aos raios X (BLEICHER, SASAKI 2000; SKOOG

et al, 2002).

Figura I.2 - Seção longitudinal de um tubo de raios X.

Na **Figura I.3**, o fenômeno é analisado a nível atômico: quando o elétron originado do filamento atinge o alvo (I), um elétron da camada K de um átomo do anteparo metálico é liberado na forma de fotoelétron (II), fazendo com que haja uma vacância nessa camada. Para ocupar este espaço, um outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K(III), liberando energia na forma de um fóton de raio X (IV). A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas. A denominação *raios X característicos* se deve ao fato dos fótons transmitidos por transição serem monoenergéticos e, assim, sua energia e intensidade relativa permitem a identificação do elemento de origem (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura I.3 - Produção de raios X a nível atômico (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Os raios X característicos são, portanto, dependentes do nível de energia da eletrosfera e, dessa forma, seu espectro de distribuição em energia é discreto. Como a emissão de raios X característicos é um fenômeno que ocorre com energia da ordem da energia de ligação dos diversos níveis da eletrosfera, as energias de emissão dos raios X característicos variam de alguns eV a dezenas de keV.

As fontes de raios X frequentemente produzem tanto um espectro de linha como um contínuo, como o mostrado na **Figura I.4 (a) e (b)**.

Figura I.4 - (a) Distribuição da radiação contínua produzida em um tubo de raios X com um alvo de Tungstênio e (b) Espectro de raios X obtido com um alvo de Molibdênio (SKOOG et al, 2002).

O espectro contínuo é caracterizado por um limite de comprimento de onda curto (λ_0), bem definido, que é dependente da voltagem de aceleração V , mas independente do material do alvo. Então, λ_0 para o espectro produzido por um alvo de molibidênio a 35 kV (**Figura 4b**) é idêntico ao λ_0 para o alvo de tungstênio na mesma voltagem (**Figura 4a**). O espectro contínuo de uma fonte de feixe de elétrons é o resultado da colisão entre os elétrons do feixe e os átomos do material do alvo. Em cada colisão, o elétron é desacelerado e um fóton de energia de raios X é

produzido. Geralmente, os elétrons do feixe são desacelerados em uma série de colisões; a perda de energia cinética resultante difere de colisão para colisão. Portanto, as energias dos fótons de raios X emitidos variam de uma forma contínua dentro de um considerável intervalo.

A energia máxima dos fótons assim gerados corresponde à desaceleração instantânea do elétrons até a energia cinética nula em uma única colisão. Para esse evento, podemos escrever:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} \quad \text{Equação 3}$$

onde eV , o produto da carga de um elétron pela voltagem de aceleração, é a energia cinética de todos os elétrons no feixe; h é a Constante de Planck e c é a velocidade da luz no vácuo (SKOOG *et al*, 2002).

O espectro de linhas de raios X é resultado das transições eletrônicas que envolvem os orbitais atômicos mais internos. A radiação $K\alpha_1$ mostrada na **Figura I.5** é produzida quando um elétron transita da camada L_{II} para a camada K, enquanto que a radiação $K\beta_1$ é gerada quando o elétron transita da camada M_{II} para a camada K.

Figura I.5 - Diagrama parcial de níveis de energia mostrando as transições comuns que produzem raios X (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Para a radiação $K\alpha_1$, temos $E_{\text{fóton}} = E_K - E_{LII}$. Com essa energia, podemos então obter o comprimento de onda através da equação $\lambda = hc/(E_K - E_{LII})$. Como a energia para cada nível varia com o elemento atômico (alvo), cada tipo de alvo produz radiações características em diferentes comprimentos de onda, como mostrado na Tabela I (BLEICHER, SASAKI 2000; SKOOG *et al*, 2002).

Tabela I - Radiações características de materiais utilizados em tubos de raios X

<i>Elemento</i>	<i>$K\alpha_1$ (Å)</i>	<i>$K\beta_1$ (Å)</i>
Cu	<i>1,54056</i>	<i>1,39221</i>
Mo	<i>0,70930</i>	<i>0,63228</i>
Cr	<i>2,28970</i>	<i>2,08487</i>
Co	<i>1,78896</i>	<i>1,62079</i>
W	<i>0,20901</i>	<i>0,18437</i>
Ni	<i>1,65791</i>	<i>1,50013</i>
Fe	<i>1,93604</i>	<i>1,75661</i>

I.1.2 - O processo de Absorção

Quando um feixe de raios X passa através de uma camada fina de matéria, sua intensidade geralmente diminui em consequência da absorção e do espalhamento. Como mostra a **Figura I.6**, o espectro de absorção de um elemento, assim como o espectro de emissão, é simples e consiste de poucos picos bem resolvidos de absorção. Novamente nesse caso, os comprimentos de onda dos picos são característicos dos elementos e praticamente independentes do seu estado químico.

Uma peculiaridade dos espectros de absorção é o aparecimento de descontinuidades pronunciadas, denominadas *arestas de absorção*, nos comprimentos de onda imediatamente além dos máximos de absorção.

Figura I.6 - Espectro de absorção dos raios X para o chumbo e prata (SKOOG et al, 2002).

A absorção de um *quantum* de raios X provoca a ejeção de um dos elétrons mais internos de um átomo e a consequente produção de um íon excitado. Assim, toda a energia da radiação é dividida entre a energia cinética do elétron (o fotoelétron) e a energia potencial do íon excitado.

A maior probabilidade de absorção aparece quando o *quantum* de energia é exatamente igual à energia necessária para remover o elétron até exatamente a periferia do átomo, isto é, quando a energia cinética do elétron ejetado tende a zero.

Numa dada substância e para um dado comprimento de onda da radiação, a absorção aumenta exponencialmente com a espessura do material atravessado, sendo possível definir um *coeficiente de absorção linear* (μ), tal que:

$$I = I_0 e^{-\mu t}$$

Equação 4

onde I_0 e I são, respectivamente, as intensidades dos feixes de raios X incidente e transmitido, e t é a espessura da substância atravessada (BORGES, 1980; CULLITY, 1980, SKOOG *et al*, 2002).

I.1.3 - Fluorescência de Raios X

Quando um material é irradiado com raios X, a energia desses raios faz com que os átomos do material fluoresçam, emitindo raios X secundário. Cada elemento do material emitirá radiação característica única, de intensidade diretamente proporcional à concentração do elemento no material. Este comportamento é a base da espectrometria de raios X, um dos métodos mais convenientes e exatos de análise elementar.

A medida da radiação fluorescente é feita com um espectrômetro, no qual um tubo de raios X é usado como fonte primária para a irradiação da amostra. A radiação fluorescente de um elemento é medida por um detector que converte a intensidade da radiação fluorescente em sinais elétricos.

A radiação fluorescente de cada elemento ocorre num determinado comprimento de onda, e cristais especialmente projetados são empregados para separar os diversos comprimentos de onda de maneira análoga à dispersão de comprimentos de onda da luz visível efetuada por um prisma (CIENFUEGOS, VAITSMAN, 2000).

I.1.4 - Difração de Raios X

Resumidamente é apresentada a seguir a técnica de *Difração de Raios X (DRX)* baseada nos textos de BORGES (1980) e CULLITY (1980).

A interação entre o vetor campo elétrico da radiação X e os elétrons da matéria que a radiação atravessa, resulta no espalhamento. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados (tanto construtiva quanto destrutiva) porque as distâncias entre os centros espalhadores são da ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O resultado é a *difração*.

Lei de Bragg

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção do feixe não-espalhado penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada (**Figura I.7**). O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios X são: (1) o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda da radiação e (2) os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

Figura I.7 - Difração de raios X por um cristal (SKOOG et al, 2002).

Em 1912, W. L. Bragg tratou a difração dos raios X por cristais como está mostrado na **Figura I.7**. Nesse tratamento, um feixe estreito de radiação atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ e o espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R. Se a distância

$$AP + PC = n\lambda$$

onde n é um número inteiro, a radiação espalhada estará em fase em OCD. Por construção matemática:

$$AP = PC = d \sin\theta$$

onde d é a distância interplanar do cristal. Assim, podemos escrever que as condições para interferência construtiva do feixe no ângulo θ são

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 5

A **Equação 5** é chamada de *Equação de Bragg*.

I.1.4.1 - O Método do Pó

O método de difração de raios X por uma amostra policristalina foi criado pelo cientista holandês P. Debye e pelo suíço P. Scherrer em 1916, e independentemente pelo norte-americano A. Hull em 1917.

A difração de raios X por policristais consiste na aplicação simples da Lei de Bragg, fazendo uso da radiação monocromática, que é obtida pela aplicação de filtros que absorvem os raios X gerados no tubo, e deixam passar apenas um pequeno intervalo de comprimento de onda. A amostra em pó contém um número enorme de monocristais orientados de maneira aleatória, de modo que todas as orientações possíveis são igualmente prováveis e, portanto, todos os valores de distâncias entre planos cristalográficos poderão ser detectados, bastando que cumpram a Lei de Bragg. Dessa forma, no experimento, o comprimento de onda (λ) está previamente escolhido pela combinação do tubo gerador de raios X e do filtro; as distâncias entre os planos cristalográficos (d) dependem da estrutura do material e serão calculadas a partir das medidas experimentais do ângulo de difração (θ) (PECHARSKY, ZAVALIJ, 2003; KLUG, 1954).

I.2. Detectores de Radiação

Detector de radiação é um dispositivo que, colocado em um meio onde exista um campo de radiação, é capaz de indicar a sua presença. Existem diversos processos pelos quais diferentes radiações podem interagir com o meio material utilizado para

medir ou indicar características dessas radiações. Entre esses processos, os mais utilizados são os que envolvem a geração de cargas elétricas, a geração de luz, a sensibilização de películas fotográficas, a criação de defeitos no material, a geração de calor e alteração na dinâmica de certos processos químicos. Normalmente um detector de radiação é constituído por um elemento ou material sensível à radiação e um sistema que transforma esses efeitos em um valor relacionado a uma grandeza de medição dessa radiação. *Dosímetro* é um monitor que mede uma grandeza radiológica ou operacional, mas com resultados relacionados ao corpo inteiro, órgão ou tecido humano (TAUHATA *et al*, 2003; MAGON, 2005).

I.2.1. Detectores utilizando Materiais Isolantes e Semicondutores

Em materiais cristalinos, pode-se dizer, de forma simplificada, que há três bandas de energia em relação à condutividade de elétrons: a *banda de valência*; a *banda de condução* e a *banda proibida*. Essas regiões estão esquematizadas na **Figura I.8**.

Figura I.8 - *Estrutura de bandas em materiais isolantes e semicondutores* (TAUHATA *et al*, 2003).

A largura em energia da banda proibida é o que caracteriza os materiais isolantes, os semicondutores e os condutores. Em um material, o número de elétrons é suficiente para preencher exatamente a banda de valência. Se o material é excitado com energia adequada, elétrons podem ser retirados da banda de valência e serem alçados à banda de condução. Em contrapartida, o elétron retirado provoca um desequilíbrio na carga da estrutura da banda de valência que, pela ausência do elétron, pode ser representado como um *buraco*, com carga positiva. Da mesma forma que um campo elétrico aplicado ao material pode fazer o elétron se mover na banda de condução, o buraco irá se mover no sentido oposto.

Os elétrons existentes em um material com banda proibida larga estão aprisionados na banda de valência e têm dificuldade de penetrar a banda de condução. A adição de pequenas quantidades (algumas partes por milhão) de impurezas adequadas, com excesso de elétrons, pode alterar essa condição. As impurezas doadoras são aquelas que tem um número de elétrons na última camada maior em relação ao material original. Analogamente, uma impureza com falta de elétrons em relação ao material semicondutor irá criar uma configuração deficiente em elétrons e, nesse caso, a impureza é denominada de receptora e a falta de elétrons exerce um papel semelhante ao do buraco criado ao retirar um elétron da banda de valência, mas energeticamente se comporta de forma diferente. Se um elétron é capturado para preencher essa vacância, ele estará menos ligado à estrutura e se situará dentro da banda proibida, ainda que em sua parte inferior.

A passagem da radiação por um material semicondutor com estrutura de bandas provoca a criação de um grande número de pares elétrons-buracos ao longo

da trajetória da partícula, que são coletados pelo campo elétrico aplicado ao material. A energia média gasta para criar um par elétron-buraco é denominada energia de ionização e depende do tipo e energia da radiação incidente (TAUHATA *et al*, 2003).

I.2.2 - Luminescência Opticamente Estimulada (LOE)

Luminescência Opticamente Estimulada (LOE) é a luminescência emitida por um isolante ou semicondutor irradiado, durante sua exposição à luz. A intensidade LOE é uma função da dose de radiação absorvida por um sensor e assim pode ser usado como base de um método dosimétrico de radiação.

O volume sensível de um material luminescente opticamente estimulado consiste de uma massa pequena (de aproximadamente 1 a 100mg) de um material cristalino semicondutor, contendo ativadores convenientes. Esses ativadores, que podem estar presentes na ordem de traço, criam dois tipos de imperfeições na rede cristalina: armadilhas para elétrons, que capturam e aprisionam os portadores de carga e centros de luminescência. A radiação ionizante, ao interagir com os elétrons, cede energia aos mesmos, que são aprisionados pelas armadilhas. Se o material é submetido a uma fonte de luz (UV, visível ou infravermelho), os elétrons aprisionados nas armadilhas são liberados, fazendo com que percam energia nos centros de luminescência. A diferença de energia entre esses dois níveis é emitida através de um fóton na faixa da luz visível. Como o sinal luminoso pode ser proporcional à radiação

incidente, esses materiais são bastante convenientes para serem utilizados como dosímetros (JENSEN *et al*, 2003; MCKEEVER, 2001; BOTTER-JENSEN, L., 2003).

I.3 - Princípios de Proteção Radiológica

Desde a descoberta dos raios X, os riscos e os benefícios da radiação em seres vivos foram bastante observados. Os benefícios trazidos pela utilização de raios X são inegáveis. Sua utilização hoje em dia, deve e é feita de maneira que sejam minimizados os danos causados pela radiação à saúde, através da utilização de filmes fotográficos mais sensíveis, intensificadores de imagem, etc.

Comissões internacionais e nacionais de especialistas em Proteção Radiológica realizam estudos para estabelecer níveis de exposição seguros para os trabalhadores, ocupacionalmente expostos à radiação ionizante, bem como propor maneiras seguras de utilização das fontes de radiação.

Os objetivos da proteção contra as radiações são a prevenção ou a diminuição dos seus efeitos somáticos e a redução da deterioração genética dos povos, onde o problema das exposições crônicas adquire importância fundamental.

Considera-se que a dose acumulada num período de vários anos seja o fator preponderante, mesmo que as doses intermitentes recebidas durante esse período sejam pequenas (TAUHATA *et al*, 2003; MAGON, HORNOS, 2000; NOUALHEITAS, 2001; ANDREUCCI, 2001).

I.4 - Considerações sobre o Óxido de Alumínio

O termo alumina é utilizado para designar materiais aluminosos de todos os tipos, óxidos de alumínio anidros e hidratados indiscriminadamente, óxidos de alumínio calcinados ou substancialmente isentos de água sem distinção das fases, e a α -Alumina (Corundum).

A história do Al_2O_3 na dosimetria teve início nos anos 50, quando um grande número de materiais foram investigados para a determinação de suas propriedades termoluminescentes. Nessa época, a escolha do material luminescente dependia exclusivamente de sua disponibilidade.

Monocristais (rubi, safira) e pós sinterizados (pastilhas cerâmicas, fitas), puros ou dopados, têm sido preparados com o propósito de se obter materiais com boas propriedades dosimétricas. Como resultado desses estudos, muitas formas de alumina produzidas são agora encontradas, caracterizadas por uma grande faixa de medidas, boa linearidade e espectro de emissão, dentre outras propriedades favoráveis.

A introdução do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ como um material dosimétrico abriu a possibilidade de muitas aplicações promissoras para medidas de alta sensibilidade, particularmente para exposições de curta duração em dosimetria ambiental e pessoal. O Al_2O_3 de grau dosimétrico encontra-se disponível em um grande número de fontes: Harshaw Saint-Gobain (Cleveland, EUA), Landauer Crystal Growth Facility (Stillwater, EUA) e Nextep Technologies (Stillwater, EUA).

Geralmente, os materiais utilizados em dosimetria encontram-se no formato de discos, com 5 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. O Al_2O_3 utilizado como

dosímetros pela Landauer LuxelTM está na forma de pó (JENSEN, 2003). Para se obter um material com alta qualidade dosimétrica, é necessário que o crescimento do Al_2O_3 seja feito em atmosfera redutora e na presença de carbono (AKSELROD *et al*, 1993). Como resultado, as impurezas representadas por átomos de carbono, agem como catalisadores para a formação de centros de vacância de oxigênio e estão presentes acima de 5000 ppm (JENSEN, 2003).

Na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, os íons Al^{3+} ocupam dois de cada três interstícios octaédricos. Cada íon O^{2-} ocupa um sítio de simetria C_2 e é rodeado por quatro vizinhos Al^{3+} , que ocupam sítios de simetria octaédrica distorcidos nos quais são circundados por seis íons O^{2-} arranjados em dois triângulos com três íons O^{2-} cada: um no plano acima e um triângulo invertido no plano inferior. As vacâncias de oxigênio, neutras e carregadas (F , F^+ e *F-centre clusters*), representam um papel importante como centros de luminescência. A existência do F^+ , em particular, é essencial para a emissão OSL, uma vez que tem papel de centros de recombinação para elétrons resultando em centros F excitados. A **Figura I.9** representa esquematicamente a α -alumina.

Figura I.9 - Representação esquemática da α -alumina.

II – OBJETIVOS

Tendo em vista o custo dos sensores de Al_2O_3 utilizados nas empresas, decidiu-se em associação com a *Empresa Sapra – Landauer* investigar a possibilidade de sua recuperação. Portanto, os objetivos deste trabalho são:

- Caracterizar por difração de raios X, fluorescência e espectroscopia de IR, os materiais que compõem os sensores recebidos, bem como o produto recuperado;
- Realizar estudos gerais de parâmetros envolvidos no processo de recuperação do material cerâmico.

III – PARTE EXPERIMENTAL

III.1 – Equipamentos, Materiais e Acessórios

III.1.1 – Forno Elétrico Tipo Mufla de fabricação *EDG Equipamentos e Controle Ltda*, modelo EDGCON 1P, com limite de temperatura de 1000 °C, 106 cm de comprimento e duas aberturas em suas extremidades, com dimensões (15 x 15) cm cada, vedadas por placas de aço;

III.1.2 – Balança Analítica Balmak, modelo MP- 5, com capacidade para 5 Kg e precisão de três casas decimais;

III.1.3 – Espectrofotômetro de Infravermelho BOMEM MB-102 FTIR, equipado com um detector na faixa de 4000 – 400 cm^{-1} ;

III.1.4 – DSC Netzsch modelo 200;

III.1.5 – TG/DTA SDT 2960, com termopares da amostra e da referência de Pt – Pt/Rh 13% com escala sensível de 0,1 µg e precisão de 1%;

III.1.6 – Aço 316-L, Alumina, Ferro Metálico e Alumínio Metálico, utilizados para a confecção das bandejas;

III.1.7. Termopar do tipo K, com 60cm de comprimento (BORCHARDT; GOMES, 1979);

III.1.8 - Difratômetro Automático de Pó Rigaku Denki.

III.1.9 - Descrição dos Sensores como Recebidos: Cada dosímetro tem como elemento central uma fita multicamada, com dimensões aproximadas de 17 x 28 x 0,30 mm, a qual é composta por duas fases: uma **cerâmica**, sensível à radiação, e uma **polimérica**, responsável pela sustentação da fase cerâmica.

Estas fases estão dispostas em três camadas observáveis: a fase polimérica constitui duas camadas externas que aprisionam uma camada interna da fase cerâmica. A camada polimérica estrutural possui 0,10 mm de espessura e a protetiva, cerca de 0,05 mm. O pó cerâmico é adicionado a um agregante e então é aprisionado entre ambas as fitas, formando uma camada translúcida com cerca de 0,15 mm de espessura. A **Figura III.1** apresenta a disposição das fases que compõem a fita dosimétrica.

Figura III.1 - Seção transversal das fitas dosimétricas, evidenciando as três camadas visíveis.

A fita encontra-se encapsulada por um envólucro constituído por um polímero negro no lado interior e revestido externamente por uma camada de papel (**Figura III.2**). O envólucro em formato hexagonal possui aproximadamente 40 mm de comprimento na diagonal. Estes dispositivos individuais são fornecidos em rolos, estando os dosímetros individuais ligados entre si por sacos poliméricos transparentes, os quais formam uma fita contínua.

Figura III.2 - (A) Fita multicamada encapsulada por um envólucro hexagonal, revestida internamente por um polímero negro e externamente por uma camada de papel (B) Alguns dosímetros fornecidos individualmente e (C) No formato de rolos.

III.2 – Metodologia Experimental

III.2.1 - O Método de Rietveld

O *Método de Rietveld (MR)*, apresentado de uma forma simplificada, está baseado nos textos de SANTOS (1990) e RIETVELD (1969).

Em 1969, Rietveld propôs um método de refinamento de estruturas cristalinas com dados de difração de nêutrons, baseado nas intensidades dos perfis dos picos. O método diferia dos outros até então utilizados e que faziam uso da intensidade integrada dos picos como observações. Nesse caso, as observações são as intensidades dos pontos obtidos num processo de varredura passo a passo da difração de nêutrons, com incremento e tempo de contagem constantes, e os perfis de picos de difração eram ajustados durante o refinamento utilizando uma função de Gauss. A partir daí, as funções usadas no ajuste do perfil dos picos serão chamadas de funções de perfil.

Posteriormente, o método foi adaptado para a sua utilização com dados de *difração de raios X*, e várias funções de perfil foram testadas, como por exemplo, as funções de Lorentz, Voigt e Pearson.

O Método de Rietveld (MR) produz valores refinados dos parâmetros da estrutura cristalina. O perfil é ajustado, ponto a ponto, ao obtido experimentalmente através do refinamento de vários parâmetros (largura a meia altura dos picos, fator de escala, posições atômicas, radiação de fundo, entre outros) pelo método dos mínimos quadrados. O MR possui algumas vantagens sobre o método da decomposição dos

picos, devido a superposição de mais de uma reflexão, para então calcular as intensidades integradas dos picos, entre as quais podemos citar:

- a) análise simultânea de várias fases presentes em uma amostra;
- b) a grande precisão obtida nos parâmetros de rede, mesmo quando ocorre superposição de picos no difratograma;
- c) refinar os parâmetros de vibração anisotrópicos dos átomos;
- d) realizar a análise quantitativa das fases presentes na amostra sem a necessidade de um padrão interno ou curva de calibração. Permite, também, a determinação da proporção de amorfo se um padrão interno for utilizado;
- e) determinação do tamanho médio de cristalito e microdeformações na rede;
- f) correção de orientação preferencial;
- g) possibilidade de determinar a estequiometria do material estudado.

Intensidade dos Pontos do Perfil

No método de Rietveld, os dados experimentais são as intensidades obtidas num processo de varredura passo a passo com incremento em 2θ e tempo de medida constantes.

A intensidade calculada y_{ic} é dada por:

$$y_{ic} = \sum_f S_f \sum_k J_k L_{pk} |F_{kf}|^2 G_{ikf} a_{ikf} P_{kf} + y_{bi} \quad \text{Equação 6}$$

onde S é o fator de escala da fase f o qual é utilizado na análise quantitativa; J_k é a multiplicidade da k^a reflexão de Bragg; L_{pk} é o fator de Lorentz-polarização; F_k é o

fator de estrutura; G_k é uma função para ajustar o perfil do k° pico de Bragg (função de perfil) cuja variação da largura a meia altura está relacionada com as condições experimentais, o tamanho médio de cristalito e as microdeformações na rede; a_k é a função de assimetria; P_k é a função de orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo (background) no i° ponto.

Fator Estrutura (F_k): representa a onda espalhada pelo conjunto de todos os átomos de uma cela unitária. É definido como sendo:

$$F_{ph} = A_{ph} + iB_{ph} \quad \text{Equação 7}$$

onde A e B representam as partes real e imaginária do *Fator de Estrutura*. Se a estrutura é centrossimétrica e o centro de inversão é localizado na origem da cela unitária, B é zero. Desde que a intensidade observada é relacionada com o quadrado dessa quantidade, a expressão

$$F_c^2 = A^2 + B^2 \quad \text{Equação 8}$$

é calculada para todos os dados de difração.

Fatores de Escala (S_h e S_{ph}): Existem dois tipos de *Fatores de Escala* para dados de difração por pó: o fator de escala do histograma, S_h , é aplicado a reflexões de todas as fases na amostra e o fator de escala da fração de fase, S_{ph} , é aplicado apenas para reflexões da p° fase. S_{ph} é proporcional à composição da cela unitária na amostra, podendo ser convertido a outras composições, de maneira apropriada. Por exemplo, frações de massa, W_p , indicada pela equação9:

$$W_p = \frac{S_{ph} m_p}{\sum_{p=1}^N S_{ph} m_p} \quad \text{Equação 9}$$

onde m_p é a massa da cela unitária para a fase p . As frações de massa para amostras com mais de uma fase são automaticamente computadas durante o refinamento.

Multiplicidade (J_k): Quando feixes refletidos por diversos planos reticulares se superpõem em um único pico de difração, ocorre um aumento de intensidade de tal pico. Esse aumento de intensidade é considerado ao ser introduzido o fator de multiplicidade da reflexão. Na técnica de difração de pó o valor J_k depende da simetria do cristal. Pela equação de Bragg torna-se evidente que com radiação monocromática, todos os planos equivalentes por simetria com mesma distância interplanar refletirão no mesmo ângulo.

Fator de Lorentz (L) e Fator de Polarização (p): O Fator de Lorentz reúne a aleatoriedade de distribuições dos planos de um grande número de partículas que podem estar orientados de forma ligeiramente diferente da condição de difração com o número de partículas que contribuem com a difração nessas condições.

$$L = \frac{1}{4 \sin^2 \theta_B \cos \theta_B} \quad \text{Equação 10}$$

Outro fator está relacionado com a interação da radiação eletromagnética com o elétron. A equação de Thomson para a intensidade de espalhamento de um feixe de raios X por um único elétron fornece o termo dado pela equação 11, sendo este o

fator de polarização.

$$p = 1 + \cos^2 2\theta$$

Equação 11

Combinando os dois últimos fatores, tem-se o fator Lorentz-polarização dado pela equação X.

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

Equação 12

Função de Perfil (G): É uma função utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração durante o refinamento pelo método dos mínimos quadrados. Alguns resultados, como os parâmetros térmicos, são sensíveis à função do perfil; sendo assim, a função deve ser escolhida adequadamente. Nesse trabalho, foi utilizada a *Pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada* (pV-TCHZ), dada pela equação 13. A gaussiana possui uma função H_G diferente da lorentziana H_L . Isso permite relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase sendo refinada.

$$pV\text{-TCHZ} = \eta L + (1-\eta)G$$

Equação 13

onde $\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3$; $q = H_L/H$

$$H = \left(H_G^2 + AH_G^4 H_L + BH_G^3 H_L^2 + CH_G^2 H_L^2 + DH_G H_L^4 + H_L^5 \right)^{1/5}$$

onde $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$, $D = 0,07842$ são constantes de normalização, e as componentes de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L) da largura total a meia altura são:

$$\Gamma_G = \left(Utg^2 \theta + Vtg \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \right)^{1/2}$$

Equação 14

$$\Gamma_L = \left(X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Os parâmetros Z e Y, que variam com $(1/\cos \theta)$, podem ser relacionados com o tamanho de cristalito através da equação de Sherrer, e os parâmetros U e X, que variam com $\tan \theta$, podem ser relacionados com a microdeformação da rede.

Função de Orientação Preferencial (O_{ph}): Em certas amostras aparece uma tendência dos cristalitos orientarem-se segundo uma ou mais direções em decorrência dos seus respectivos hábitos, ao invés de assumirem a distribuição aleatória pressuposta pelo método do pó. Existem duas correções para a orientação preferencial no GSAS, indicadas pelas **equações 16 e 17**:

$$O_{ph} = \frac{1}{M_p} \sum_{j=1}^{M_p} \left(R^2 \cos^2 A_j + \frac{\sin^2 A_j}{R_0} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{Equação 16}$$

onde A_j é o ângulo entre o eixo da orientação preferencial e o vetor de reflexão h_p .

$$O_{ph} = \frac{1}{M_p} \sum_{j=1}^{M_p} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(R_0^2 B_{kj}^2 + \frac{1 - B_{kj}^2}{R_0} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad \text{Equação 17}$$

onde $B_{kj} = \cos A_j \sin \theta + \sin A_k \sin A_j \cos \theta$ e $0 \leq \Delta_k \leq 2\pi$.

Indicadores da Qualidade do Refinamento:

R_p : índice de perfil

$$R_p = \frac{\sum |I_0 - I_c|}{\sum I_0}$$

Equação 18

R_{wp} : R -perfil ponderado

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{M_p}{\sum wI_0^2}}$$

Equação 19

III.2.2 – Procedimentos Realizados

III.2.2.1 - Caracterização polimérica por IR: O espectro de infravermelho do polímero foi obtido após a sua retirada com clorofórmio e obtenção de fragmentos extremamente pequenos, através do corte da fita polimérica, os quais foram inseridos em KBr e pastilhados. As pastilha foi utilizada na espectroscopia de IR, sendo realizadas 16 leituras para a obtenção do espectro.

III.2.2.2 - Confirmação do tempo de Primeira Calcinação: Coletou-se uma pequena amostra do produto de primeira calcinação com diferentes tempos: 30 min, 40 min, 1h, 1,5h e 2h. Cada amostra foi inserida em KBr e pastilhada. As pastilhas foram utilizadas na espectroscopia de IR.

III.2.2.3 - Determinação do Perfil de Temperatura da Mufla: Foram construídos orifícios nas placas de abertura e fechamento da mufla, a cada 2,5 cm, com 1 cm de diâmetro, dispostos simetricamente em formato de cruz, conforme indica a **Figura III.3**. Através destes orifícios foi inserido um tubo de aço inox, com 0,9 cm de diâmetro, que atravessou toda a dimensão do forno e atingiu o orifício simétrico contido na placa da outra extremidade.

Figura III.3 - *Disposição dos orifícios nas portas de entrada e saída da mufla.*

Utilizou-se um termopar do tipo K que foi inserido no tubo de aço inox. A leitura da temperatura foi registrada em intervalos determinados ao longo do tubo e indicada por um multímetro acoplado ao termopar. Quando a leitura era feita num determinado orifício, os demais eram vedados para que o fluxo de ar do ambiente não interferisse na leitura da temperatura. Desta forma, registraram-se as temperaturas ao longo do tubo em cada orifício.

III.2.2.4 – DSC: Para a Calorimetria Diferencial de Varredura, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 300 °C, a uma taxa de 10°C/min.

III.2.2.5 – TG/DTA: A massa da amostra foi de 9,0436 mg, tendo como referência a α -alumina, em ar sintético com fluxo de 100mL/min e razão de aquecimento de 20°C/min num intervalo de 30 a 800°C.

III.2.2.6 - Preparo das Amostras para a Primeira Calcinação: Cada caixa contendo uma massa de aproximadamente 9 Kg de fitas dosimétricas teve o seu conteúdo separado em 18 frascos com 500g de sensores cada. Em seguida foram etiquetados com informações relativas à identificação da caixa e do número do frasco correspondente.

III.2.2.7 - Preparo das Amostras para a Segunda Calcinação: Após o término da primeira calcinação, o material calcinado foi retirado do recipiente com o auxílio de uma espátula de alumínio e triturado em almofariz com o auxílio de pistilo. Determinou-se a massa da amostra obtida e esta foi armazenada em recipientes plásticos devidamente etiquetados.

III.2.2.8 - Determinação de Si, Fe, Mn, Cr, Cu e Ti em Amostras de óxido de alumínio por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido: As medidas foram realizadas pelo Centro de Caracterização e

Desenvolvimento de Materiais da UFSCar, determinando-se o percentual dos elementos de interesse contidos nas amostras.

III.2.2.9 - Determinação do Tempo de Segunda Calcinação: Para a determinação do tempo de segunda calcinação, observou-se a formação de chama no material durante a calcinação na mufla. Enquanto a chama permanece, ainda há material orgânico. Porém, o término da chama não significa que todo o material orgânico tenha sido eliminado. Portanto, a determinação do tempo de segunda calcinação é obtido em testes que se fazem após o término da chama, da seguinte forma: determina-se um tempo após o término da chama (por exemplo, cinco minutos) e observa-se o material no interior da bandeja. Se ainda há material orgânico a ser calcinado, inicia-se o teste novamente e observa-se o material após dez minutos de término de chama, ou um tempo menor, determinado de acordo com a quantidade de material orgânico restante.

III.2.2.10 - Preparação da amostra para a Difração de Raios X:

Calcinou-se 80 g do material resultante da primeira queima, em forno tipo mufla por 2 h e 25 min. Após ser peneirado, retirou-se uma pequena quantidade do material cerâmico para ser usado como amostra na difração de raios X.

III.2.2.11 - Coleta de Dados de Difração de Raios X: Os dados de difração de raios X foram coletados de dois modos diferentes: no primeiro modo a

varredura foi contínua com velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$ entre $20 < 2\theta < 100^\circ$ visando somente identificar as fases presentes na amostra; no segundo modo a coleta de dados foi realizada com varredura passo a passo, com tempo de contagem de 5 s por passo e passo de $0,02^\circ$ (2θ) entre $20 < 2\theta < 100^\circ$. Os padrões de difração de raios X (**DRX**) foram medidos com a radiação $\text{CuK}\alpha$ em um difratômetro automático de pó Rigaku Denki e gerador de ânodo rotatório.

III.2.2.12 - Identificação das Fases Presentes na Amostra: A identificação da fase foi realizada fazendo-se uso do banco de dados PDF-ICDD, através do pacote de programas JADE 5.0, no qual observou-se a concordância entre as reflexões observadas e as armazenadas no banco de dados PDF. A confirmação da presença da fase deu-se pelo Método de Rietveld e pela base de dados Inorganic Centre Structure Database (ICSD, 2001). Após a identificação da fase, foi adotado como modelo estrutural de partida para os refinamentos de Rietveld a estrutura do Corundum encontrada no ICSD e o programa GSAS (LARSON, 2000).

IV - RESULTADOS

IV.1 - Caracterização das Partes que Compõem o Dosímetro

IV.1.1 - Caracterização da Camada Polimérica por IR e DSC

Para a análise de IR, obteve-se o espectro mostrado na **Figura IV.1**.

Figura IV.1 - Espectro de IR da camada polimérica do sensor.

A **Tabela II** mostra a identificação dos possíveis grupamentos químicos responsáveis pela absorção, em função do comprimento de onda.

Tabela II - Possíveis grupamentos químicos presentes nas camadas poliméricas do sensor

Pico	(λ, cm^{-1})	Grupamento Característico
1	1720,29	Deformação axial de C=O de carbonila
2	1257,91	Deformação axial de C-C(=O)-O de éster
3	1098,21	Deformação axial assimétrica de O-C-C de éster

Os grupos carbonila de éster absorvem entre $1750 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ (SKOOG, 2002). Esta absorção, em conjunto com as absorções a 1257 cm^{-1} e 1098 cm^{-1} é característica de grupamentos éster. Portanto, o polímero deve ser um *poliéster*.

A **Figura IV.2** mostra a curva de DSC obtida durante aquecimento do polímero. Observa-se a existência de um pico endotérmico a 257,8°C. A entalpia associada à fusão do material é de -52,70 J/g. Os valores obtidos estão associados a uma série de poliésteres, mas essa identificação não faz parte do objetivo principal deste trabalho.

Figura IV.2 - Curva de DSC da parte polimérica do sensor.

IV.1.2 - Caracterização da Fase Cerâmica do Sensor por DRX

A **Figura IV.3** mostra o difratograma de raios X normalizado, obtido do material cerâmico recuperado durante o processo. Primeiramente foram obtidos os dados sobre todas as supostas fases que poderiam existir. Para isso foi utilizada a base de dados do International Centre of Structural Database (ICSD), chegando-se a conclusão de que há apenas uma única fase. A **Tabela III** mostra o resultado da pesquisa para a fase Corundum, ou α – alumina. As estratégias de refinamento pelo Método de Rietveld serão descritas no item **IV.8**.

Figura IV.3 - Difratograma normalizado do material cerâmico recuperado.

Tabela III - Dados obtidos para o corundum sobre a forma e o grupo espacial utilizando a base de dados do ICSD de 1994

ICSD-Code	Forma	Grupo Espacial
9545	(Al _{1.948} Cr _{0.052}) ₂ O ₃	R3-CH
9770	Al ₂ O ₃	R3-CH
9771	Al ₂ O ₃	R3-CH
9772	Al ₂ O ₃	R3-CH
9773	Al ₂ O ₃	R3-CH
9774	Al ₂ O ₃	R3-CH
9775	Al ₂ O ₃	R3-CH
10425	Al ₂ O ₃	R3-CH
10426	Al ₂ O ₃	R3-CH
24005	Al ₂ O ₃	R3-CR
24851	Al ₂ O ₃	R3-CH
25778	Al ₂ O ₃	R3-CH
26790	Al ₂ O ₃	R3-CR
31545	Al ₂ O ₃	R3-CH
31546	Al ₂ O ₃	R3-CH
31547	Al ₂ O ₃	R3-CH
31548	Al ₂ O ₃	R3-CH
33639	Al ₂ O ₃	R3-CR
200140	Al ₂ O ₃	R3-CH
200141	Al ₂ O ₃	R3-CH
63647	Al ₂ O ₃	R3-CH
63648	Al ₂ O ₃	R3-CH
68591	Al ₂ O ₃	R3-CH
73076	Al ₂ O ₃	R3-CH
73724	Al ₂ O ₃	R3-CH
73725	Al ₂ O ₃	R3-CH
64713	Al ₂ O ₃	R3-CH
20856	Al _{1.98} Cr _{0.02} O ₃	R3-CH
85194	Al _{1.98} Cr _{0.02} O ₃	R3-CH
43732	Al ₂ O ₃	R3-CH
60419	Al ₂ O ₃	R3-CH
88027	Al ₂ O ₃	R3-CH
88028	Al ₂ O ₃	R3-CH
88029	Al ₂ O ₃	R3-CH

IV.1.3 - Determinação de elementos presentes na Fase Cerâmica do Sensor por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido

Uma amostra do óxido de alumínio recuperado segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3, descritos mais adiante, foi utilizada para a determinação de possíveis elementos presentes. Os resultados estão descritos na **Tabela IV**.

Tabela IV- *Percentual de alguns óxidos na amostra de Óxido de Alumínio recuperada segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3*

Constituintes	(%) na Amostra Recuperada
SiO ₂	2,37 ± 0,001
Fe ₂ O ₃	< 0,001
MnO	0,001 ± 0
CuO	< 0,001
Cr ₂ O ₃	< 0,001
TiO ₂	< 0,001

IV.2 - Comportamento Térmico do Sensor Analisado por TG/DTA

A curva simultânea de TG/DTA de fragmentos do sensor é mostrada na **Figura IV.4**.

Figura IV.4 - Curva TG/DTA para fragmentos do sensor

Na curva TG podemos observar que a amostra permanece estável até 260°C e apresenta, em sequência, dois estágios de decomposição. O primeiro estágio ocorre entre 260 e 480 °C seguido pelo segundo estágio na faixa de 480 a 594 °C. O resíduo sólido presente na amostra é estável até 1200°C, não existindo perda ou ganho de massa durante o procedimento. Os dois estágios observados foram atribuídos à queima da matéria orgânica na amostra analisada. O resíduo obtido corresponde a 43% da massa total da amostra.

A curva DTA da **Figura IV.4** mostra um pico endotérmico entre 230 e 280°C com mínimo em 250°C, indicando que ocorreu fusão da parte polimérica que reveste o sensor. As oscilações observadas de 320 a 410°C são devido à evaporação da parte polimérica que cobre o sensor e começa a se decompor em meio viscoso. De 410 a 610°C são observados dois picos exotérmicos, que indicam a queima de matéria orgânica da amostra. Acima de 610°C não há mais a observação de picos.

IV.3 - Etapas Básicas do Processo de Recuperação do Al₂O₃ dos Sensores

Na primeira etapa, a qual foi chamada de “*primeira calcinação*”, as fitas são inseridas num recipiente adequado, sendo este submetido à chama direta. A calcinação ocorre no interior de uma capela, sob um sistema de calefação, permitindo que os gases queimados e os produtos formados durante a queima sejam liberados. O objetivo da primeira calcinação é a eliminação desses gases e, consequentemente, a redução de massa da amostra calcinada, diretamente relacionada com a decomposição polimérica dos sensores. O resultado final desta queima é um material que contém o

produto de calcinação da parte orgânica agregado ao material cerâmico. A segunda etapa do processo, a qual foi chamada de “segunda calcinação” consiste na acomodação deste material resultante da primeira calcinação em recipientes que foram inseridos num forno tipo mufla, à temperatura controlada, para a eliminação completa da parte orgânica e posterior recuperação do material cerâmico. As **Figura IV.5** a **IV.16** ilustram as etapas envolvidas durante o processo de recuperação, partindo da coleta dos sensores até chegarmos ao material embalado.

Figura IV.5 - Sensores armazenados em Lotes

Figura IV.6 - Sensores em Recipiente de alumínio

Figura IV.7 - Primeira Calcinação

Figura IV.8 - Recipiente de alumínio após a Primeira Calcinação

Figura IV.9 - *Produto de Primeira Calcinação*

Figura IV.10 - *Produto de Primeira Calcinação triturado*

Figura IV.11 - *Produto de Primeira Calcinação acomodado em bandeja de alumínio*

Figura IV.12 - *Mufla onde é realizada a Segunda Calcinação*

Figura IV.13 - *Bandejas acomodadas no interior do forno durante a calcinação*

Figura IV.14 - *Material Cerâmico obtido após a Segunda Calcinação*

Figura IV.15 - *Material Cerâmico peneirado*

Figura IV.16 - *Óxido de Alumínio recuperado e embalado*

IV.4 - Estudo dos Parâmetros envolvidos na Primeira Calcinação

IV.4.1 - Quantidade de Fitas Dosimétricas a Serem Calcinadas/Dia

A Empresa Sapra S/A recebe da *Landauer Crystal Growth Facility* as fitas dosimétricas acomodadas em caixas de papelão com 9 kg de fitas por caixa. A intenção da empresa é recuperar o Óxido de Alumínio de 1 (uma) caixa de fitas dosimétricas ao dia, ou seja, 9 kg de fitas dosimétricas a cada dia útil, em horário comercial. Isso equivale, exatamente, a queima de 1 kg de fitas dosimétricas por hora de trabalho.

IV.4.2 - Local destinado à Primeira Calcinação

Área de aproximadamente 4,5m², onde a calcinação é feita em capelas. Os gases gerados são eliminados para o ambiente externo com o auxílio de um exaustor, a fim de se obter uma boa circulação dos produtos liberados durante a calcinação. Considerando a área útil do local, realizou-se a instalação de dois sistemas de

conjunto e capela, conforme mostra a **Figura IV.17**.

Figura IV.17 - *Disposição dos queimadores em capelas, no local destinado à Primeira Calcinação.*

Partindo-se do princípio de que 1 kg de fitas dosimétricas devem ser calcinadas a cada hora, chega-se à conclusão de que, em uma hora, cada queimador deverá calcinar 500 g de sensores.

IV.4.3 - Organização dos Sensores em Lotes

Para facilitar o andamento do processo, o operador responsável pela primeira calcinação irá retirar os lotes de fitas dosimétricas para a queima, sempre iguais e em ordem. Vários locais foram testados para o armazenamento dos lotes, como sacos plásticos e caixas de papelão pequenas. Contudo, afim de se criar uma maneira de rastrear o material recuperado, armazenou-se as fitas dosimétricas em recipientes plásticos com dimensões (14,1 x 14,1 x 5,2) cm, os quais são facilmente encontrados no mercado, possuem boa durabilidade, fácil manuseio devido ao formato, possuem tampas e podem ser etiquetados. As etiquetas permitem o rastreamento e possuem a

seguinte identificação: **XX.YYY.ZZZ**, onde:

XX: Lote de envio dos Estados Unidos;

YYY: Número da caixa do lote de envio;

ZZZ: Número do recipiente plástico de cada caixa;

Assim, para uma caixa contendo 9 kg de fitas dosimétricas, existem 18 recipientes plásticos, cada um deles contendo 500g de fitas, como determinado anteriormente. Dessa maneira, uma identificação do tipo 02.053.015 é referente ao recipiente plástico de número 15, pertencente à caixa número 53, que está contida no segundo lote de envio.

IV.4.4 - Escolha dos Materiais de Fabricação dos Recipientes para a Primeira Calcinação

IV.4.4.1 - Primeiro Teste: Recipiente de aço

Iniciou-se o processo pela escolha de um recipiente de aço devido à necessidade de resistência à altas temperaturas da chama. O recipiente possui 15cm de diâmetro, a fim de acomodar os 500g de fitas dosimétricas a serem calcinadas. A parte superior do recipiente (“tampa”) possui um orifício central, com 4 cm de diâmetro, onde foi inserido um duto para que os gases gerados durante a calcinação fossem eliminados para o ambiente externo. Neste duto foi acoplado um maçarico, com a finalidade de queimar os gases que passam por ele, garantindo assim uma combustão completa. O recipiente contém na tampa um sistema de travas, impossibilitando a sua abertura durante a operação. No primeiro teste, calcinou-se

500g de fitas por uma hora. Após o resfriamento do recipiente, o produto resultante foi triturado em almofariz e submetido à segunda calcinação em bandejas de alumínio. No final da calcinação, notou-se uma coloração amarelada no óxido de alumínio recuperado.

Possivelmente podemos atribuir essa coloração diferenciada à uma contaminação da amostra por ferro metálico (Fe) presente na composição do aço na panela. Assim, conclui-se que as fitas dosimétricas não podem entrar em contato com alguns elementos contaminantes durante a calcinação, entre eles, o ferro (Fe). A **Tabela V** mostra os resultados da Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido, para a determinação de possíveis elementos presentes na amostra com coloração amarela. Os mesmos resultados são comparados com aqueles obtidos para uma amostra recuperada segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3.

Tabela V - Percentual de alguns óxidos na amostra de óxido de alumínio recuperada (I) segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3 e (II) segundo os procedimentos IV.4.4.1 e IV.5.3.3

Óxidos constituintes	% dos óxidos na condição (I)	% dos óxidos na condição (II)
SiO ₂	2,37 ± 0,001	2,46 ± 0,04
Fe ₂ O ₃	< 0,001	0,031 ± 0,001
MnO	0,001 ± 0	0,001 ± 0
CuO	< 0,001	< 0,001
Cr ₂ O ₃	< 0,001	0,003 ± 0
TiO ₂	< 0,001	0,005 ± 0

Os dados obtidos mostram um aumento na porcentagem de alguns óxidos, entre eles o de Ferro, Cromo e Titânio, possivelmente inseridos na amostra através do recipiente de aço. Assim, este primeiro teste demonstrou que não é possível calcinar os sensores diretamente em recipiente de aço durante a *primeira calcinação*.

IV.4.4.2 - Segundo Teste: Recipiente de alumínio inserido em recipiente de aço

O recipiente de alumínio foi previamente fabricado, possuindo 14cm de diâmetro, acomodando bem os 500g de fitas dosimétricas. O recipiente de aço no qual foi inserido o de alumínio é o mesmo citado no anterior. O diferencial é uma chapa circular (aproximadamente 14cm) de alumínio inserida entre o recipiente interno e a sua tampa. Essa chapa possui dois orifícios de aproximadamente 4cm de diâmetro, e tem como finalidade a criação de caminhos até o duto de saída dos gases, promovendo barreiras para que os gases não arrastem o material a ser recuperado.

Realizou-se, então, neste novo sistema, uma calcinação de 500g de fitas dosimétricas por aproximadamente 1 hora. Da mesma forma, o produto da calcinação foi retirado do recipiente de alumínio, triturado em almofariz e levado ao forno tipo mufla para a calcinação em bandejas de alumínio. Após a eliminação de toda a parte orgânica, notou-se que o óxido de alumínio recuperado possuía a mesma coloração branca anteriormente observada nas fitas dosimétricas e na amostra de óxido de alumínio padrão. O percentual dos constituintes da amostra recuperada já foram descritos na **Tabela V**.

IV.4.5 - Determinação do Tempo de Primeira Calcinação

Com o sistema de calcinação e a massa de 500g de fitas dosimétricas pré-determinados, determinou-se o tempo ideal de queima dessa massa, para não haver perda de tempo durante o processo e também para se eliminar a maior quantidade possível de material orgânico durante a calcinação.

O tempo ideal de primeira calcinação foi determinado analisando o material calcinado por Espectroscopia no Infravermelho. Para as análises, foram coletadas amostras das fitas em calcinação, com diferentes tempos de queima: 30min, 40min, 50min, 1,5 hora e 2 horas. Os espectros de infravermelho referentes à cada amostra estão mostrados nas **Figuras IV.18 a IV.22**:

Figura IV.18 - 30 minutos de Primeira Calcinação.

Figura IV.19 - 40 minutos de Primeira Calcinação.

Figura IV.20 - 50 minutos de Primeira Calcinação.

Figura IV.21 - 1 h e 30 min de Primeira Calcinação.

Figura IV.22 - 2 h de Primeira Calcinação.

As amostras referentes aos tempos de primeira calcinação de 30 e 40 minutos apresentaram uma dureza superior às demais, um brilho maior (maior quantidade de polímero agregado), foram mais difíceis de serem retiradas do recipiente de alumínio e também mais difíceis de serem trituradas. Já as amostras com tempo de calcinação superiores a 50min foram fáceis de serem retiradas do recipiente de alumínio e mais fáceis de serem trituradas.

Através dos espectros de infravermelho nota-se que a banda de carbonila ($1750 - 1715 \text{ cm}^{-1}$), presente em poliésteres, desaparece em 50 minutos de queima, o que pode ser um indício de que, neste intervalo de tempo, já houve a decomposição de grande parte do polímero. Dessa forma, adotou-se o intervalo de tempo de 50 minutos como o tempo necessário para a primeira calcinação das fitas dosimétricas.

Mais adiante, no item IV.5.7, alguns testes mostrarão a influência do tempo de primeira calcinação na queima do material em forno tipo mufla (segunda calcinação), confirmando o tempo de 50 minutos como tempo ideal para a primeira calcinação das fitas dosimétricas, segundo as condições citadas até o momento.

Para o registro da porcentagem em massa de amostra obtida após a primeira calcinação, construiu-se uma planilha (**Tabela VI**). Nota-se que não é possível retirar todo o material calcinado de interior do recipiente de alumínio, pois uma pequena porcentagem desse material fica agregado às paredes do recipiente.

Tabela VI: *Planilha de registros de massas obtidos durante a Primeira Calcinação*

Frasco	Massa Recipiente (g)		Massa Amostra (g)	
	Inicial	Final	Inicial	Final
001	154	171	500	233
002	152	168	500	230
003	159	155	500	244
004	156	172	500	234
005	176	191	500	239
006	142	156	500	225
007	171	183	500	225
008	168	185	500	225
009	155	174	500	219
010	173	190	500	222
011	191	138	500	245
012	156	172	500	222
013	183	203	500	221
014	185	172	500	247
015	174	192	500	237
016	190	207	500	232
017	138	152	500	235
018	172	159	500	238

IV.5 - Estudo dos parâmetros envolvidos na Segunda Calcinação

IV.5.1 - Determinação da Curva de Calibração dos Fornos

A **Figura IV.23** mostra os orifícios construídos nas placas de entrada e saída da mufla, com suas respectivas coordenadas.

Figura IV.23 - Orifícios da abertura da mufla e suas respectivas coordenada.

A determinação do perfil de temperatura do forno resultou em curvas de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) versus comprimento do forno (cm), considerado como o eixo x, conforme indicadas na **Figura IV.24 (a)**. Na **Figura IV.24 (b)** temos o perfil de temperatura na região de interesse.

Figura IV.24 (a) - Perfil de temperatura da mufla ao longo de todos os orifícios

Figura IV.24 (b) - Perfil de Temperatura da mufla na região de interesse

O perfil mostrou que o intervalo onde a temperatura desejada é mantida fica em torno de 20 cm.

IV.5.2 - Parâmetros a serem considerados na Segunda Etapa

Esta etapa do processo se resume na acomodação da amostra resultante da primeira calcinação em bandejas, que serão inseridas na mufla à temperatura controlada, para a queima da parte orgânica agregada ao óxido de alumínio.

Durante a realização da calcinação, alguns parâmetros pertinentes a esta etapa do processo podem ser notados ou deduzidos. Um estudo particular destes parâmetros proporcionaria melhores resultados no processo, ou seja, a eliminação da matéria orgânica no menor tempo possível. À medida em que houve uma familiarização com o processo, foi possível enumerar alguns parâmetros:

- **Tempo de queima;**
- **Temperatura do forno;**
- **Material da bandeja;**
- **Espessura da bandeja;**
- **Área da bandeja;**
- **Posição da (s) bandeja (s) no forno;**
- **Massa da amostra por bandeja;**
- **Granulometria;**
- **Influência do tempo de primeira queima.**

IV.5.3 - Escolha do Material de Fabricação das Bandejas

O local de acomodação da amostra para a segunda calcinação é de extrema importância no processo, já que o óxido de alumínio estará contido sobre um material que deve apresentar uma certa resistência à fusão na temperatura utilizada (~ 600 °C) e não contaminar a amostra, garantindo assim o não desperdício do material em caso de fusão da bandeja e também a qualidade final do produto recuperado.

O uso de bandejas representou uma solução para o problema da acomodação e, se fossem feitas num molde simples, poderiam ser sempre confeccionadas por um profissional especializado, sem a necessidade de buscá-las no mercado.

Considerando-se casos de contaminação do produto, pensou-se imediatamente na própria alumina e no alumínio. Ambos os materiais poderiam ser utilizados para a confecção das bandejas, restando apenas a dúvida se o alumínio resistiria ou não à

temperatura utilizada. Assim, selecionaram-se quatro bandejas feitas de diferentes materiais (aço-inox, alumina, ferro esmaltado e alumínio), para testes simples de queima e observação do produto e da bandeja após o término da segunda calcinação.

IV.5.3.1 - Primeiro Teste: Bandeja de Aço-inox

A bandeja utilizada para acomodar a amostra é de aço-inox. Colocou-se 50g da amostra na bandeja, que foi em seguida levada ao forno apenas para observação visual. Notou-se que a bandeja se entortava no momento da queima, provavelmente pelo fato de ser confeccionada por estampagem. Sua coloração mudou ao final da queima, apresentando-se escura.

O óxido de alumínio apresentou pequenos pontos pretos, liberados pela oxidação da bandeja no momento da queima, possivelmente FeO produzido durante a calcinação.

A mesma bandeja foi levada novamente ao forno e o óxido de alumínio foi novamente contaminado. Em aproximadamente 5 (cinco) testes, a bandeja já se apresentava sem condições de uso: sua coloração era totalmente escura e em todos os testes uma grande quantidade de pontos pretos foi encontrada. Retirou-se todas as partículas de óxido de ferro do material contaminado com o auxílio de um ímã.

Descartou-se o uso da bandeja de aço como alternativa para a queima da amostra em forno tipo mufla. A **Tabela VII** mostra a porcentagens dos elementos encontrados no produto recuperado neste caso.

Tabela VII - Percentual de óxidos na amostra de óxido de alumínio recuperada (I) segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.3 e (II) segundo os procedimentos IV.4.4.2 e IV.5.3.1

Óxidos constituintes	% dos óxidos na condição (I)	% dos óxidos na condição (II)
SiO ₂	2,37 ± 0,001	2,59 ± 0,01
Fe ₂ O ₃	< 0,001	0,034 ± 0
MnO	0,001 ± 0	0,05 ± 0
CuO	< 0,001	< 0,001
Cr ₂ O ₃	< 0,001	0,004 ± 0
TiO ₂	< 0,001	< 0,001

IV.5.3.2 - Segundo Teste: Bandejas de Alumina

Por se tratar do mesmo material a ser recuperado e, por isso, não representar grandes riscos de contaminação à amostra, foram confeccionadas bandejas de alumina. Essas bandejas foram moldadas sobre bandejas de aço-inox, que serviram como molde. A alumina é de difícil moldagem, apresentando-se torta e com espessura irregular. Não foi possível confeccioná-la com área pré-determinada.

Mesmo com as imperfeições citadas realizou-se um teste com 50g de amostra em bandejas de alumina. As bandejas apresentaram-se resistentes durante a queima, mas trincaram ao serem retiradas do forno e colocadas sobre material refratário. Portanto, alguns agravantes impediram a possibilidade do uso das bandejas de alumina no processo de recuperação, dentre eles a dificuldade de moldagem, ocasionando um formato irregular; a dificuldade no manuseio após a sua retirada do forno e o alto custo, que é um fator importante quando se trata de um número elevado de bandejas

necessárias durante o processo. A **Figura IV.25** mostra a bandeja de alumina confeccionada.

Figura IV.25 - *Bandeja de alumina testada para o processo de recuperação.*

IV.5.3.3 - Terceiro Teste: bandejas de Ferro Esmaltado

Como visto anteriormente, o ferro é um elemento contaminante neste processo de recuperação. Mas, por ser de fácil moldagem e baixo custo, foi confeccionada uma bandeja que foi revestida por um esmalte resistente à altas temperaturas. Após algumas queimas, a bandeja de ferro esmaltado já se encontrou deteriorada, sendo impossível a continuação de seu uso, conforme mostra a **Figura IV.26**.

Figura IV.26 - *Bandeja de ferro esmaltado após vários testes de calcinação*

IV.5.3.4 - Quarto Teste: Bandejas de Alumínio

O alumínio é fácil de ser moldado e encontrado no mercado, possui baixo custo quando comparado aos demais materiais testados e não oferece grandes riscos de contaminação à amostra. O maior cuidado com o teste diz respeito à temperatura utilizada durante a queima, requerendo um controle cuidadoso para que não ocorra a fusão da bandeja e, conseqüentemente, a perda do óxido de alumínio.

Para isso, foi inserido no forno um termopar do tipo K, com 50 cm de comprimento, fixo externamente por uma haste. Assim, é possível conhecer a temperatura exata naquele ponto, dispensando o registro da temperatura realizado pelo controlador do forno como único parâmetro de observação.

Fixou-se a temperatura naquele ponto em 600 °C e realizou-se uma queima de 240g de amostra numa bandeja de alumínio de dimensões 21 cm comprimento x 7 cm largura x 1 cm altura, com espessura de 2 mm. A bandeja resistiu ao processo de queima e a determinação dos elementos presentes na amostra já foram mencionados nas **Tabelas IV, V e VII**.

IV.5.4 - Comparação entre Bandejas

A **Tabela VIII** mostra aspectos positivos e negativos encontrados durante a calcinação, pertinentes aos materiais de confecção das bandejas.

Tabela VIII – Comparação entre aspectos positivos e negativos encontrados durante os testes realizados com bandejas feitas de diferentes materiais

Material da Bandeja	Aspectos Positivos	Aspectos Negativos
Aço-Inox	Resistência à altas temperaturas; fácil obtenção no mercado.	Oxidação durante a queima; contaminação da amostra.
Alumina	Baixo risco de contaminação.	Difícil moldagem; baixa resistência ao choque térmico; custo elevado.
Ferro Esmaltado	Resistência à altas temperaturas, custo.	Contaminação da amostra por oxidação.
Alumínio	Baixo risco de contaminação; baixo custo; fácil moldagem e disponibilidade no mercado.	Riscos de fusão ocasionando a perda do material.

IV.5.5. Influência da Espessura das Bandejas no tempo de Segunda Calcinação

Embora a bandeja de alumínio com espessura de 2 mm tenha sido a melhor alternativa até o momento para a queima do material de interesse, seria conveniente conferir se a espessura da bandeja tem alguma influência no tempo de queima da amostra. Para isso, foram feitas duas bandejas de alumínio com dimensões (22 cm comprimento x 12 cm largura x 1 cm altura) e espessuras de 1 mm e 2 mm, respectivamente. A **Tabela IX** abaixo descreve os resultados do experimento.

Tabela IX - Resultados da queima de 50 g de amostra em Bandejas de alumínio de diferentes espessuras

<i>Massa amostra (g)</i>	<i>Massa bandeja (g)</i>	<i>Espessura</i>	<i>T_{inicial} (°C)</i>	<i>Tempo de Queima</i>
50	86	1 mm	600	50 min
50	170	2 mm	600	50 min

Os resultados mostram que, mantendo fixos todos os parâmetros em questão e variando apenas a espessura da bandeja, o tempo de queima da amostra não foi alterado. Notou-se que as bandejas com 1 mm de espessura apresentaram danificações após a queima, mas o alumínio não chegou à fusão. As bandejas de 2 mm de espessura, ao contrário, não apresentaram danificações, demonstrando serem mais resistentes aos efeitos do aumento de temperatura durante a queima da amostra.

IV.5.6. Influência da Granulometria da Amostra no Tempo de Queima

Após a primeira calcinação, a amostra é retirada do recipiente de alumínio no formato de blocos e triturada em almofariz com o auxílio de um pistilo. Após trituração, obtém-se uma granulometria mista, apresentando-se desde pó até pequenos blocos.

A trituração manual em almofariz foi a melhor alternativa encontrada. Tentou-se o uso de um moinho de bolas, mas a dificuldade de se coletar a amostra após ser triturada é muito grande, pois fica agregada nas bolas cerâmicas e nas paredes do moinho. Perde-se tempo ao triturar e coletar toda a amostra do moinho.

Realizou-se a queima de 240 g de amostra peneirada (270 mesh) para se conhecer a diferença entre os tempos de queima de uma amostra com 270 mesh e a de

uma amostra com granulometria mista, produto da trituração em almofariz.

Tabela X - Resultados da queima de 240g de amostra com diferentes granulometrias em bandeja de alumínio

<i>Massa Amostra (g)</i>	<i>Granulometria</i>	<i>T_{inicial} (°C)</i>	<i>Tempo de Queima</i>
240	Mista	600	4h 35min
240	270 mesh	600	4h 25min

Através do experimento, notou-se que a diferença entre os tempos de queima foi de 10 minutos. No entanto, analisando as etapas envolvidas, essa diferença de tempo não é significativa, pois um tempo maior seria necessário se a amostra fosse triturada em moinho de bolas. Dessa maneira, a granulometria não influenciou de maneira rigorosa no processo de calcinação e resolveu-se, então, realizar a queima do material com granulometria mista (produto da trituração em almofariz).

IV.5.7. Confirmação do Tempo de Primeira Calcinação

Embora estudos preliminares tenham determinado que em aproximadamente 50 minutos os sensores dosimétricos já haviam sido calcinados, seria interessante entender de que forma é alterado o tempo de segunda calcinação quando se modifica o tempo de primeira calcinação. Dessa forma, realizou-se a **primeira calcinação** em diferentes tempos: 50 min; 1 h30 min e 2 horas. Realizou-se o controle das massas referentes à primeira calcinação, como indicado na **Tabela XI**.

Tabela XI - Controle das massas obtidas em diferentes tempos de Primeira Calcinação

<i>Tempo Primeira Queima</i>	<i>Massa Fitas Calcinadas</i>	<i>Massa Recipiente Alumínio</i>	<i>Massa Recipiente + Resíduo</i>	<i>Massa Amostra</i>	<i>% Massa da amostra</i>
50 min	500 g	167	186	227	45,4
1 h 30 min	500 g	170	190	219	43,8
2 h	500 g	171	189	220	44,0

A porcentagem de massa de amostra obtida nos diferentes tempos de queima teve uma variação muito pequena, menor que 1,5 %. Realizou-se a queima das amostras em bandejas de alumínio com 2 mm de espessura, de dimensões (25 cm x 12 cm x 1 cm). As bandejas foram dispostas no interior do forno sempre na mesma posição, análoga ao teste para a bandeja de alumínio descrito no IV.5.3.3. Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas XII, XIII e XIV.

Tabela XII - Segunda Calcinação de 240 g de amostra com diferentes tempos de Primeira Calcinação

<i>Tempo 1ª Queima</i>	<i>Massa Amostra (g)</i>	<i>Temperatura Inicial</i>	<i>Tempo Total de Queima</i>
50 min	240	600	3 h 35 min
1 h 30 min	240	600	3 h 30 min
2 h	240	600	3 h 25 min

Tabela XIII - Segunda Calcinação de 120 g de amostra com diferentes tempos de primeira Calcinação

<i>Tempo 1ª Queima</i>	<i>Massa Amostra (g)</i>	<i>Temperatura Inicial</i>	<i>Tempo Total de Queima</i>
50 min	120	600	1 h 35 min
1 h 30 min	120	600	1 h 30 min
2 h	120	600	1 h 25 min

Tabela XIV - Segunda Calcinação de 80 g de amostra com diferentes tempos de Primeira Calcinação

<i>Tempo Primeira Queima</i>	<i>Massa Amostra (g)</i>	<i>Temperatura Inicial</i>	<i>Tempo Total de Queima</i>
50 min	80	600	1 h 10 min
1 h 30 min	80	600	1 h 05 min
2 h	80	600	1 h

A variação dos tempos de primeira queima não causou nenhuma mudança satisfatória no tempo de segunda calcinação, mostrando que uma primeira calcinação com tempo superior a 50 minutos não é necessária.

IV.5.8 - Influência da Área da Bandeja e da Massa da Amostra

IV.5.8.1 - Para o caso de uma única bandeja

A **Figura IV.27** mostra o arranjo interno da mufla, com capacidade para acomodar três bandejas.

Figura IV.27 – Arranjo interno da mufla para acomodar três bandejas.

Inicialmente, foram realizados testes com uma única bandeja no interior do forno. Essa foi colocada na posição superior do arranjo interno, indicada pela **Posição 1**. Foram escolhidas 4 diferentes dimensões de bandejas, chamadas de **B1**, **B2**, **B3** e **B4**, todas feitas de alumínio e com 2 mm de espessura cada. Variou-se a massa da amostra a ser calcinada, de forma a serem múltiplas de 240 g.

Sendo assim, se os fornos calcinassem a amostra de uma única bandeja por vez, o procedimento de acomodação da bandeja no interior do forno seria realizado uma única vez para uma massa de 240 g; duas vezes para uma massa de 120 g e três vezes para uma massa de 80 g. Portanto, para encontrar o tempo de queima total de 240 g de amostra, deve-se somar os tempos de queima parciais quando as amostras estão divididas em duas ou três bandejas. A **Tabela XV** apresenta os dados obtidos para cada uma das variações.

Tabela XV - *Tempo de Segunda Calcinação para diferentes massas de amostra e diferentes dimensões de bandeja*

Dimensões da Bandeja (cm)	80 g	120 g	240 g
(B1) 21,0 x 7,0 x 1,0	1 h 40 min	2 h 10 min	4 h 30 min
(B2) 22,0 x 12,0 x 1,0	1 h 20 min	1 h 50 min	3 h 50 min
(B3) 25,0 x 12,0 x 1,0	1 h 10 min	1 h 35 min	3 h 35 min
(B4) 27,0 x 12,0 x 1,0	1 h 05 min	1 h 20 min	3 h 00 min

Os dados obtidos foram organizados em gráfico, como ilustra a **Figura IV.28**.

Figura IV.28 – Tempo de calcinação em função da massa da amostra, para bandejas de diferentes dimensões.

Através do gráfico nota-se que, para as diferentes dimensões de bandejas utilizadas, com o aumento da massa da amostra, aumenta-se o tempo necessário para a segunda calcinação. No entanto, considerando-se a mesma massa de amostra, com o aumento das áreas das bandejas, nota-se que o tempo de segunda calcinação diminui.

Após a determinação do tempo de calcinação pertinente a cada caso, pode-se chegar ao menor tempo de calcinação total, obtido quando a mufla opera a calcinação de uma única bandeja por vez, na **Posição 1** de seu arranjo interno. A **Tabela XVI** mostra o tempo total de calcinação de 240 g de amostra, para cada um dos casos citados.

Tabela XVI - Tempo total de calcinação de 240 g de amostra obtido através de variações de massa e área de bandejas, quando a mufla opera com apenas uma única bandeja na Posição 1 de seu arranjo interno

Bandeja	240 g de Amostra	2 x 120 g de Amostra	3 x 80 g de Amostra
B1	4 h 30 min	4 h 20 min	5 h 00 min
B2	3 h 50 min	3 h 40 min	4 h 00 min
B3	3 h 35 min	3 h 10 min	3 h 30 min
B4	3 h 00 min	2 h 40 min	3 h 15 min

No teste com a bandeja **B4** obteve-se o menor tempo de segunda calcinação, correspondente a 2 h e 40 min, indicando que até o momento seria mais vantajoso calcinar 120 g de amostra por vez. No entanto, há interesse no melhor aproveitamento da área interna da mufla e, por isso, serão observados nos itens seguintes os tempos de segunda calcinação quando as amostras contidas em duas e três bandejas são calcinadas simultaneamente.

IV.5.8.2 - Para o caso de duas bandejas

A amostra total de 240 g obtida na primeira calcinação foi dividida em duas bandejas, as quais ocuparam as **Posições 1 e 2** do arranjo interno da mufla.

A **Tabela XVII** indica o tempo de segunda calcinação para cada caso, e este foi determinado quando o material orgânico das amostras contidas nas duas bandejas foi totalmente eliminado. A tabela também compara esses valores com o melhor tempo obtido no item anterior, correspondente a 2 h e 40 min.

Tabela XVII – Tempo de segunda calcinação para duas bandejas com 120 g de amostra cada, calcinadas simultaneamente

Bandejas	Tempo de Calcinação para 2 bandejas com 120 g de amostra cada, calcinadas simultaneamente
B1	3 h 40 min
B2	3 h 15 min
B3	3 h 50 min
B4	> 4 h 30 min

Quando duas bandejas são inseridas no forno, nota-se uma diferença significativa nos resultados. Nos testes com as bandejas **B3** e **B4**, o tempos de calcinação foram os mais elevados. Devido ao fato dessas bandejas possuírem as maiores áreas, o espaço interno da mufla ocupado por elas consequentemente também é maior, o que influencia negativamente no tempo de calcinação. Foram obtidos os melhores tempos de calcinação para o caso das bandejas **B1** e **B2** mas estes tempos ainda são superiores ao melhor tempo encontrado no item **IV.5.8.1**.

IV.5.8.3 - Para o caso de três bandejas

Os últimos testes realizados consistiram em operar as muflas com 3 bandejas, as quais ocuparam as três posições disponíveis do arranjo interno, cada uma com 80 g de amostra.

Foram utilizadas apenas as bandejas **B1** e **B2**, já que essas apresentaram os melhores resultados descritos no item **IV.5.8.1**, onde também foi observado que a

ocupação demasiada do espaço interno da mufla influencia de forma negativa no tempo de calcinação. A **Tabela XVIII** mostra os tempos de calcinação obtidos.

Tabela XVIII - Tempo de segunda calcinação para três bandejas com 80 g de amostra cada, calcinadas simultaneamente

Bandeja	Tempo Calcinação para 3 bandejas com 80 g cada
B1	2 h 25 min
B2	3 h 20 min

O menor tempo de calcinação encontrado foi de 2 h e 25 min. Este tempo ainda é inferior ao encontrado no item **IV.5.8.1**. Desta forma, nos testes realizados, o menor tempo de calcinação foi obtido quando uma amostra de 240 g é dividida em três bandejas de dimensões 21 x 7 x 1 cm, e essas são inseridas simultaneamente no forno. É importante ressaltar também o fato de ser melhor inserir as bandejas na mufla uma única vez para cada lote, pois o operador entra em contato menos vezes com a alta temperatura na qual a mufla está operando.

IV.6 - Cuidados com o material a ser enviado

IV.6.1 - Preparo das Bandejas a serem Estocadas antes da Calcinação

Assim que a segunda calcinação se completa, as bandejas são retiradas do forno com o auxílio de uma pinça e dispostas sob bandejas maiores localizadas logo abaixo da porta de entrada do forno. Este procedimento é importante para não haver

perda do óxido de alumínio durante a retirada das bandejas. Se, porventura, ocorrer perda do material, este que se encontra sob a bandeja maior, será coletado e submetido a um novo processo de calcinação, chamado de *requeima*.

O procedimento de retirada das bandejas da mufla é realizado com o uso de óculos ou máscara de proteção (massa de ar quente diretamente no rosto do operador ao abrir a porta de entrada da mufla) e luvas de proteção para altas temperaturas.

As bandejas maiores, onde estão contidas as bandejas menores com o material recuperado, são levadas para uma mesa com base feita de material refratário. As bandejas menores são retiradas da bandeja maior e dipostas sob a mesa de mármore para acelerar o resfriamento. São colocadas chapas de alumínio com 1 mm de espessura sobre as bandejas, a fim de proteger o material recuperado.

Assim que o resfriamento é atingido, retira-se as chapas de alumínio de cima das bandejas, que são novamente dispostas nas bandejas maiores e levadas para a sala de estoque, onde o material passará por um simples processo de manuseio até ser embalado para exportação. Esse procedimento envolve as seguintes etapas:

i) Planilha de recuperação Al_2O_3 da segunda calcinação

É realizado o registro dos valores das massas das bandejas a fim de se obter a massa de Al_2O_3 recuperado. Esse controle é realizado através de uma planilha, registrando as porcentagens em massa de óxido de alumínio recuperado por bandeja.

ii) Armazenamento de Al_2O_3 em recipientes plásticos para estoque

Após o registro das massas, foram separados dois recipientes de plástico com capacidade para 1,5 kg de óxido de alumínio: um para visualização do material cerâmico e outro para estocagem. O material cerâmico contido numa bandeja qualquer, que foi previamente pesada e teve a sua porcentagem em massa de óxido de alumínio calculado, é inserido dentro de um dos recipientes plásticos. O material é visualizado com o auxílio de uma lupa, sendo possível constatar a presença de pontos negros, que indicam a presença de matéria orgânica, sendo necessário, nesse caso, um procedimento de requeima. Quando isso ocorre, a respectiva bandeja e planilha são separadas e, após a requeima do Al_2O_3 é feito um novo registro das massas. Porém, quando se constata que a calcinação da matéria orgânica está completa, o óxido de alumínio contido no recipiente plástico para visualização é transferido para o segundo recipiente plástico, destinado à estocagem.

O manuseio do material é feito com espátula de alumínio, em bancada forrada e sob bandejas maiores. O técnico responsável por essa etapa do procedimento deve usar máscaras e luvas, a fim de não respirar e nem entrar em contato com o material recuperado. Os recipientes plásticos contendo o óxido de alumínio são armazenados num armário.

iii) Peneiragem

A peneiragem garante uma granulometria homogênea. É realizada no interior de uma caixa de acrílico, com dimensões de 60 cm de comprimento x 50 cm de

largura x 40 cm de altura, contendo internamente uma peneira de 35 mesh. A caixa possui uma abertura superior, por onde é inserido o óxido de alumínio na peneira, e duas aberturas laterais para a colocação dos braços do operador. Assim, o material se mantém exclusivamente dentro da caixa, não apresentando riscos de atingir o meio ambiente, provocando a perda do mesmo.

iv) Embalagem

O óxido de alumínio para exportação deve estar contido em recipientes plásticos com 1 kg de Al_2O_3 cada, segundo exigências da empresa Sapra S/A. O material é colocado no recipiente com o auxílio de uma espátula de alumínio.

O recipiente é etiquetado. A etiqueta indica o número do recipiente para determinada remessa. As tampas-roscas dos recipientes são fixas com fitas plásticas para assegurar seu vedamento durante o transporte e em seguida o recipiente é envolto em plástico-bolha.

Foram confeccionadas caixas de papelão com folhas duplas, mais resistentes que as convencionais, com dimensões (21 cm larg. x 42 cm compr. x 34 cm alt.), com capacidade para 16 kg, ou seja, 16 recipientes dispostos em duas camadas, como indica a **Figura IV.29**. As caixas de papelão são lacradas com fitas filamentosas, tornando-as mais resistentes durante o transporte.

Figura IV.29 - Recipientes embalados contendo 1 kg de Óxido de Alumínio.

IV.7 – Sensibilidade OSL e Background

Os resultados das medidas OSL foram fornecidos pela *Landauer Crystal Growth Facility*, referentes aos lotes enviados pela *Sapra-Landauer* em março/2005 . As medidas foram comparadas com um lote interno *padrão STD 2000*, utilizado pela empresa americana. Os dados encontram-se na **Tabela XIX**.

Tabela XIX: Medidas OSL e background do material recuperado .

<i>Al₂O₃ recuperado no Brasil</i>	<i>OSL background, dose equivalente (mR)</i>	<i>Intensidade OSL comparada ao STD 2000</i>
BRec-1 (30 kg)	0.13	1.17
BRec-2 (30 kg)	0.10	1.22
BRec-3 (30 kg)	0.12	1.22

Nota-se através dos dados da **Tabela XIX** que o óxido de alumínio recuperado no Brasil através do processo descrito, não perdeu suas qualidades dosimétricas, as quais se apresentaram superiores ao padrão interno STD 2000. Dessa forma, os estudos focados no processo de recuperação foram satisfatórios, atingindo-se o objetivo de manter as qualidades dosimétricas do produto final.

4.8 – Refinamento pelo Método de Rietveld

4.8.1 – Parâmetros Iniciais

Os parâmetros de rede e as posições atômicas iniciais foram tomadas do artigo LUTTEROTTI; SCARDIY, 1990. A **Tabela XX** apresenta esses dados, obtidos do ICSD de 1994.

Tabela XX: *Dados sobre a posição atômica e os parâmetros de rede para o Óxido de Alumínio obtido a partir da base de dados do International Centre of Structure Database (ICSD)*

COL	ICSD Collection Code 68591
DATE	Recorded Jul 10, 1991; updated Nov 10, 1997
NAME	Aluminium oxide - alpha
MINR	Corundum
FORM	Al ₂ O ₃
	= Al ₂ O ₃
TITL	Simultaneous structure and size-strain refinement by the Rietveld Method
REF	Journal of Applied Crystallography
	JACGA 23 (1990) 246-252
AUT	Lutterotti L; Scardi P
CELL	a = 4.760(0) b = 4.760(0) c = 12.996(0) α = 90.0 β = 90.0 γ = 120.0
	V = 255.1 Z = 6
SGR	R -3 c H (167) - Trigonal
CLAS	-3m (Hermann-Mauguin) - D3d (Schoenflies)
PRS	hR30
ANX	A2X3
PARM	Atom__ No OxStat Wyck ---X-----Y-----Z-----SOF-
	Al 1 3.000 12c 0. 0. 0.35216(3)
	O 1 -2.000 18e 0.30668(16) 0. 1/4
WYCK	e c
TF	Atom U(1,1) U(2,2) U(3,3) U(1,2) U(1,3) U(2,3)
	Al 1 0.0022 0.0022 0.0012 0.0011 0.0000 0.0000
	(2) (2) (3)
	O 1 0.0021 0.0034 0.0019 0.0017 0.0003 0.0007
	(71) (149) (3) (54)
REM	XDP (X-ray diffraction from a powder)
REM	RVP
REM	M PDF 43-1484
RVAL	0.038

A **Figura IV.30** mostra o difratograma simulado a partir da ficha apresentada na **Tabela XX**. A **Tabela XXI** mostra os valores iniciais e finais dos parâmetros refinados da α -alumina.

Figura IV.30 - Difratograma normalizado, simulado a partir da ficha 68591 da base de dados ICSD

Tabela XXI - Valores iniciais e finais dos parâmetros refinados

a [Å]	4.76000	4.76102 (2)
c [Å]	12.99600	12.9992 (2)
Al : z	0.35220	0.35000 (0)
Al : U_{iso}	0.02500	0.02005
O : x	0.30670	0.29954 (0)
O : U_{iso}	0.02500	0.02073
Assimetria (a_{hk})	0	0,1
Zero	0	0.01685
Ratio	0.5	0.4972
U	2	0
V	-2	-2,13
W	5	3,37

O volume da cela, $V = 255.1$, não foi alterado ao término do refinamento. A

Tabela XXII mostra o índice de discrepância R inicial e final.

Inicialmente foi refinado o fator de escala, seguido pelos parâmetros de cela, posições atômicas, fator de assimetria, fator de vibração térmica e ponto zero. Os parâmetros U , V e W foram refinados ao longo do refinamento.

Tabela XXII - Índices de discrepância R no início e no final do refinamento

R	R_{wp}	R_p
Inicial	0.9771	0.9778
1º passo	0.2992	0.2997
Final	0.1171	0.0878

A menor distância Al – O, as distâncias O – O e Al – Al e os ângulos interatômicos são mostrados na **Tabela XXIII e XXIV**.

Tabela XXIII – Distâncias [$\text{\AA}$] das ligações na α -alumina

Ligações	(LUTTEROTTI; SCARDY, 1990)	Resultados Obtidos
Al — O(1)	1.8543 $\text{\AA}$	1.8841 (1) $\text{\AA}$
O(1) — O(1)	2.5279 $\text{\AA}$	2.4710 (1) $\text{\AA}$
Al — Al	2.7912 $\text{\AA}$	2.7828 (1) $\text{\AA}$

Tabela XXIV – Ângulos [$^\circ$] na α -alumina

Ligações	(LUTTEROTTI; SCARDY, 1990) ($^\circ$)	Resultados Obtidos ($^\circ$)
O(1) — Al — O(1)	79.691	79.610 (0)
Al — O(1) — Al	84.565	84.671 (0)

A **Figura IV.31** mostra o perfil observado (experimental), o perfil calculado e a diferença entre eles.

Figura IV.31 – Liveplot: Perfil observado, calculado e a diferença entre eles para o óxido de alumínio recuperado.

A determinação do tamanho dos cristais foi obtida através da equação de Scherrer, descrita abaixo:

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta \quad \text{Equação 20}$$

onde K é uma constante aproximadamente igual à unidade que relaciona a forma cristalina e a maneira como β e D estão definidos; D é o tamanho dos cristais que compõem o pó numa determinada orientação e β é a largura do pico a meia altura. Calculou-se o tamanho médio dos cristais para a reflexão mais intensa, que ocorre em $2\theta = 57,48^\circ$, que possui índices de Miller (3, 2, 1), obtendo-se $D_{321} = 0,248\mu\text{m}$.

V – CONCLUSÕES

A pesquisa se inicia com a caracterização dos materiais que compõem o dosímetro: através de estudos por Análise Térmica sugeriu-se que o polímero deve ser um poliéster; a difração de raios X mostrou que o material cerâmico é a α -alumina.

Na primeira etapa do processo de recuperação, a melhor opção de sistema de calcinação encontrada foi a realizada em recipiente de alumínio inserido em recipiente de ferro. O melhor tempo de calcinação encontrado foi de 50 minutos, determinado através de comparações de espectros de IR de amostras calcinadas em diferentes tempos, levando-se em consideração a decomposição polimérica e também a facilidade de trituração da amostra durante seu manuseio.

Os estudos da segunda etapa iniciaram-se com a determinação do perfil de

temperatura interna das muflas e, então, parâmetros diretamente relacionados com o processo foram observados. Para esses estudos, a calcinação realizada em menor tempo foi obtida quando 240 g de material resultante da primeira etapa foi dividido e calcinado sobre três bandejas de alumínio com áreas internas de 21 x 7 x 1 cm. Verificou-se que a espessura das bandejas e a granulometria da amostra não influenciam no tempo de segunda calcinação. O óxido de alumínio obtido no final do processo mostrou através da análise de Espectroscopia Atômica por Plasma Induzido a presença de alguns óxidos contaminantes num percentual abaixo de 0,001. A qualidade dosimétrica do produto foi mantida e avaliada positivamente pela *Landauer Crystal Growth Facility*.

Através do Refinamento proposto por Rietveld, verificou-se a concordância entre os valores iniciais e finais dos parâmetros refinados. O volume final da cela permaneceu constante e a comparação entre os as distâncias e ângulos interatômicos obtidos, com dados da literatura citada, comprovou a qualidade final do refinamento.

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKSELROD, M. S. ; KORTOV, V. S.; GERELOVA, E. A., 1993. Preparation and properties of α -Al₂O₃:C. *Radiat. Prot. Dosim.* 47, 159-164.
- ANDREUCCI, R. *Curso Básico de Proteção Radiológica – Aspectos Industriais*. São Paulo, Andreucci Assessoria e Serviços Técnicos Ltda, 3.ed, 2001.
- BLEICHER, L.; SASAKI, J. *Introdução à difração de raios X em cristais*. Universidade Federal do Ceará, 2000.
- BORCHARDT, I. G.; GOMES, A. F. *Termopares*. Porto Alegre, Editora e Distribuidora Sagra S.A., 1979.

- BORGES, F. S. *Elementos de Cristalografia*. 2.ed. Lisboa, Fundação Lacouste Gulbenkian, 1980.
- BOTTER-JENSEN, L.; MCKEEVER, S.; WINTLE, A. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. 1.ed. Amsterdam, Elsevier Science B.V, 2003.
- CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental*. 1.ed. Sindicato Nacional dos Editores de Livros, Rio de Janeiro, 2000.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. EUA, Addison-Wesley Publishing, 2.ed. 1980.
- INORGANIC crystal structure database-ICSD. Karlsruhe: Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum FIZ, 2001. 1 CD-ROM. DOS 5.0
- JENSEN, L.; MCKEEVER, S.; WINTLE, A. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Amsterdam, Elsevier Science, 1.ed. 2003.
- KLUG, H. P. *X-Ray Diffraction Procedures*. EUA, John Wiley & Sons Inc., 2.ed., 1954.
- LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. GSAS – General Structure analysis System. Lances, MS-H805. Los Alamos National Laboratory. EUA. 223pgs. 2000.
- LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. *Simultaneous Structure and Size-Strain Refinement by Rietveld Method*. J. Appl. Cryst. (1990). 23, 246-252.
- MAGON, M.; HORNOS, Y. *Educação continuada – Curso de noções básicas de proteção radiológica*. São Paulo, São Carlos, 2000.
- MAGON, M. *Descrição técnica dos monitores SAPRA Landauer*. São Paulo, São Carlos, 2005.
- MCKEEVER, S. *Optically Stimulated Luminescence Dosimetry*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 184 (2001) 29-54.
- NOUAILHETAS, Y. *Radiações ionizantes e a vida*. Comissão Nacional de Energia Nuclear. Rio de Janeiro, 2000.
- PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder diffraction and Structural Characterization of Materials*. 1.ed. New York, Springer Science Business Media, 2003.
- RIETVELD, H. M.; *A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures*, Journal of applied Crystallography, Copenhagen, v.2, p.65-71, 1969.

SANTOS, Carlos de Oliveira Paiva. *Estudo de cerâmicas piezoelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X*. São Carlos, 1990. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Departamento de Física e Informática, Universidade de São Paulo.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5.ed. Porto Alegre, Artmed Editora S.A., 2002.

TAUHATA, L.; SALATI, I.; PRINZIO, R.; PRINZIO, A. *Radioproteção e Dosimetria*. Rio de Janeiro, 5.ed, 239p., 2003.