



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

THAISE DE JESUS MONTEIRO

**PRODUÇÃO DE FILMES DE CdWO_4 EM MATRIZ POLIMÉRICA PARA
APLICAÇÃO COMO SENSORES DE RADIAÇÃO**

Julho de 2022
Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloisio de Campos”
São Cristóvão/SE

THAISE DE JESUS MONTEIRO

**PRODUÇÃO DE FILMES DE CdWO_4 EM MATRIZ POLIMÉRICA PARA
APLICAÇÃO COMO SENSORES DE RADIAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Sergipe para obtenção
do título de Mestre em Física, na área da Física
da Matéria Condensada.

Orientadora: Dra. Zélia Soares Macedo
Coorientador: Dr. Adriano Borges Andrade

São Cristóvão
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Física

***“Produção de filmes de CdWO_4 em matriz polimérica
para aplicação como sensores de radiação”***

por

Thaise de Jesus Monteiro

Dissertação de mestrado **APROVADA** em sessão pública no primeiro dia de agosto do ano dois mil e vinte e dois perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Zélia Maado

Profa. Dra. Zélia Soares Macedo
(DFI-UFS)

Ronaldo Santos da Silva

Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva
(DFI-UFS)

Verônica de Carvalho Teixeira

Dra. Verônica de Carvalho Teixeira
(LNLS-CNPEN)

RESUMO

Neste trabalho, o cintilador de CdWO_4 foi sintetizado através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas e aplicado na confecção de filmes compósitos à base de poliestireno (PS). A fase cristalina única do CdWO_4 foi obtida a 120°C por 60 minutos, em suspensão dos óxidos metálicos mantendo $\text{pH}=10$. Em seguida, foram produzidos filmes de variadas espessuras utilizando a técnica de *casting*. Como os resultados de microtomografia mostraram que o cintilador se concentrava de forma majoritária em um único lado do filme, foi realizada a modificação superficial das partículas de CdWO_4 com ácido esteárico, a fim de melhorar a afinidade química entre o cintilador (inorgânico) e o polímero (orgânico). O uso do ácido como agente modificador das partículas, e as variações na concentração da solução de PS, resultaram na otimização do processo de confecção dos filmes. Apresentando os compósitos uma distribuição homogênea do cintilador na matriz do polímero, com o aumento da concentração da solução de PS e com a utilização da modificação superficial. A caracterização óptica dos compósitos cintiladores foi realizada através das técnicas de fotoluminescência (PL), radioluminescência (RL), transmissão e absorção óptica (AO). Os resultados mostraram que os compósitos apresentam a emissão característica dos grupos tungstatos, com um máximo em 490 nm. Quando exposto a altas doses de raios X moles, houve a formação de centros de cor no poliestireno, porém, a degradação do polímero não resultou em perda significativa da eficiência luminescente. O desempenho dos compósitos como tela luminescente na formação de imagens foi testado através de experimentos de microtomografia realizado na linha IMX do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os resultados demonstram que os filmes de CdWO_4 -PS confeccionados a baixo custo são capazes de formar imagens radiográficas com resolução comparável à do detector comercial (LuAG:Ce) usado na linha IMX, o que torna as telas luminescentes apresentadas nesse trabalho, uma opção simples e econômica para ser aplicada na formação de imagens de raios X.

Palavras-chave: Compósitos, CdWO_4 , Poliestireno.

ABSTRACT

In this work, the CdWO_4 scintillator was synthesized through the microwave-assisted hydrothermal route and applied in the making of polystyrene (PS) composite films. The single crystalline phase of CdWO_4 was obtained at 120°C for 60 minutes, in suspension of metal oxides under $\text{pH}=10$. Then, films of various thicknesses were produced using the casting technique. As the microtomography results showed that the scintillator was concentrated majority on a single side of the film, the superficial modification of CdWO_4 particles with stearic acid was performed in order to improve the chemical affinity between the scintillator (inorganic) and the polymer (organic). The use of acid as a modifying agent of particles, and variations in the concentration of PS solution, resulted in the optimization of the film confection process. Presenting the is composites a homogeneous distribution of the scintillator in the polymer matrix, with the increase of the concentration of the PS solution and with the use of surface modification. The optical characterization of the scintillating composites was performed through the techniques of photoluminescence (PL), radioluminescence (RL), transmission and optical absorption (AO). The results showed that the composites present the characteristic emission of the tungstate groups, with a maximum of 490 nm. When exposed to high doses of soft X-rays, there was the formation of color centers in polystyrene, however, polymer degradation did not result in significant loss of luminescent efficiency. The performance of composites as luminescent screen in the formation of images was tested through microtomography experiments performed at the IMX beamline of the National Synchrotron Light Laboratory (LNLS). The results show that CdWO_4 -PS films manufactured at low cost are able of forming radiographic images with resolution comparable to the commercial detector (LuAG:Ce) used at the IMX beamline , which makes the luminescent screens presented in this work a simple and economical option to be applied in the formation of X-ray images.

Keywords: Composites, CdWO_4 , Polystyrene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração da estrutura do CdWO_4 (a) Scheelita do tipo tetragonal (b) Monoclínica do tipo Wolframita. (YAN <i>et al.</i> , 2011).....	17
Figura 2: (a) Adaptação do equipamento de micro-ondas com a síntese hidrotermal (b) Ilustração dos componentes do processo de síntese hidrotermal assistida pelo micro-ondas (SCHMIDT <i>et al.</i> , 2015)	18
Figura 3: Combinações da radiação de micro-ondas com os métodos de síntese em fase líquida.....	20
Figura 4: Estrutura química da unidade de repetição (mero) (a) do estireno (b) do poliestireno (PS) (Figura adaptada de RUOKO, 2012; JUNIOR, 2002)	21
Figura 5: Ilustração dos processos executados para obtenção dos filmes usando a técnica de (a) Spin Coating e (b) Dip Coating.....	23
Figura 6: Ilustração dos processos executados na produção dos filmes usando a técnica de Casting.....	24
Figura 7: Representação esquemática das principais etapas deste trabalho.....	25
Figura 8: Ilustração do processo de síntese do CdWO_4 utilizando o método hidrotermal assistido pelo micro-ondas.....	26
Figura 9: Ilustração das etapas da produção dos filmes de CdWO_4 e poliestireno.....	27
Figura 10: Espectrofluorímetro ISS PC1TM (SSI focus and discove)	30
Figura 11: Esquema ilustrativo do fenômeno de radioluminescência em um material cintilador extrínseco (ANDRADE, 2012). [Figura adaptada]	31
Figura 12: Ilustração do arranjo experimental para as medidas de Radioluminescência. (ANDRADE, 2012). [Figura adaptada]	31
Figura 13: Ilustração do aparato experimental para medidas de Transmitância óptica (ANDRADE, 2012). [Figura adaptada]	32
Figura 14: :Ilustração do sistema de detecção da linha de microtomografia do LNLS (Fonte: autor)	34
Figura 15: Esquema ilustrativo dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (LENG, 2008). [Figura adaptada]	35
Figura 16: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH = 7 e diferentes condições de síntese.....	36
Figura 17: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH= 8 e diferentes condições de síntese.....	37
Figura 18: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH= 9 e diferentes condições de síntese.....	37

Figura 19: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH=10 e diferentes condições de síntese.....	38
Figura 20: Espectro de excitação PL - Amostra de CdWO_4 com pH igual a 10 sintetizada a 120°C/60 minutos.....	39
Figura 21: Espectro de emissão P –Amostras produzidas por reação hidrotermal a 120 °C/60 min com diferentes pH.....	40
Figura 22: Espectro de emissão PL – Filmes produzidos utilizando a concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, com variadas razões em massa entre o cintilador/polímero.....	41
Figura 23: Espectro de emissão PL – Filmes produzidos utilizando a concentração da solução de PS igual a 0.30 g/ml, com variadas razões em massa entre o cintilador/polímero.....	41
Figura 24: Espectro de emissão PL – Filme produzido com CdWO_4 sem modificação superficial. utilizando a concentração da solução de PS de 0.30 g/ml, e razão em massa do cintilador/polímero= 10%.....	42
Figura 25: Espectro de emissão PL – Filme produzido com CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE, utilizando a concentração da solução de PS de 0.30 g/ml, e razão em massa do cintilador/polímero= 10%.....	43
Figura 26: Espectros de emissão PL- Compósitos A= Concentração da solução de PS igual 0.15 g/ml e 5 ml da solução polímero (a) CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.....	43
Figura 27: Espectros de emissão PL- Compósitos B= Concentração da solução de PS igual 0.15 g/ml e 2,5 da solução de polímero (a) Filme de poliestireno (PS) e CdWO_4 com de 7% de AE (b) CdWO_4 com de 15% de AE.....	44
Figura 28: Radioluminescência – Filmes preparados com a concentração da solução PS de 0.15 g/ml, variando a razão em massa CdWO_4 /PS a) Filme de poliestireno (PS) e CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.....	45
Figura 29: Radioluminescência – Filmes preparados com a concentração da solução PS de 0.30 g/ml, variando a razão em massa CdWO_4 /PS a) CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.....	46
Figura 30: Microtomografia – Seção transversal do filme preparado com razão em massa entre CdWO_4 /PS = 8% usando (a) CdWO_4 sem modificação (b) CdWO_4 com 7% de ácido esteárico (AE) na modificação superficial.....	47
Figura 31: PL e Microtomografia – Filmes preparados com a concentração solução polímero de 0,30 g/ml, e razão em massa CdWO_4 /PS = 8% (a) CdWO_4 com de 7% de AE (b) CdWO_4 com de 15% de AE.....	48
Figura 32: PL e Microtomografia – Filmes preparados com a concentração da solução polímero de 0.15 g/ml, e razão em massa CdWO_4 /PS = 16% (a) CdWO_4 com de 7% de AE (b) CdWO_4 com de 15% de AE.....	48

Figura 33: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 5 ml da solução PS com concentração igual a 0.15 g/ml, razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$, com CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE, e tempo de agitação da solução PS mais CdWO_4 de (a) 1 hora (b) 2 horas (c) 4 horas (d) 8 horas.....	49
Figura 34: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 5 ml da solução PS com concentração igual a 0.15 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE (e) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 7% de AE (f) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 15% de AE.....	50
Figura 35: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 2.5 ml da solução PS com concentração igual a 0.15 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE (e) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 7% de AE (f) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 15% de AE.....	51
Figura 36: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 5 ml da solução PS com concentração igual a 0.30 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE.....	52
Figura 37: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 2.5 ml da solução PS com concentração igual a 0.30 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE.....	53
Figura 38: Imagens de MEV no modo elétrons secundários da amostra de CdWO_4 com pH=10, sintetizada a 120°C/60 min utilizando a rota hidrotermal assistida pelo micro-ondas.....	54
Figure 39: Imagens de MEV no modo elétrons secundários da amostra de CdWO_4 com pH=10, sintetizada a 120°C/60 min utilizando a rota hidrotermal assistida pelo micro-ondas, e modificada superficialmente com 7% de ácido esteárico.....	54
Figura 40: Imagens de MEV no modo elétrons secundários do filme preparado com concentração da solução polímero igual a 0.30 g/ml, alíquota da solução PS de 2.5 ml, razão em massa entre o Cintilador/PS = 40%, com o CdWO_4 sem modificação superficial.....	55
Figura 41: Imagens de MEV no modo elétrons secundários do filme preparado com concentração da solução polímero igual a 0.30 g/ml, alíquota da solução PS de 2.5 ml, razão em massa entre o Cintilador/PS = 40%, com o CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE.....	56
Figura 42: Transmitância – Filmes preparados usando concentração da solução de PS de 0.15 g/ml e variadas razões em massa do CdWO_4/PS (a) CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.	57

Figura 43: Transmitância – Filmes preparados usando concentração da solução de PS de 0.30 g/ml e variadas razões em massa do CdWO ₄ /PS a) CdWO ₄ com de 7% AE (b) CdWO ₄ com de 15% AE.....	57
Figura 44: Transmitância vs concentração de CdWO ₄ - Filmes preparados usando a concentração da solução PS de 0.15 g/ml, com o CdWO ₄ modificado superficialmente com 7% de AE.....	58
Figura 45:Imagens obtidas usando um microscópio óptico que demonstram a diminuição da transparência em função do aumento da razão em massa do CdWO ₄ /PS, e da espessura dos compósitos.....	59
Figura 46: Reconstrução das projeções tomográficas do palito de bambu usando como detector o compósito preparado com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, alíquota de 5 ml, e razão em massa CdWO ₄ /PS= 10%.....	60
Figura 47: Reconstrução das projeções tomográficas do palito de bambu usando (a) detector comercial da linha IMX (LuAG:Ce) (b) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (A-Cd40-7SA) (c) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, usando uma alíquota de 2.5 ml (B-Cd40-7SA) (d) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.30 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (D-Cd40%-7SA) (e) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.30 g/ml, usando uma alíquota de 2.5 ml (E-Cd40%-7SA).....	61
Figura 48: Contraste das imagens de raios X formadas usando o (a) detector comercial da linha IMX do LNLS (LuAG:Ce) (b) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, usando uma alíquota de 2.5 ml (B-Cd40-7SA) (c) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (A-Cd40-7SA)(d) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.30 g/m, usando uma alíquota de 5 ml (D-Cd40%-7SA) (e) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0.30 g/ml, usando uma alíquota de 2.5 ml (E-Cd40%-7SA).....	62
Figura 49: Influência da espessura dos filmes compósitos no contraste das imagens formadas na linha de microtomografia do LNLS.....	63
Figura 50: Absorção óptica - Compósitos preparados com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, e razão em massa CdWO ₄ /PS= 40% (a) compósito produzido usando uma alíquota de 5 ml (A-Cd40%-7SA) (b) compósito produzido usando uma alíquota de 2.5 ml (B-Cd40%-7SA)	64
Figura 51: Absorção óptica - Compósitos preparados com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, e razão em massa CdWO ₄ /PS= 40% (a) compósito produzido usando uma alíquota de 5 ml (D-Cd40%-7SA) (b) compósito produzido usando uma alíquota de 2.5 ml (E-Cd40%-7SA).....	64
Figura 52: Compósito preparado com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, alíquota de 5 ml, razão em massa CdWO ₄ /PS= 40%, e 7% de AE usado na modificação superficial do pó de CdWO ₄ (a) primeira medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita) (b) segunda medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita).....	65

Figura 53: Compósito preparado com concentração da solução de PS igual a 0.15 g/ml, alíquota de 2.5 ml, razão em massa CdWO_4/PS = 40%, e 7% de AE usado na modificação superficial do pó de CdWO_4 (a) primeira medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita) (b) segunda medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita).....65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do cintilador de CdWO_4 (KIM <i>et al.</i> , 2008; YEN, SHIONOYA E YAMAMOTO, 2007).....	16
Tabela 2: Lista de filmes compósitos CdWO_4 -PS preparados.....	27
Tabela 3: Lista de filmes compósitos CdWO_4 -PS preparados com novos parâmetros.....	28

LISTA DE ABREVIATURAS

LNLS - Laboratório Nacional de luz Síncrotron
IMX - Linha de luz de microtomografia por raios X
MEV- Microscopia eletrônica de varredura
PS - Poliestireno
AE - Ácido esteárico
PL - Fotoluminescência
RL- Radioluminescência
AO - Absorção óptica
DRX - Difração de raios X
CCD - Dispositivo de carga acoplada
PMMA - Polimetil-metacrilato

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1 CINTILADOR DE TUNGSTATO DE CÁDMIO (CdWO_4).....	15
3.2 ROTA HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS	17
3.3 POLIESTIRENO (PS)	20
3.4 FILMES COMPÓSITOS	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 SÍNTESE HIDROTHERMAL DO CdWO_4	25
4.2 PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS CINTILADOR-POLÍMERO USANDO A TÉCNICA DE CASTING	26
4.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	28
4.4 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	29
4.5 MEDIDAS DE RADIOLUMINESCÊNCIA (RL).....	30
4.6 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	31
4.7 MEDIDAS DE MICROTOMOGRAFIA (MICROCT)	32
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	35
5.2 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)	38
5.3 RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)	44
5.4 MEDIDAS DE MICROTOMOGRAFIA (MICROCT)	46
5.5 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	53
5.6 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	57
5.7 DESEMPENHO DOS FILMES DE CdWO_4 E POLIESTIRENO NA FORMAÇÃO DE IMAGENS DE RAIOS X	59
5.8 DANO DE RADIAÇÃO	63
6. CONCLUSÕES	66
7. PERSPECTIVAS	66
8. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA.....	67
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

Os cintiladores convertem a energia de uma partícula incidente, ou fóton energético como os raios X ou ultravioleta (UV), em uma radiação com comprimento de onda dentro ou ao redor da região visível do espectro eletromagnético (BLASSE, 1994; LECOQ *et.al.*, 2007). A radiação emitida pelos cintiladores é convertida em sinal elétrico, através de dispositivos como os fotomultiplicadores, fotodiodos ou sensores CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) (BLASSE, 1994). Os cintiladores possuem aplicações em sistemas de segurança, exploração de poços de petróleo, lasers, e como detectores na formação de imagens de raios X (BLASSE, 1994). O tungstato de cádmio (CdWO_4), com estrutura do tipo wolframita, tem chamado atenção por causa de seu alto poder de freamento, alto índice de refração, estabilidade química e rápido tempo de decaimento (ZHANG *et.al.*, 2019). Com maior rendimento de luz que o germanato de bismuto (BGO), alta densidade, e resistência a radiação maior que 10^5 rad, o cintilador de CdWO_4 se apresenta como um bom candidato para aplicação na tomografia computadorizada de raios X (KIM *et.al.*, 2008; BLASSE, 1994).

Detectores de radiação são bastantes utilizados em sistema de inspeção de segurança em aeroportos, na espectroscopia de raios X em ciências dos materiais ou áreas afins, e na tomografia computadorizada de raios X ou tomografia por emissão de pósitrons (KOSHIMIZU, 2020). Filmes com partículas incorporadas em matriz polimérica, se apresentam como uma nova classe de matérias, podendo ser produzidos a baixo custo e em larga escala, combinando as propriedades do cintilador e do polímero (SEN *et.al.*, 2017; KOSHIMIZU, 2020). Um desafio na produção de filmes inorgânicos/orgânicos é a produção de compósitos com grande área, alta concentração de carga inorgânica e boa transparência óptica (SEN *et.al.*, 2017). Os polímeros mais usados na preparação de nanocompósitos são o poliestireno (PS) e o acrílico (polimetil-metacrilato - PMMA) (KESANLI *et al.*, 2006). O PS é usado como matriz de filmes híbridos, pois é um polímero de baixo custo, solúvel sob ação da maioria dos solventes não polares, e resistente a radiação, o que o torna adequado para aplicação como sensor de radiação. Além disso, é um polímero flexível e incolor, características essas que faz possível a confecção de filmes com variadas espessuras e altas concentrações de carga inorgânica (SEN *et.al.*, 2017).

Uma potencial aplicação para os compósitos cintiladores, é como detector em tomografia computadorizada. Por causa da forte capacidade de penetração, os raios X são amplamente utilizados em vários campos, como na cristalografia, e em imagens estruturais de ossos e dentes (CAO *et.al.*, 2020; CHEN *et.al.*, 2012). A tomografia computadorizada fornece a reconstrução de imagem tridimensional de um corpo usando múltiplos perfis de atenuação de raios X

adquiridos em várias direções (CHEN *et.al.*, 2012). É uma técnica de imagem não invasiva, que também pode ser utilizada no estudo de microestruturas.

Nesse trabalho, foram preparados filmes de CdWO_4 e poliestireno utilizando a técnica de *casting*. Para isso, o pó de CdWO_4 foi sintetizado através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas, e usado na confecção de compósitos com variadas espessuras. As propriedades ópticas e estruturais dos filmes foram investigadas, o que permitiu a otimização do processo de fabricação, e o estudo da aplicabilidade dos compósitos cintiladores produzidos a baixo custo como telas luminescentes na formação de imagens por tomografia de raios X.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho foi a produção de filmes compósitos, com o estudo de suas propriedades ópticas e morfológicas, e análise da viabilidade de aplicação. Sendo necessário para alcançar o objetivo geral, a execução de algumas etapas como:

- Desenvolvimento de uma metodologia para a síntese do cintilador de CdWO_4 ;
- Caracterização das propriedades estruturais e ópticas das partículas;
- Confecção dos filmes com as partículas de CdWO_4 incorporadas na matriz polimérica de poliestireno (PS);
- Caracterização microestrutural e óptica dos filmes;
- Teste de desempenho dos filmes como detector na formação de imagens de raios X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CINTILADOR DE TUNGSTATO DE CÁDMIO (CdWO_4)

Os materiais tungstatos têm chamado bastante atenção por causa das suas aplicações luminescentes promissoras em lasers, detectores de cintilação e fibra óptica (ZHANG *et al.*, 2019). O tungstato de cálcio (CaWO_4), por exemplo, foi utilizado em 1986 como cintilador, e usado na detecção dos raios X para formação de imagens por 75 anos, mas como sua alta emissão pós-luminescente (*afterglow*), combinada a exposição por longos períodos, aumentava a produção de artefatos nas imagens radiográficas, novos materiais cintiladores foram desenvolvidos nos últimos anos (BLASSE, 1994; GAFT *et al.*, 2011).

Dessa forma, outros materiais como os tungstatos de cádmio (CdWO_4) e zinco (ZnWO_4), que apresentam alta densidade e boas propriedades de cintilação estão sendo estudados

(BLASSE, 1994). A motivação para o uso do CdWO_4 na detecção dos raios X, é devido ao seu elevado número atômico, que irá fornecer uma maior densidade de elétrons, rápido tempo de decaimento (na ordem de microssegundos), elevado índice de refração, e baixa emissão pós-luminescente (*afterglow*), o que resulta em uma maior eficiência de cintilação, e alto coeficiente de absorção dos raios X (GRIGORJEVA *et al.*, 1998; KIM *et al.*, 2008). Além disso, o CdWO_4 com estrutura Wolframita é um semiconductor de *band gap* largo, que apresenta características como uma alta estabilidade química, e baixo dano por radiação que também permitem a sua aplicação como fotocatalisador (HOJAMBERDIEV *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2019; YE *et al.*, 2008).

Tabela 1: Propriedades do cintilador de CdWO_4 (KIM *et al.*, 2008; YEN, SHIONOYA E YAMAMOTO, 2007).

Propriedades do cintilador de CdWO_4	
Densidade (g/cm^3)	7.9
Índice de refração (n)	2.3
Número atômico efetivo (Z)	64
Tempo médio de decaimento (μs)	5 e 20
<i>Afterglow</i> após 3 ms (%)	0.1
Emissão luminescente (nm)	490

O tungstato de cádmio pode ser sintetizado com estrutura monoclinica do tipo Wolframita, e com estrutura Scheelita do tipo tetragonal. Nesse trabalho, o CdWO_4 foi produzido em estrutura Wolframita, pertencente ao grupo espacial P2/c, com parâmetros de rede $a = 5.029 \text{ \AA}$, $b = 5.859 \text{ \AA}$, $c = 5.071 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, e $\beta = 91.519^\circ$ (HIZHNYI; NEDILKO; NIKOLAENKO, 2005; SILVEIRA, 2014). O primeiro trabalho sobre a estrutura Scheelita do tipo tetragonal do CdWO_4 foi publicado por RONDINONE *et al.*, (2007), o CdWO_4 foi sintetizado usando o método solvotermal, tendo como base para o refinamento Reitveld, a estrutura cristalina do tungstato de chumbo (PbWO_4). Na estrutura tetragonal, os cátions de tungstênio estão localizados no centro da estrutura, ligados a 4 íons de oxigênio, estando os cátions de cádmio coordenados por 8 íons de oxigênio. Já na estrutura do tipo wolframita, os cátions de tungstênio e cádmio estão ligados a 6 íons de oxigênio, mas a distância entre as

ligações do tungstênio e o oxigênio, variam bastante uma da outra, o que resulta em distorções na coordenação octaédrica, como podemos observar na Figura 1b (HIZHNYI; NEDILKO; NIKOLAENKO, 2005).

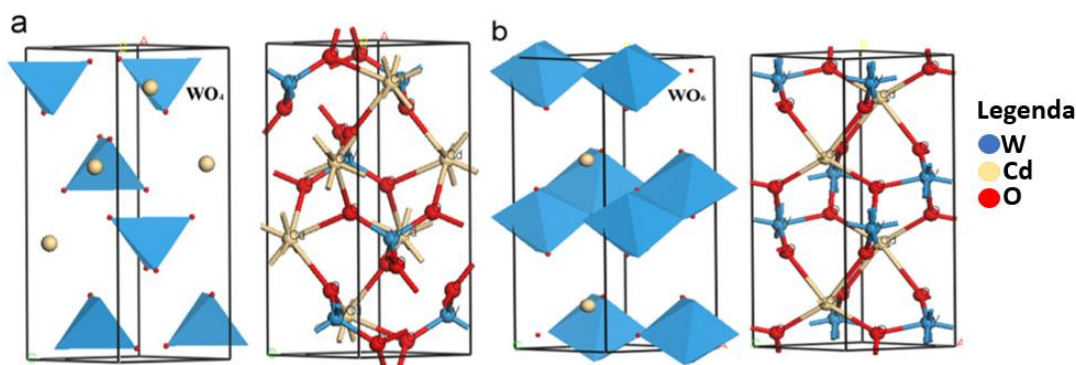


Figura 1: Ilustração da estrutura do CdWO₄ (a) Scheelita do tipo tetragonal (b) Monoclínica do tipo wolframita.(YAN *et al.*, 2011).

O CdWO₄ é um semiconductor com *band-gap* largo (de aproximadamente 3,8 eV), e sua luminescência pode ocorrer devido a defeitos de estrutura, ou por causa da transferência de carga entre os orbitais excitados O²⁻ 2p e o orbital vazio do W⁶⁺ 5d. As transições que ocorrem no complexo molecular W₆⁻⁶ são responsáveis pela emissão azul-verde, centrada em 490 nm (HIZHNYI; NEDILKO; NIKOLAENKO, 2005; ZHANG *et al.*, 2019).

O tungstato de cádmio já foi sintetizado através de diversas técnicas, como a micela reversa, sonoquímica e método hidrotérmico (HOSSEINPOUR-MASHKANI; SOBHANI-NASAB, 2016; JIA *et al.*, 2006; NOVAIS *et al.*, 2018). Sua estrutura e morfologia podem ser ajustadas de acordo com o método de síntese usado. Através do método hidrotérmico é possível obter o tungstato de cádmio na estrutura monoclínica ou tetragonal (Ye *et al.*, 2008). Além disso, a produção do CdWO₄ utilizando a rota hidrotérmica, quando comparado a síntese com outros métodos convencionais, apresenta vantagens em relação ao tempo e temperatura usados na reação, sendo esses parâmetros menores do que os usados nos métodos convencionais (HOJAMBERDIEV *et al.*, 2012).

3.2 ROTA HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

No método hidrotérmico assistido por micro-ondas, é utilizado a radiação de micro-ondas como fonte de calor para síntese dos materiais. As reações acontecem em meio aquoso e o processo de cristalização do material ocorre em temperaturas menores que 200°C e pressão da

ordem de 1,5 Mpa, sendo, portanto, mais baixas que as usadas nos métodos convencionais (SCHMIDT *et al.*, 2015). Nas reações hidrotérmicas, os íons e/ou moléculas reagem em meio líquido comprimido, causando uma maior dispersão dos reagentes, quando comparado ao mecanismo de reação do estado sólido, em que as reações dependem da difusão das matérias-primas em suas interfaces (SCHMIDT *et al.*, 2015; RANA *et al.*, 20016). A radiação de micro-ondas acelera a nucleação e o crescimento cristalino, devido ao aumento de temperatura, que acontece de forma simultânea em toda a solução (RANA *et al.*, 20016). Além disso, o controle dos parâmetros de síntese, como temperatura, tempo e pH da solução, não só garantem a reprodutibilidade do produto resultante, como também, um bom controle sobre a homogeneidade, composição química, e morfologia das partículas sintetizadas (MIRZAEI; NERI, 2016). Na Figura 2 é apresentado a adaptação do micro-ondas para a síntese hidrotermal.

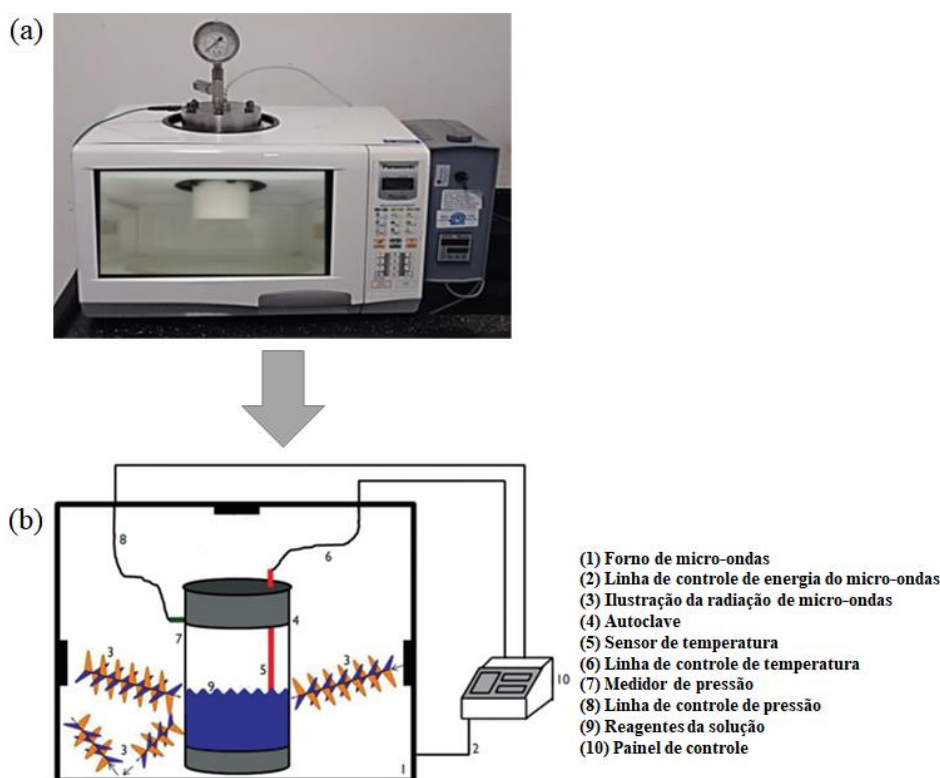


Figura 2: (a) Adaptação do equipamento de micro-ondas com a síntese hidrotermal (b) Ilustração dos componentes do processo de síntese hidrotermal assistida pelo micro-ondas (SCHMIDT *et al.*, 2015).

O aquecimento por micro-ondas foi descoberto em 1946 e, desde então, foi aplicado no cozimento de alimentos, secagem, e na excitação de reações químicas (YOSHIKAWA, 2011). Nas reações que ocorrem com a irradiação pelo micro-ondas, as temperaturas usadas para o aquecimento são baixas, já que a maioria dos líquidos aquosos possuem ponto de ebulição abaixo dos 500°C (YOSHIKAWA, 2011). O aquecimento por micro-ondas, que também é

chamado de aquecimento dielétrico, ocorre por causa dos dipolos elétricos em moléculas polares, que causa o aquecimento pelo campo elétrico, que faz parte da radiação eletromagnética de alta frequência. Os processos primários responsáveis pelo aquecimento dielétrico é a polarização dipolar, e a condução iônica (SUN *et al.*, 2016). Na polarização, o dipolo tenta alinhar-se com o campo elétrico externo, através de rotações e, devido à alta frequência do campo elétrico, os dipolos não conseguem acompanhar as oscilações de campo, causando colisões, que geram calor com a dissipação de energia. Já no processo de condução iônica, os transportadores de carga móvel, como os elétrons e íons, se movimentam sob influência do campo elétrico da radiação micro-ondas, criando a corrente elétrica, que provocará o aquecimento, através da resistência elétrica causada pelas colisões das partículas carregadas com a vizinhança (moléculas ou átomos vizinhos) (SUN *et al.*, 2016; BILECKA; NIEDER, 2010).

Além da combinação do método hidrotermal com o micro-ondas, há outras rotas de síntese de materiais que podem ser combinadas com o micro-ondas, como mostra a Figura 3. As combinações de diferentes técnicas para a síntese de materiais, principalmente os inorgânicos, são formadas com o objetivo de aumentar a reação cinética, e a capacidade de fazer novos materiais (KHARISOV *et al.*, 2012). A combinação da radiação de micro-ondas com as mais variadas técnicas de síntese de fase líquida, otimiza a preparação de partículas inorgânicas e estruturadas, proporcionando controle sobre o tamanho e formato do cristal (BILECKA; NIEDER, 2010). Entre os métodos apresentados, o hidrotermal e o solvotermal, quando assistidos pelas micro-ondas, apresentam temperaturas menores na preparação de materiais com diferentes tamanhos e formas. Além disso, esses métodos são mais econômicos do ponto de vista energético, pois as reações ocorrem em condições isoladas do sistema fechado, sendo rotas amigáveis ao meio ambiente (KHARISOV *et al.*, 2012).

A produção de materiais usando a rota hidrotermal assistida por micro-ondas, apresenta vantagens quando comparada com as técnicas de aquecimento convencional, como a reprodutibilidade, a partir do controle dos parâmetros de síntese, a capacidade de elevar a temperatura de reação bem acima do ponto de ebulição do solvente, aumentando, dessa forma, a velocidade das reações por um fator de 10-1000, e diminuindo o tempo de síntese (MIRZAEI; NERI, 2016). Além disso, não há nenhum contato direto entre a fonte de aquecimento e os reagentes ou solventes, evitando a contaminação do produto resultante (BILECKA; NIEDER, 2010).

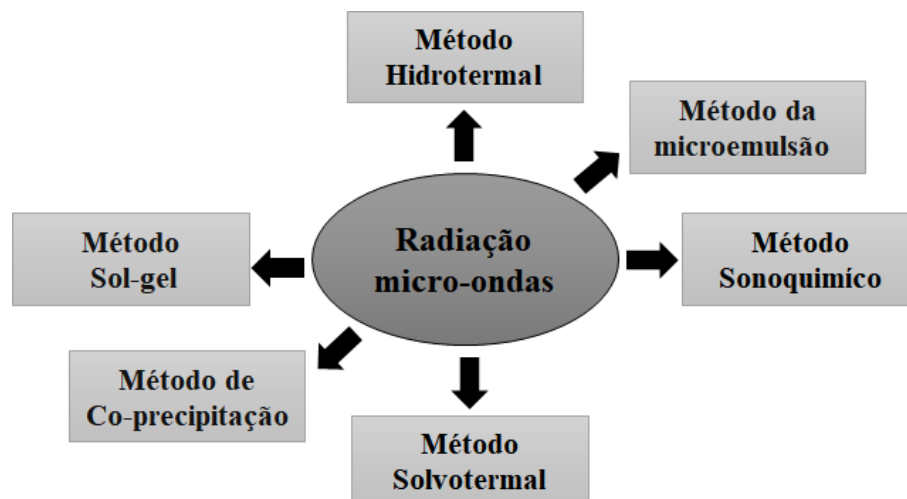


Figura 3: Combinações da radiação de micro-ondas com os métodos de síntese em fase líquida.

Assim como os outros métodos de produção de materiais, a síntese hidrotermal possui limitações, como a dificuldade de monitorar *in situ* a formação de nanopartículas, e a curta penetração da irradiação de micro-ondas em meios líquidos, que reduz o tamanho dos reatores utilizados no equipamento (BILECKA; NIEDER, 2010). Ainda assim, as inúmeras vantagens tornam a rota hidrotermal combinada com micro-ondas, uma técnica eficiente e de baixo custo para a produção de diversos materiais inorgânicos, incluindo o cintilador CdWO_4 .

3.3 POLIESTIRENO (PS)

Os polímeros são macromoléculas, constituídas por unidades de repetição, definidas como monômeros, coordenadas por ligações covalentes (JUNIOR, 2002). Atualmente, a sociedade faz uso dos polímeros naturais, como a borracha, algodão, e dos polímeros sintéticos, que são os polímeros preparados em laboratório, como o polimetacrilato de metila (acrílico), o poliestireno (PS), e o policloreto de vinila (PVC). O poliestireno pertence ao grupo dos polímeros termoplásticos, e começou a ser comercialmente produzido em 1938, tendo como matéria prima, o estireno, que é um hidrocarboneto aromático insaturado, produzido na maioria dos casos, pela desidrogenação de etil-benzeno (JUNIOR, 2002; RUOKO, 2012). Na Figura 4 são apresentadas as ilustrações das estruturas químicas do estireno e do poliestireno, respectivamente.

O poliestireno pode ser aplicado na produção de borracha sintética a base de estireno, em processos de moldagem por injeção, e em plásticos usados nas engenharias, principalmente quando é adicionado na sua composição, cargas de minerais e fibras de vidro (FERNANDES, 2009). O poliestireno comercial geralmente é o cristal, que é amorfo, possui alto índice de

refração, é transparente e de fácil coloração. Mas também é encontrado na indústria, o poliestireno de alto impacto, expandido, e sindiotático, que são utilizados em dispositivos eletrônicos, componentes de televisores e isolantes térmicos (FERNANDES, 2009; RUOKO, 2012).

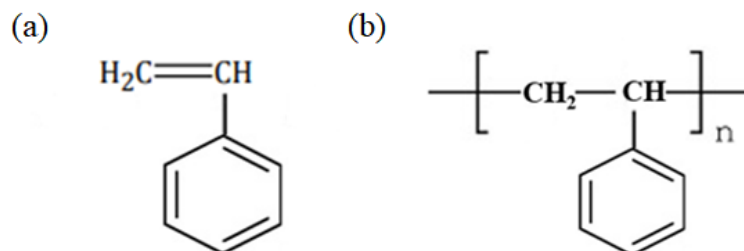


Figura 4: Estrutura química da unidade de repetição (mero) (a) do estireno (b) do poliestireno (PS) (Figura adaptada de RUOKO, 2012; JUNIOR, 2002).

Nesse trabalho, foi utilizado o poliestireno cristal, que é fabricado por polimerização em massa, ou polimerização em suspensão. A polimerização em massa é mais usada atualmente, e resulta no poliestireno com alto grau de pureza, e baixa carga de efluentes (RUOKO, 2012). O processo de polimerização do estireno ocorre via radicais livres, em etapas de iniciação, propagação e terminação (FERNANDES, 2009).

No processo de iniciação são usados compostos que possuem ligações covalentes de baixa energia, como o peróxido de benzoíla, com o objetivo de liberar os átomos que possuem elétrons desemparelhados na sua última camada eletrônica, que são os chamados radicais livres (JUNIOR, 2002). Em seguida, é adicionado uma molécula de monômero de estireno a um dos radicais livres produzidos na reação, formando um radical primário, que irá se desenvolver na etapa de propagação, a partir da adição de várias moléculas de monômeros. Por fim, acontece a suspensão do crescimento da cadeia polimérica, com a eliminação do radical (FERNANDES, 2009).

Os polímeros apresentam vantagens quando aplicados na produção de cintiladores plásticos, já que o seu fácil processamento e moldagem, contribuem para a fabricação a baixo custo e em larga escala (KOSHIMIZU, 2020). Além disso, a adição de um cintilador na matriz de um polímero, produz filmes capazes de combinar as características mecânicas dos polímeros com as propriedades ópticas dos cintiladores. Porém, um dos desafios para aplicação dos polímeros como sensores de radiação ionizante, é a sua degradação, que pode causar perdas de algumas de suas propriedades mecânicas (FERNANDES, 2009).

A degradação dos polímeros está associada a cisão da cadeia polimérica, ou a quebra de estrutura no retículo cristalino, podendo causar mudanças nas propriedades físicas, como descoloração, odor, endurecimento ou amolecimento, e redução da resistência química (FERNANDES, 2009; HEMMERICH, 2000). A maioria dos materiais poliméricos interagem com a radiação e o oxigênio atmosférico. A presença de oxigênio durante a irradiação forma radicais livres que podem ser convertidos em peróxidos, que se comportam como substâncias oxidantes (HEMMERICH, 2000). Além disso, a presença de impurezas incorporadas na matriz do polímero durante sua fabricação, também resultam no processo de degradação (FERNANDES, 2009; JUNIOR, 2002)

Como são formados por moléculas orgânicas, todos os polímeros tendem a se degradar. Contudo, algumas características da sua estrutura química podem torná-los mais resistentes, quando expostos a radiação, oxigênio, e variações de temperatura. O poliestireno como um hidrocarboneto aromático é mais resistente a oxidação, por possuir cadeias lineares, diferentes dos polímeros que possuem cadeias ramificadas, que se tornam mais vulneráveis aos processos de oxidação, por causa da presença de carbonos terciários (FERNANDES, 2009). Como o poliestireno também apresenta baixa densidade, e é amorfo, é mais resistente à radiação, que os polímeros semicristalinos (FERNANDES, 2009; HEMMERICH, 2000).

3.4 FILMES COMPÓSITOS

O conceito de filme na matéria condensada, é de um material constituído pela deposição de camadas em uma superfície, restrito a duas dimensões, com espessuras na ordem de nanômetros (0,1 a 100 nm), micrômetros (0,1 a 100 μ m) e milímetros (0,1 a 100 mm) (GALAMBECK, 1998). Os filmes poliméricos começaram a ter destaque em 1977, quando o Professor Hideki Shirakawa produziu filmes de poliacetileno, que apresentavam brilho metálico. A partir dessa observação surgiu a ideia de que os polímeros eram condutores, e de que os filmes poliméricos podiam ser aplicados em dispositivos eletrônicos (BIANCHI, 2002). Atualmente, os filmes plásticos possuem diversas aplicações, devido as suas propriedades ópticas e elétricas.

Com o objetivo de produzir filmes homogêneos, e otimizar o desempenho em suas possíveis aplicações, várias técnicas para produção de filmes foram desenvolvidas nos últimos anos. Entre elas estão *Spin Coating*, *Dip Coating*, e *Casting*. A técnica de *Spin Coating*, consiste na deposição em gotas de uma determinada solução sobre um substrato que está fixo em uma

plataforma giratória, já na *Dip Coating* o substrato é imerso de forma perpendicular na solução, e após o tempo necessário para a deposição, é retirado (BIANCHI, 2002; GUADALUPE, 2009). Na figura 5 é ilustrado os processos para obtenção dos filmes usando a técnica de *Spin coating* e *Dip Coating*. Em ambas as técnicas, pode-se controlar parâmetros como concentração e viscosidade da solução, resultando em filmes de variadas espessuras.

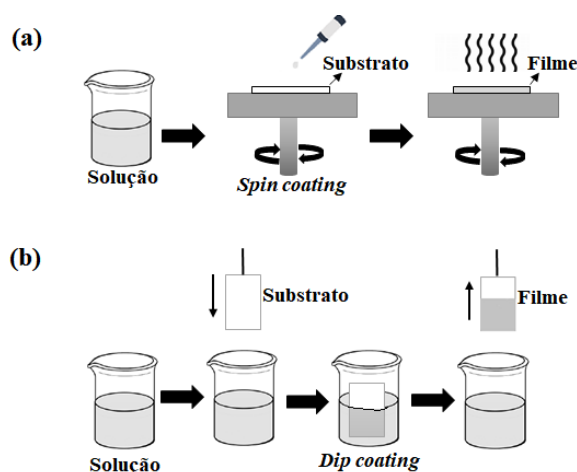


Figura 5: Ilustração dos processos executados para obtenção dos filmes usando a técnica de (a) *Spin Coating* e (b) *Dip Coating*.

Neste trabalho, foi utilizada a técnica de *Casting* para produzir os filmes de CdWO_4 e Poliestireno. A técnica consiste no espalhamento da solução precursora sobre um substrato, sendo opcional o uso de aquecimento para acelerar a evaporação do solvente, como apresentado na Figura 6 (BIANCHI, 2002; GUADALUPE, 2009). Após o solvente ser eliminado por evaporação, é formado o filme com espessura definida pela concentração e volume da solução. Com a técnica de *Casting* foi possível produzir filmes homogêneos e de variadas espessuras sem a necessidade de procedimentos complicados para evitar a aglomeração das partículas inorgânicas na matriz polimérica.

Os filmes detectores, sejam eles monocristalinos ou poliméricos, são fundamentais em sistemas de diagnóstico médico, como na tomografia computadorizada, que é uma técnica bastante conhecida, e consiste na formação de imagens transversais de alta resolução do corpo e da cabeça (BLASSE, 1994). A combinação de um polímero (orgânico) e um cintilador (inorgânico), vem chamando atenção para aplicação como detector na formação de imagens de raios X (KOSHIMIZU, 2020; SEN *et al.*, 2017). Os compósitos surgem como uma opção eficiente, pois são capazes de combinar as propriedades ópticas do cintilador, como o elevado rendimento de luz, e rápido tempo de decaimento, com a fácil e econômica produção dos

materiais poliméricos (SEN *et al*, 2017). Além disso, a incorporação das partículas inorgânicas na matriz do poliestireno, garante filmes flexíveis, e com grande área ativa, quando comparada com os detectores monocristalinos (SEN *et al.*, 2017).

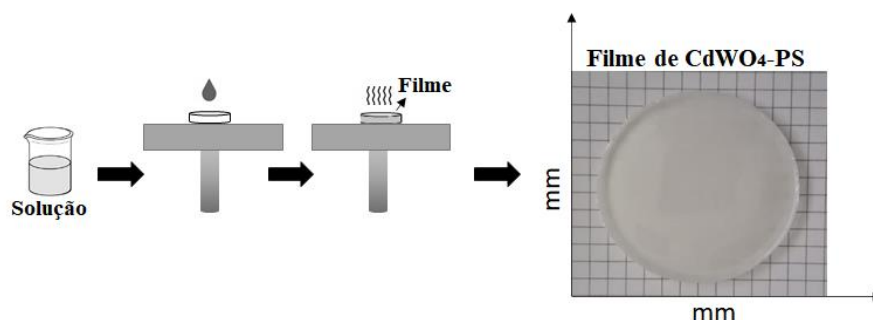


Figura 6: Ilustração dos processos executados na produção dos filmes usando a técnica de Casting.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 7 apresenta um fluxograma que descreve as principais etapas deste trabalho. Primeiramente, foi realizado um estudo sistemático acerca da síntese do CdWO_4 usando precursores óxidos, e o método hidrotermal. Com a obtenção da fase cristalina única do CdWO_4 , o pó obtido foi aplicado na preparação dos filmes compósitos, usando a matriz do poliestireno (PS). Para melhorar a qualidade dos filmes confeccionados, os parâmetros foram investigados, incluindo um processo de modificação superficial das partículas do CdWO_4 usando ácido esteárico. Em seguida, foram investigadas as propriedades ópticas e microestruturais dos compósitos, utilizando diferentes técnicas de caracterização física. Além disso, o desempenho dos compósitos na formação de imagens, foi testado pela primeira vez na estação experimental dedicada a técnicas de microtomografias de raios X (IMX), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

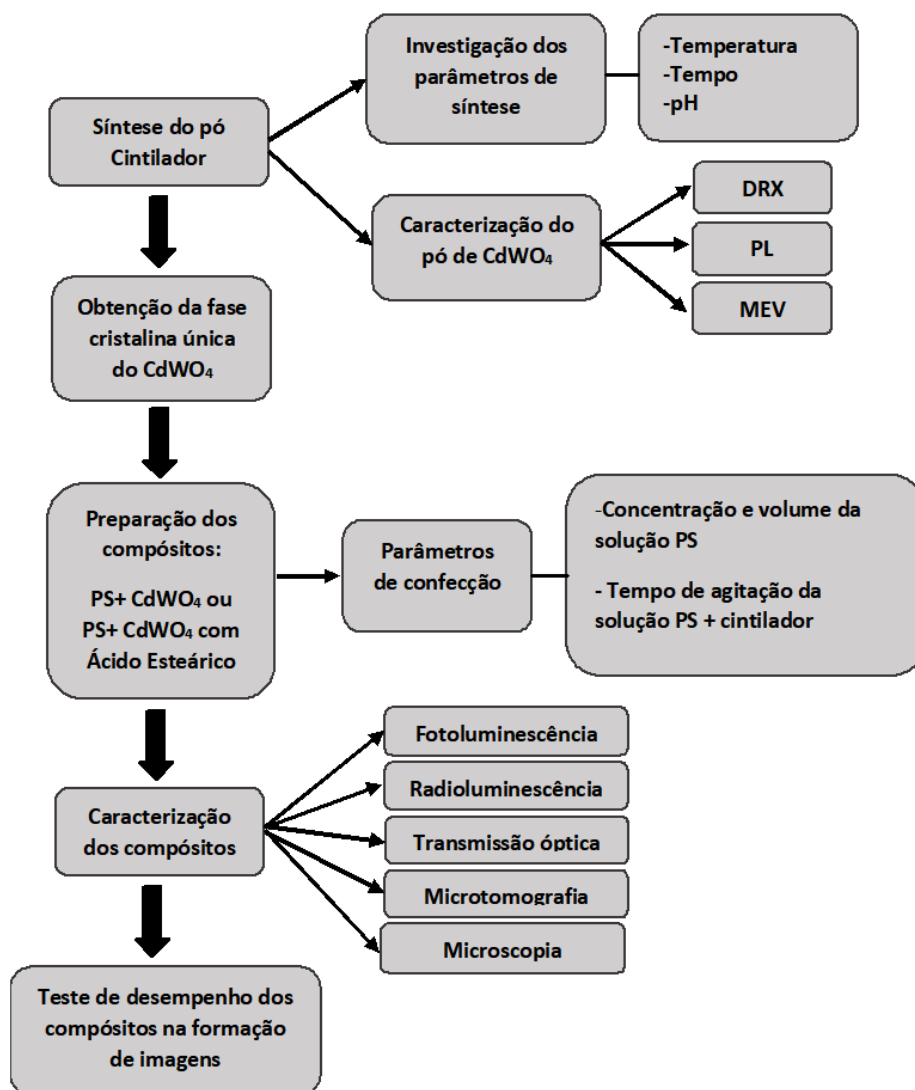


Figura 7: Representação esquemática das principais etapas deste trabalho.

4.1 SÍNTESE HIDROTERMAL DO CdWO_4

Para a produção do cintilador de tungstato de cádmio (CdWO_4), como ilustrado na Figura 3, foi utilizado os óxidos como precursores, 2 mmol de CdO (Vetec, 99,5%) e 2 mmol de WO_3 (Fluka, 99,9%), que foram homogeneizados em almofariz por 20 min. Em seguida, essa mistura foi colocada numa autoclave de teflon com 100 ml de água destilada (pH da água = 7). Adicionalmente, foram utilizadas combinações de ácido nítrico (HNO_3) e hidróxido de amônio (NH_4OH) a fim de alterar o pH da água para os valores de 8, 9 e 10.

Com a autoclave selada, as amostras foram encaminhadas para o sistema de micro-ondas (patente 2008-PI0801233-4) de frequência igual a 2,45 GHz e potência máxima de 800 W. As reações foram sistematizadas tendo como parâmetros a temperatura e o tempo, variados entre

120 °C/60 min, 120 °C/20 min e 100 °C/60 min. Finalmente, com a amostra já resfriada a temperatura ambiente, levou-se o produto para centrifugação e secagem a 60 °C em ar.

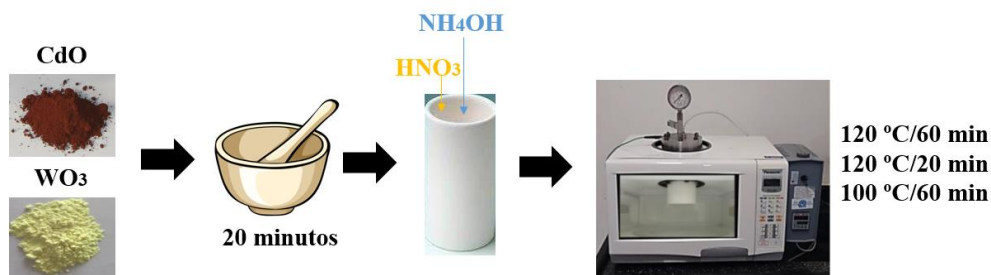


Figura 8: Ilustração do processo de síntese do CdWO_4 utilizando o método hidrotermal assistido pelo micro-ondas.

4.2 PRODUÇÃO DE FILMES COMPÓSITOS CINTILADOR-POLÍMERO USANDO A TÉCNICA DE CASTING

Na produção dos filmes é preparada uma solução de poliestireno (PS), um polímero do grupo dos termoplásticos, dissolvido em clorofórmio (CHCl_3). Foram produzidas soluções de concentração igual a 0,15 g/ml (PS15) e 0,30 g/ml (PS30) e usadas as amostras de CdWO_4 sintetizadas por reação hidrotermal assistida por micro-ondas entre os óxidos precursores CdO e WO_3 a 120 °C por 60 minutos.

Inicialmente foram produzidos filmes usando 4 ml da solução do polímero e 0,05 g do cintilador, os quais foram homogeneizados por meio de agitação magnética durante 20 min. Essa mistura foi depositada em placa de Petri e colocada dentro de uma caixa de vidro com sílica dissecante para diminuir a umidade ambiente, como apresentado na Figura 9.

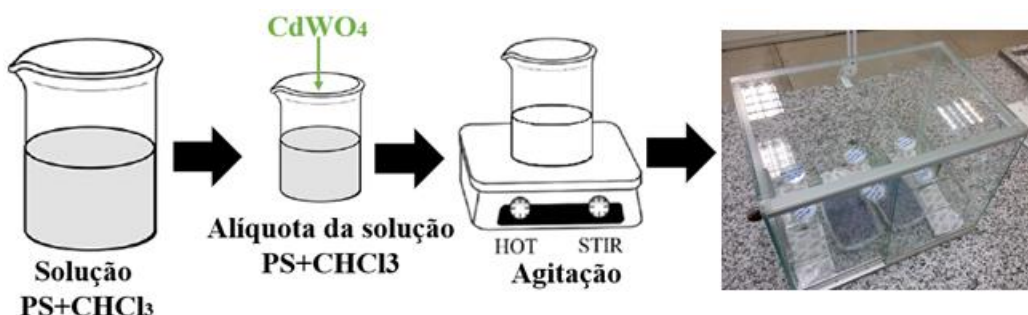


Figura 9: Ilustração das etapas da produção dos filmes de CdWO_4 e poliestireno.

O mesmo método de produção foi adotado para diferentes filmes, variando a massa do cintilador para 0,10 g, e 0,25 g. A Tabela 2 apresenta a razão em massa CdWO_4 /PS resultante

dos filmes confeccionados. De acordo com medidas realizadas usando o micrômetro, os filmes obtidos a partir da solução PS15 apresentaram espessura de média, 220 μm , e os filmes obtidos a partir da solução PS30, 440 μm .

Tabela 2 – Lista de filmes compósitos CdWO₄-PS preparados.

Solução PS		Razão em massa CdWO ₄ /PS
Concentração	Alíquota	
0,15 g/ml	4 ml	8%
0,15 g/ml	4 ml	16%
0,15 g/ml	4 ml	42%
0,30 g/ml	4 ml	4%
0,30 g/ml	4 ml	8%
0,30 g/ml	4 ml	21%

O pó de CdWO₄ usado “como preparado” para a confecção dos filmes compósitos resultou em uma distribuição não uniforme na matriz do poliestireno, apresentando decantação e ficando depositado no fundo do filme. Para melhorar essa distribuição, foram confeccionados filmes com amostras que passaram pelo processo de modificação superficial à base de ácido esteárico (AE). Duas quantidades de AE foram usadas, 7% e 15%, em relação à massa de CdWO₄, tendo sido previamente dissolvido em 160 ml de etanol (GONSALVES *et al.*, 2016). A mistura foi então agitada a 70 °C por 48 h em um sistema acoplado a um condensador de refluxo, sendo ao final transferida para um béquer para obtenção das partículas modificadas após a evaporação do álcool a temperatura ambiente. Filmes compósitos também foram produzidos usando o CdWO₄ com modificação superficial, mantendo as razões em massa apresentadas na Tabela 2.

Em seguida, com as partículas do cintilador modificadas superficialmente, foram preparados filmes compósitos CdWO₄-PS com razões em massa entre o cintilador e o polímero de 10%, 20%, e 40%, partindo de alíquotas (5 ou 2,5 ml) das duas soluções PS de concentrações diferentes (0,15 ou 0,30 g/ml), com um tempo de agitação para a mistura da solução PS, utilizando o cintilador obtido na síntese hidrotermal de 120 °C/1 h. A Tabela 3 resume os novos parâmetros de confecção e a nomenclatura adotada em função da modificação superficial das partículas de CdWO₄. As espessuras dos filmes foram determinadas usando o micrômetro, e o software *avizo*. Em média, as espessuras e desvio padrão dos filmes A, B, D e E são, respectivamente, 283 (5) μm , 151 μm (3), 580 (2) μm , 191 (6) μm .

Tabela 3 – Lista de filmes compósitos CdWO₄-PS preparados com novos parâmetros.

Solução PS		Razão em massa CdWO ₄ /PS	Modificação superficial	
Concentração	Alíquota		7% AE	15% AE
0,15 g/ml	5 ml	10%	A-Cd10-7AE	A-Cd10-15AE
0,15 g/ml	5 ml	20%	A-Cd20-7AE	A-Cd20-15AE
0,15 g/ml	5 ml	40%	A-Cd40-7AE	A-Cd40-15AE
0,15 g/ml	2,5 ml	10%	B-Cd10-7AE	B-Cd10-15AE
0,15 g/ml	2,5 ml	20%	B-Cd20-7AE	B-Cd20-15AE
0,15 g/ml	2,5 ml	40%	B-Cd40-7AE	B-Cd40-15AE
0,30 g/ml	5 ml	10%	D-Cd10-7AE	D-Cd10-15AE
0,30 g/ml	5 ml	20%	D-Cd20-7AE	D-Cd20-15AE
0,30 g/ml	2,5 ml	10%	E-Cd10-7AE	E-Cd10-15AE
0,30 g/ml	2,5 ml	20%	E-Cd20-7AE	E-Cd20-15AE

4.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de Raios X é uma técnica de caracterização estrutural que possibilita investigar a estrutura cristalina em sólidos. Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de alta energia, e comprimento de onda na ordem da distância interatômica. Na difração, o feixe de raios X incidente se espalha através dos elétrons de cada átomo do material. Para que ocorra a difração de raios X por um arranjo periódico de átomos, de acordo com a lei de Bragg, é preciso que a diferença de caminhos percorridos entre os raios seja igual a um número inteiro de comprimentos de onda, como mostra a equação 1. Ou seja, se a lei de Bragg não for satisfeita, não haverá interferência construtiva, resultando em um feixe difuso e de baixa intensidade (CALLISTER, 2001).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq. 1}$$

d a distância interplanar;

θ o ângulo em que as condições de Bragg são satisfeitas;

n um número inteiro;

λ é o comprimento de onda do feixe de radiação incidente.

O difratômetro de raios X utilizado neste trabalho foi um Rigaku, modelo Ultima+ 2000/PC, equipado com tudo de cobalto (Co), utilizando a radiação da linha K_α. As medidas

foram realizadas em modo de varredura contínua nos pós de CdWO_4 , em temperatura ambiente e pressão atmosférica, utilizando uma corrente de 40mA, e uma tensão de 40kV, no intervalo 2θ de 20° a 60° , com velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$. As análises da formação de fase cristalina nas amostras foram realizadas através da comparação dos resultados obtidos com os dados das fichas cristalográficos do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.4 MEDIDAS DE FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A fotoluminescência ocorre através da excitação direta dos centros luminescentes com luz UV ou visível (LECOQ *et al.*, 2016). No processo de fotoluminescência, a emissão ocorre quando parte da energia de excitação é absorvida, resultando em uma transição eletrônica radiativa, que acontece quando os elétrons retornam do estado excitado para o fundamental. Por causa dos processos de relaxação, a emissão possui energia menor que a energia de absorção, pois os núcleos ajustam suas posições durante a excitação, de maneira que as distâncias entre os átomos se igualam as distâncias de equilíbrio pertencentes ao estado excitado (GAFT *et al.*, 2011).

Neste trabalho, os espectros de excitação e emissão foram medidos no espectrofluorímetro modelo ISS-PC1, equipado com uma lâmpada de xenônio de 300 W, monocromador de excitação com resolução espectral de 0,25 nm operando entre 200 e 800 nm e monocromador de emissão Oriel 77200, com intervalo de varredura entre 200 e 800 nm. Adicionalmente, os espectros de emissão também foram coletados acoplando ao ISS-PC1 uma fibra óptica e um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics HR2000, operando entre 200 e 1100 nm. A Figura 10 ilustra o espectrofluorímetro ISS-PC1 com seus compartimentos enumerados de 1 a 5.

Para a realização do experimento, o material foi fixado no porta-amostra com fita de carbono dupla face. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, usando fendas de excitação de 0,2 mm. Para a análise dos espectros de emissão e excitação obtidos, foram organizados gráficos bidimensionais usando o software *Origin*® (2018). E todas as curvas de emissão coletadas foram normalizadas pela intensidade do feixe de excitação



- 1) fonte de excitação luminosa;
- 2) monocromador de excitação;
- 3) acessórios de ajuste da luz de excitação;
- 4) porta amostra;
- 5) conjunto de lentes, e espectrômetro, para o caminho óptico de emissão.

Figura 10: Espectrofluorímetro ISS PC1TM (SSI focus and discove).

4.5 MEDIDAS DE RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

A radioluminescência, que tem como efeito a cintilação, é a emissão de luz, por um material, a partir da excitação de seus níveis eletrônicos. A cintilação de um material pode ser observada a partir da excitação com fontes radiação ionizantes de altas de energia ou feixes de partículas carregadas, como por exemplo: raios X, raios gama, partículas beta e partículas alfa). Quando um material é exposto aos raios X, os processos de ionização criam os pares elétron-buraco, e a termalização é responsável pelas colisões, que resultam no espalhamento dos elétrons na banda de condução (GAFT *et al.*, 2011).

A radioluminescência para cintiladores com propriedades ópticas intrínsecas, pode ser obtida a partir da recombinação de um elétron com um buraco, que produz um fóton capaz de excitar os centros luminescentes do material. Já quando se trata de um cintilador extrínseco, ou seja, que é necessário adicionar um dopante, o centro luminescente responsável pela cintilação é o do íon dopante, que possui estados eletrônicos que permitem a emissão de luminescência, como apresentado na Figura 11.

Com a intensidade luminescente estimulada por raios X foi possível comparar a eficiência de cintilação das amostras produzidas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, tendo como fonte um tubo blindado de raios X, modelo Oxford Apooqe 5500, sendo o elemento

alvo o tungstênio (W). As configurações de tensão e corrente foram 45 kV e 0,75 mA, respectivamente.

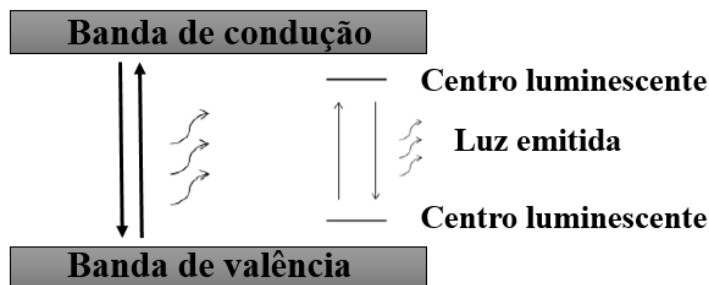


Figura 11: Esquema ilustrativo do fenômeno de radioluminescência em um material cintilador extrínseco (ANDRADE,2012). [Figura adaptada]

Os espectros foram captados por uma fibra óptica acoplada a um espectrômetro de alta resolução da Ocean Optics HR2000, operando de 200 nm a 1100 nm, e processados no computador através de software de análise de espectro. A Figura 12 ilustra o aparato experimental usado para executar as medidas de radioluminescência.

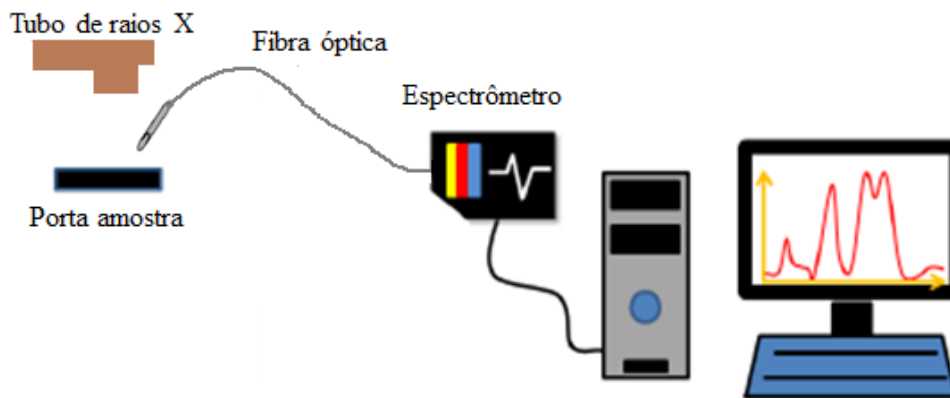


Figura 12: Ilustração do arranjo experimental para as medidas de Radioluminescência. (ANDRADE, 2012). [Figura adaptada]

4.6 MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

O material luminescente precisa absorver a energia de excitação para que haja emissão. Excitação com altas energias, estimula a rede hospedeira do material, já com a radiação visível ou ultravioleta, é possível excitar diretamente o centro luminescente (BLASSE, 1994). Nesse trabalho, a absorção óptica foi realizada em modo de transmitância, tendo como fonte de excitação, luz na região do ultravioleta – visível (UV-Vis). Análises dos espectros de

transmitância fornecem informações sobre a transparência dos filmes confeccionados, a partir da razão entre a luz transmitida e a luz incidente.

Para realizar as medidas de transmitância difusa, foi utilizada uma esfera integradora modelo ISP-REF, Ocean Optics, que possui lâmpada com faixa de comprimento de onda de 200 nm a 1000 nm, e diâmetro do porta-amostra de 10 mm. No conjunto experimental foi também utilizada uma segunda esfera integradora ligada a uma fibra óptica e um espectrômetro (Ocean Optics HR2000), operando de 200 nm a 1100 nm, como ilustrado na Figura 13.

O padrão de transmitância adotado, foi a transmissão da luz no ar. E para a realização dos experimentos, os compósitos foram cortados em pedaços que atenderam toda a área do porta-amostra da esfera integradora. E os espectros de transmissão foram coletados e analisados com o software *Origin®* (2018).

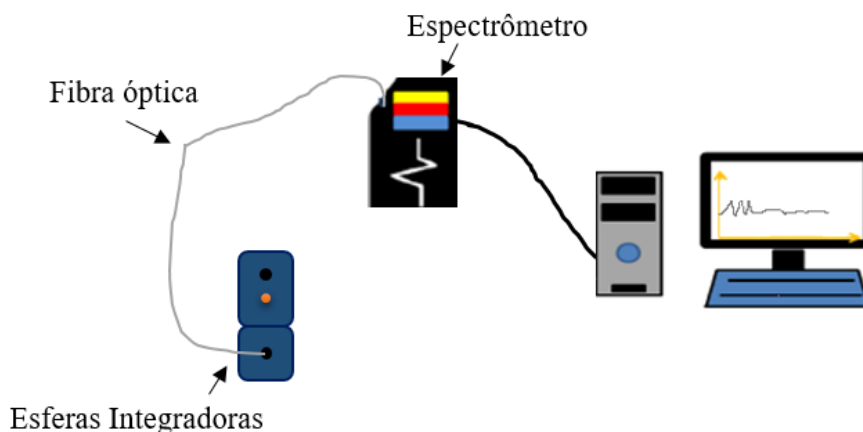


Figura 13: Ilustração do aparato experimental para medidas de Transmitância óptica (ANDRADE,2012).
[Figura adaptada]

4.7 MEDIDAS DE MICROTOMOGRAFIA (MICROCT)

Com as imagens de tomografia é possível examinar fatias de uma determinada amostra sem danificá-la. A detecção de raios X para formação de imagens, pode ser realizada através dos métodos direto ou indireto. No caso em que há conversão direta, são usados os materiais fotocondutivos, já na indireta, os cintiladores são usados para converter a radiação incidente em luz, e então fotodetectores (como as câmeras CCD, tubo fotomultiplicador, ou fotodiodo) são necessários para o processamento de sinal. O uso de cintiladores para converter os raios X em fótons, torna o método indireto mais flexível, já que o cintilador é uma grande parte do custo total (SCHUBERT *et al.*, 2017 e YEN *et al.*, 2004).

A microtomografia consiste na mesma técnica que a tomografia hospitalar, mas em pequena escala e com aumento da resolução. A medida de microtomografia é formada por muitas imagens da amostra em diferentes orientações, resultando em um conjunto de sinograma que são obtidos através do alinhamento de todas as projeções ao longo de uma matriz (SCHUBERT *et al.*, 2017). Com as imagens de microtomografia foi possível observar a uniformidade da distribuição das partículas do CdWO_4 dentro da matriz do poliestireno. As medidas foram realizadas em uma estação experimental dedicada a técnicas de microtomografias de raios X (IMX), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A luz Síncrotron se estende por grande parte do espectro eletromagnético, possuindo dessa forma, um alto fluxo e brilho. Esse tipo de radiação eletromagnética é produzida quando as partículas carregadas, que são aceleradas a velocidades próximas à da velocidade da luz, têm sua trajetória desviada por campos magnéticos (SCHUBERT *et al.*, 2017).

Uma representação esquemática do sistema para a formação de imagens de microtomografia é ilustrado na Figura 14. O experimento consiste em um feixe colimado de raios X incidente, que ao passar pela amostra, que irá absorver parcialmente a radiação, passa por um fino vidro de carbono, que funciona como uma caixa de câmera de luz, evitando que a luz da sala chegue ao cintilador. Em seguida, os raios X incidem sobre o cintilador, neste caso, um filme monocristalino de aluminato de lutécio dopado com cério ($\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ – $\text{LuAG}:\text{Ce}$), que converte a radiação incidente em luz visível. Atrás do cintilador existe um espelho inclinado a 45° que reflete a luz para uma lente objetiva de microscópio, que focaliza a imagem em uma Câmera CCD. Para a realização da medida, é possível, através do *software CS-Studio*, configurar alguns parâmetros de digitalização, o alinhamento das amostras e detectores, a focalização automática do microscópio, e monitorar o processo de varredura. Além disso, pode-se controlar o tamanho e formato do feixe a partir de um conjunto de fendas, que permite ajustar o feixe de acordo com o tamanho da amostra, evitando o espalhamento de luz, que é responsável pela formação de artefatos que comprometem a qualidade das imagens (SCHUBERT *et al.*, 2017).

As projeções tomográficas foram registradas com uma lente objetiva de microscópio com aumento de $10\times$, um campo de visão igual a $1,7\times 1,7$ mm, tamanho de pixel de $0,82\text{ }\mu\text{m}$, no intervalo de 0 a 180° , utilizando o feixe branco da radiação (energia no intervalo $5\text{-}20$ keV). Para realizar as medidas, as amostras foram cortadas em pedaços de $\sim 2 \times 9$ mm, que atendiam as especificações da câmera, pois a amostra deve permanecer dentro campo de visão para todos os ângulos, assim, o tamanho da amostra é limitado pela objetiva escolhida e resolução. Após

as varreduras, o tratamento das imagens foi realizado através de um *software* de reconstrução, o Avizo®.

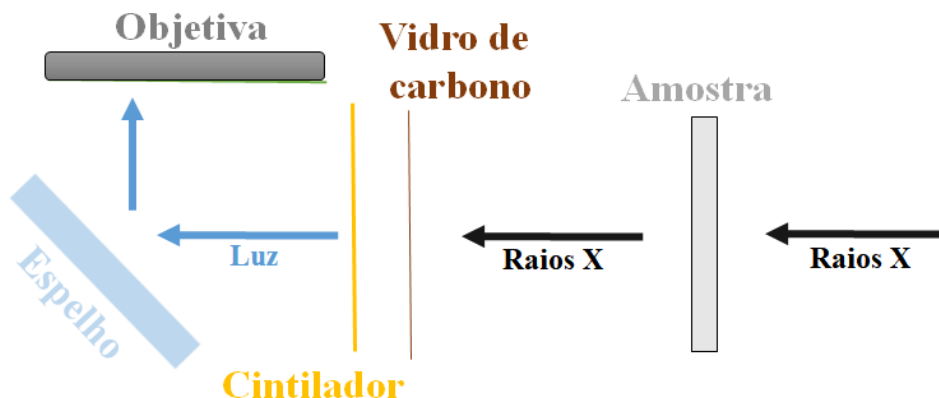


Figura 14: Ilustração do sistema de detecção da linha de microtomografia do LNLS (Fonte: autor).

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite analisar as características microestruturais de um material. Nessa técnica, a amostra é irradiada por um feixe de elétrons, formando imagens de alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (DEDAVID *et al.*, 2007). Como apresentado na ilustração da Figura 15, um MEV é composto pelo canhão de elétrons que gera os elétrons primários, as lentes condensadoras que são responsáveis pela colimação do feixe, e a lente objetiva que corrige as aberrações esféricas, nessa lente estão as bobinas defletoras, e as bobinas de correção do astigmatismo. Além disso, o MEV possui um sistema eletrônico, compartimento para amostras, detectores, o sistema de vácuo, para que o arranjo óptico do microscópio esteja sob vácuo durante a emissão do feixe de elétrons primários, e a visualização da imagem através do monitor (LENG, 2008).

O microscópio eletrônico de varredura usado nesse trabalho foi JSM-6510LV, que possui filamento de tungstênio, resolução de 3 a 4 nm no vácuo, e magnificação de até 300.000 vezes. Para as medidas de microscopia do pó de CdWO_4 , o cintilador foi depositado diretamente na fita de carbono, sendo a fita cortada em pedaços que atendiam as especificações do *stub* de alumínio. Em seguida, foi realizado o recobrimento das amostras por deposição de íons metálicos de ouro (Au). Nesse processo, as amostras foram colocadas em uma câmara com vácuo, e o ouro (alvo metálico) foi bombardeado com átomos de argônio. Para as medidas dos filmes de CdWO_4 e poliestireno, os compósitos foram cortados e fixados no *stub* de alumínio

utilizando cola condutora de carbono. Todas as medidas foram realizadas no modo elétrons secundários.

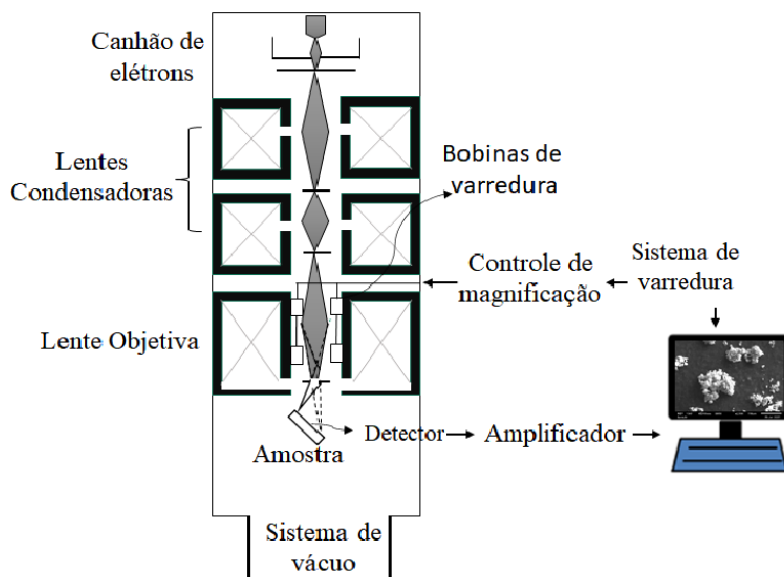


Figura 15: Esquema ilustrativo dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) (LENG, 2008). [Figura adaptada]

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das técnicas de caracterização estrutural e óptica do pó de CdWO_4 e dos filmes cintiladores. Os resultados estão divididos de acordo com cada técnica realizada, abordando primeiro a produção do cintilador de CdWO_4 , com o estudo da influência dos parâmetros de síntese na formação da fase cristalina. Em seguida, são discutidas as propriedades ópticas e microestruturais dos filmes preparados com variadas espessuras e concentrações do cintilador na matriz polimérica.

5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Foram realizadas medidas de Difração de Raios X (DRX) para investigar a formação da fase cristalina das amostras sintetizadas. Os difratogramas de raios X das amostras foram comparados com os dados da ficha cristalográfica do CdWO_4 de nº 00-088-0181 do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). A Figura 16 apresenta os difratogramas de raios X das amostras produzidas com pH 7, em variadas condições de temperatura e tempo de reação hidrotermal assistida por micro-ondas. Observa-se que na amostra sintetizada a temperatura de 100°C por 60 min. ocorre reação entre os precursores

óxidos, mas não houve a formação majoritária da fase cristalina do CdWO_4 . No tratamento hidrotérmico a 120°C por 20 min., é observada a formação da fase cristalina do CdWO_4 de forma majoritária, com a presença de uma fase espúria correspondente ao WO_3 (JCPDS n° 01-075-2072).

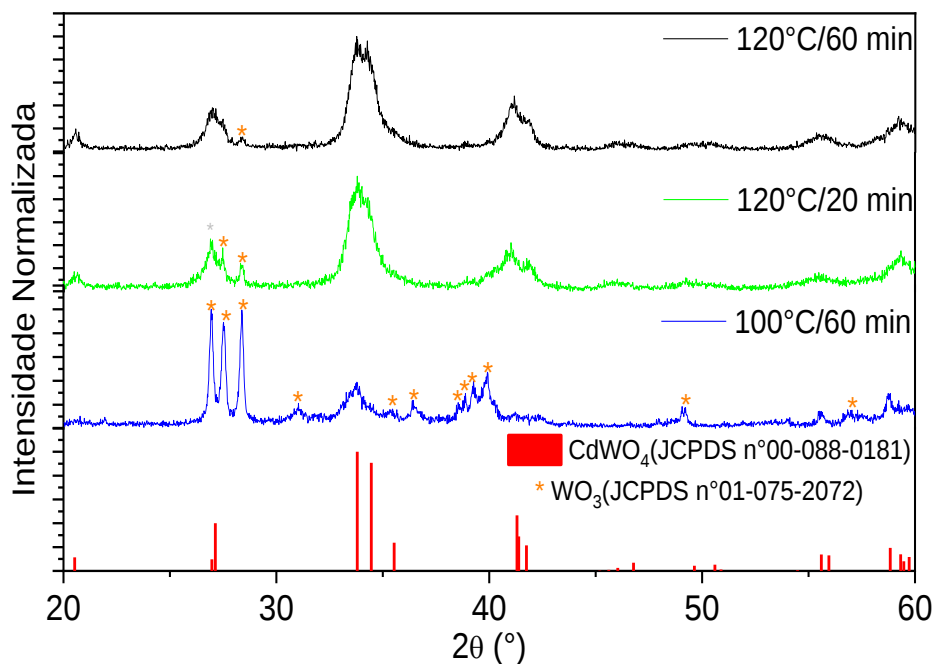


Figura 16: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotérmica assistida por micro-ondas, com $\text{pH} = 7$ e diferentes condições de síntese.

As Figuras 17 e 18 apresentam os difratogramas de raios x das amostras produzidas com valores de pH 8 e 9, respectivamente. Sendo possível observar que há formação da fase cristalina do CdWO_4 nas amostras tratadas a $120^\circ\text{C}/60\text{ min}$. Já as amostras tratadas a $100^\circ\text{C}/60\text{ min}$, e $120^\circ\text{C}/20\text{ min}$ apresentam fase secundária que corresponde ao WO_3 (JCPDS n° 01-075-2072).

A Figura 19 exibe os difratogramas de raios X das amostras produzidas com pH 10. Nesse caso, a fase cristalina do CdWO_4 (JCPDS n° 00-088-0181), com estrutura monoclínica, pertencente ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{b}$ foi obtida nas amostras tratadas a $120^\circ\text{C}/60\text{ min}$, $120^\circ\text{C}/20\text{ min}$, e $100^\circ\text{C}/60\text{ min}$. Ou seja, o aumento do pH da solução, favoreceu a formação da fase cristalina do CdWO_4 sem a presença da fase cristalina secundária referente ao WO_3 . Nesse trabalho, o aumento dos íons OH^- , ocorreu com a adição de hidróxido de amônio (NH_4OH), que aumentou o pH da solução, resultando no crescimento unidimensional dos núcleos de hidróxido de cádmio, favorecendo a formação do CdWO_4 em detrimento de grupos tungstatos presente na solução (NOVAIS *et al.*, 2018; KO *et al.*, 2011).

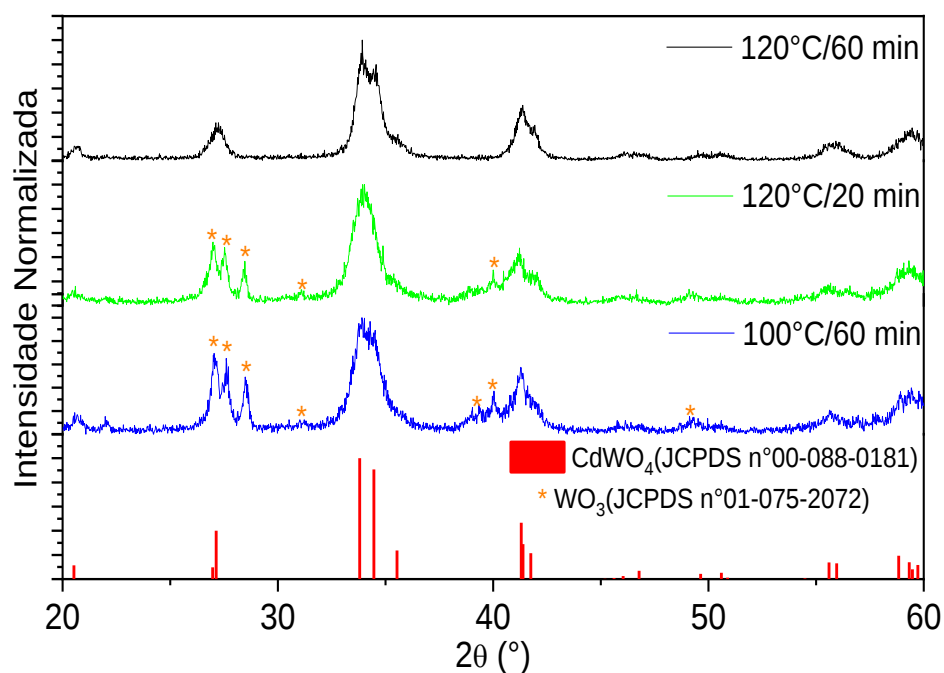


Figura 17: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH= 8 e diferentes condições de síntese.

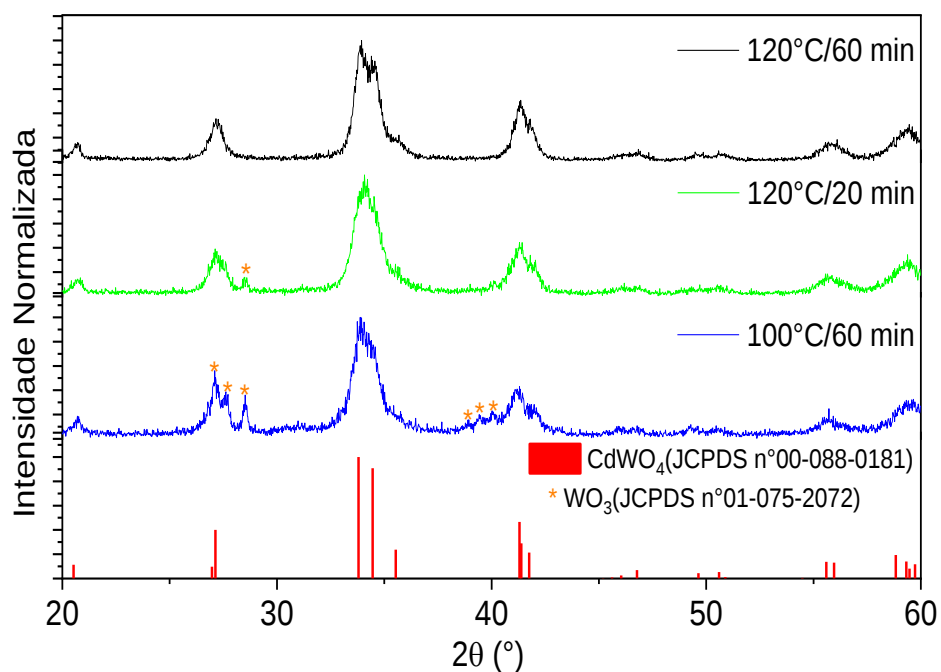


Figura 18: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH= 9 e diferentes condições de síntese.

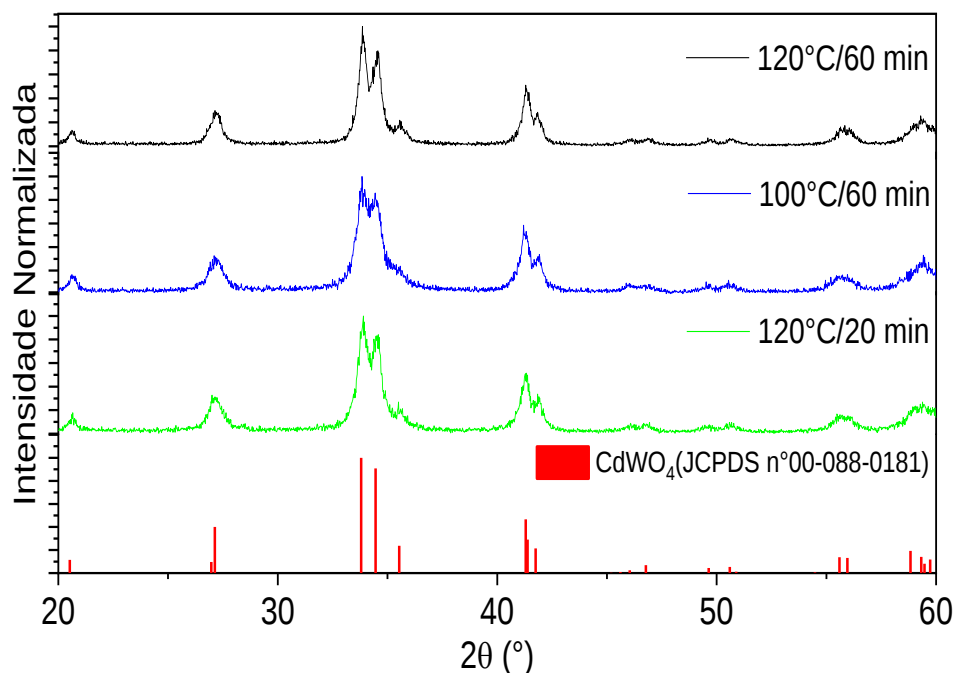


Figura 19: DRX – Amostras produzidas pela rota hidrotermal assistida por micro-ondas, com pH=10 e diferentes condições de síntese.

Ainda na Figura 19, também é possível observar que as condições de síntese usadas nesse trabalho, possuem temperaturas mais baixas e/ou tempos de síntese menores do que as rotas convencionalmente utilizadas para a produção do CdWO_4 , como a sonoquímica, micela reversa, e co-precipitação, em que há também a necessidade de tratamento térmico posterior para a formação da fase cristalina desejada (JIA *et al.*, 2006; YAN *et al.*, 2011; PRIYA *et al.*, 2011; HOSSEINPOUR-MASHKANI; SOBHANI-NASAB, 2016). Comparada ao método de co-precipitação, as condições de síntese usadas no presente trabalho representam uma redução de 80% na temperatura e 33% no tempo total de síntese, mostrando as vantagens econômicas e ambientais do método hidrotermal assistido por micro-ondas (PRIYA *et al.*, 2011)

5.2 – FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Os materiais semicondutores são característicos por possuírem uma banda de valência e uma banda de condução, que são separadas por lacunas de energias, ou *gap* de energia. O CdWO_4 possui um *band-gap* de aproximadamente 3,8 eV, com seus orbitais moleculares ocupado de mais alta energia, e desocupado de mais baixa energia, compostos pelos orbitais O 2p e W 5d (BLASSE, 1994; YE *et al.*, 2008). Durante o processo de excitação, ocorre a criação de excíton por causa das transições de transferência de carga entre os orbitais excitados O^{2-} 2p e o orbital vazio do W^{6+} 5d (RZHEVSKAYA *et al.*, 2008).

O excíton é a criação de um par elétron-buraco ligado, que pode se propagar na rede cristalina de um sólido semiconductor ou isolante. Os excítons são estados excitados, não derivados da teoria das bandas, sendo mais abordado na literatura, como os excítons Frenkel, em que a separação entre o elétron e o buraco é da ordem do raio atômico da célula unitária da rede cristalina, e os excítons Wannier que possuem tamanho muito maior que as dimensões interatômicas características da rede (BLASSE, 1994; YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2007).

A Figura 20 apresenta os espectros de excitação, em temperatura ambiente, das amostras de CdWO_4 tratadas a $120^\circ\text{C}/60$ min com diferentes pH. A partir das curvas PL obtidas, pode-se observar que a excitação máxima do CdWO_4 é no comprimento de onda de 290 nm, que está de acordo com o observado por Ziluei *et al.* (2017).

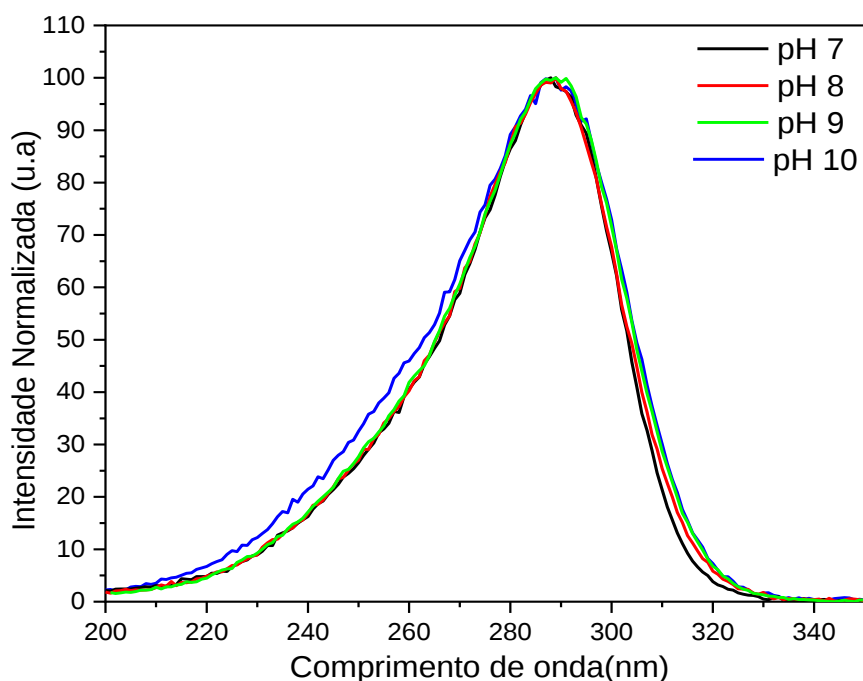


Figura 20: Espectro de excitação PL- Amostras produzidas por reação hidrotermal a $120^\circ\text{C}/60$ min com diferentes pH.

Observa-se que a amostra sintetizada em pH 10 apresentou a maior intensidade de emissão, confirmando que o controle do pH durante a síntese foi importante. Dessa forma, a amostra sintetizada a $120^\circ\text{C}/60$ min com pH igual a 10, foi escolhida para ser usada como carga inorgânica nos filmes compósitos.

A Figura 21 apresenta os espectros de emissão PL dos pós das diferentes amostras sintetizadas a $120^\circ\text{C}/60$ min, já que todas as amostras sintetizadas a $120^\circ\text{C}/60$ min apresentaram a formação majoritária da fase CdWO_4 . Em todos os casos, os resultados

mostraram a emissão característica do CdWO_4 , entre 380 e 680 nm, com máximo em 490 nm, relacionado as transições que ocorre nos grupos tungstatos WO_6 (YE *et al.*, 2008).

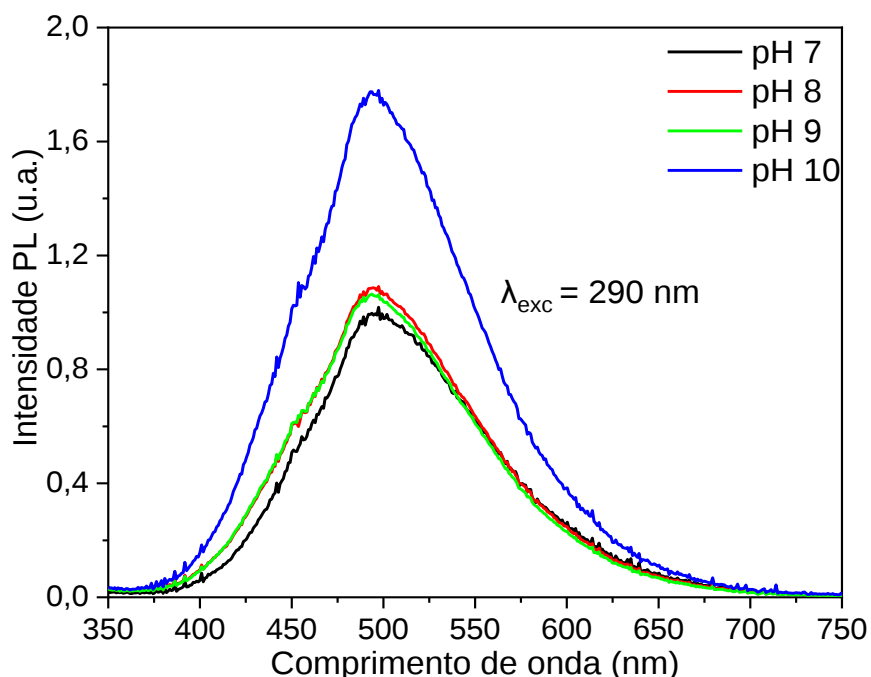


Figura 21: Espectro de emissão PL – Amostras produzidas por reação hidrotermal a 120 °C/60 min com diferentes pH.

As Figuras 22 e 23 mostram os espectros de emissão PL medidos para os filmes confeccionados usando a concentração da solução de poliestireno (PS) de 0,15 g/ml (PS15) e a concentração de 0,30 g/ml (PS30), respectivamente. Foi observado que os filmes apresentam a emissão característica do CdWO_4 , centrada em torno de 490 nm. As curvas também mostram que mantendo fixa a concentração da solução de poliestireno e variando apenas a massa do cintilador, o rendimento de luz cresce com o aumento da massa. Além disso, com a concentração da solução de PS igual 0,30 g/ml, houve o aumento da viscosidade da solução, diminuindo a movimentação das partículas inorgânicas, resultando em uma distribuição mais homogênea do cintilador dentro da matriz polimérica, apresentando os filmes confeccionados com a concentração da solução de 0,30 g/ml, maior intensidade de emissão PL.

Compósitos inorgânicos/orgânicos têm se mostrado detectores eficientes e versáteis de radiação ionizante, já que são capazes de combinar as propriedades dos constituintes. Porém, um dos maiores desafios para a confecção desses materiais é distribuir as partículas inorgânicas de forma homogênea na matriz do polímero, pois a aglomeração aumenta a dispersão da luz e, consequentemente, a resolução espacial dos detectores de radiação (SEN *et al.*, 2017; BÜCHELE *et al.*, 2015). Com objetivo de produzir filmes compósitos cintiladores que atendam esse critério, foram introduzidos novos parâmetros de confecção na produção dos filmes,

visando obter uma distribuição homogênea das partículas do CdWO_4 na matriz do poliestireno. Uma das estratégias utilizadas foi a modificação superficial das partículas de CdWO_4 com ácido esteárico (AE).

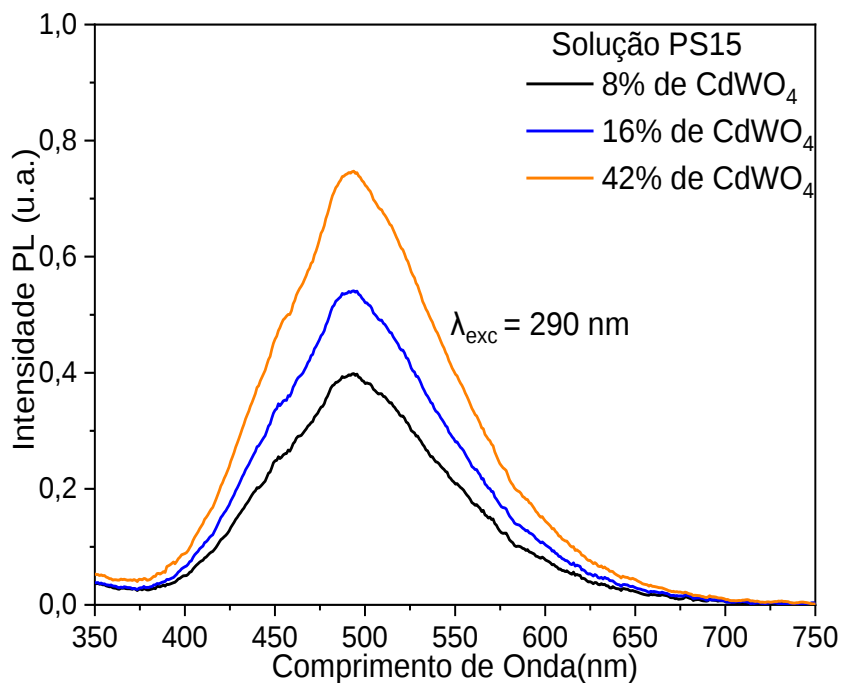


Figura 22: Espectro de emissão PL – Filmes produzidos utilizando a concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, com variadas razões em massa entre o cintilador/polímero.

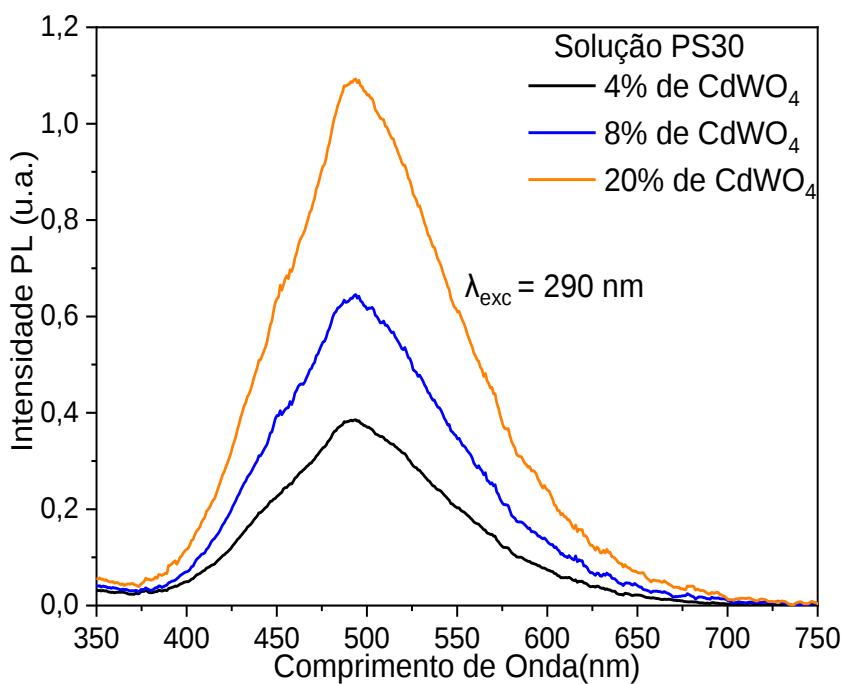


Figura 23: Espectro de emissão PL – Filmes produzidos utilizando a concentração da solução de PS igual a 0,30 g/ml, com variadas razões em massa entre o cintilador/polímero.

Nas Figuras 24 e 25 são mostrados os gráficos de emissão PL para os dois lados dos filmes compósitos, produzidos com o cintilador sem e com a modificação superficial, respectivamente. Nota-se que a modificação com ácido esteárico atribuiu ao cintilador um caráter altamente hidrofóbico, que resultou na dispersão das partículas de CdWO_4 na matriz do polímero, apresentando os filmes um rendimento de luz bastante semelhante para os dois lados do filme.

Nessa etapa do trabalho, a nomenclatura dos novos compósitos confeccionados foi adotada em função da modificação superficial das partículas de CdWO_4 e está resumida na Tabela 2, apresentada no capítulo II, materiais e métodos desse trabalho. A nomenclatura foi definida em função da concentração e volume da solução de poliestireno. Como exemplo, os compósitos com nomenclatura A, são aqueles confeccionados com a concentração da solução de poliestireno de 0,15 g/ml e volume da solução de 5,0 ml, e os compósitos nomeados como B, possuem concentração da solução de PS também de 0,15 g/ml, mas com um volume da solução de 2,5 ml.

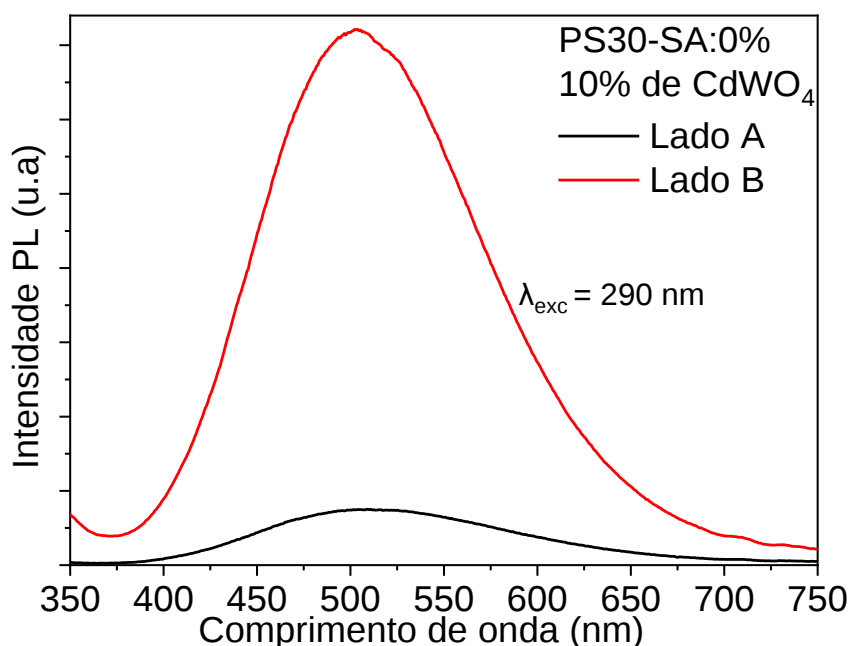


Figura 24: Espectro de emissão PL – Filme produzido com CdWO_4 sem modificação superficial. Utilizando a concentração da solução de PS de 0,30 g/ml, e razão em massa do cintilador/polímero = 10%.

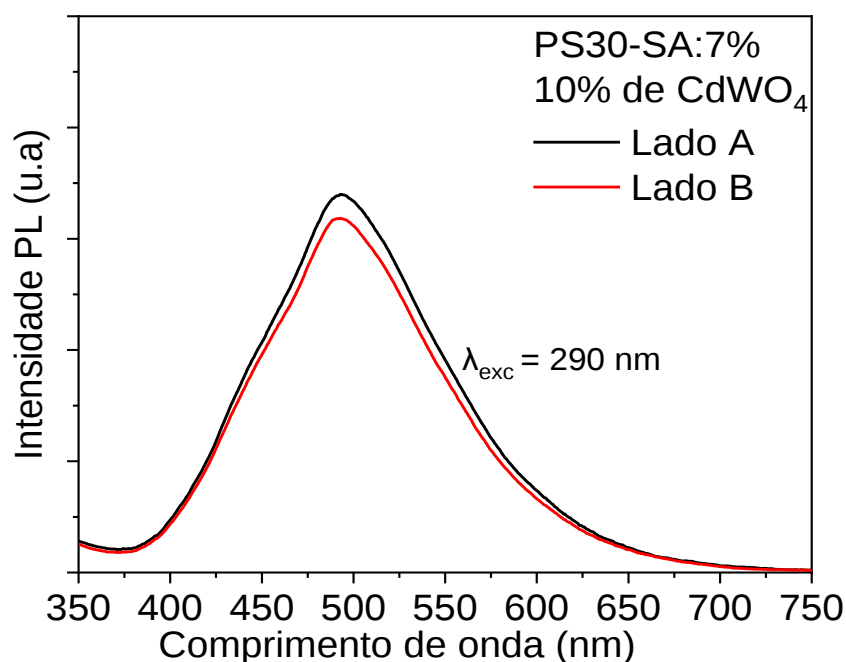


Figura 25: Espectro de emissão PL – Filme produzido com CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE, utilizando a concentração da solução dos PS de 0,30 g/ml, e razão em massa do cintilador/polímero = 10%.

Os espectros de emissão PL dos filmes A e B são apresentados nas Figuras 26 e 27. Mesmo com uso do ácido esteárico na modificação superficial das partículas de CdWO_4 , o comportamento do espectro é dominado pela banda de emissão característica dos grupos tungstatos. E, como esperado, sua intensidade cresce com o aumento da quantidade de cintilador usado na preparação do compósito. Além disso, a partir das medidas de PL é possível observar que o tratamento superficial das partículas com ácido esteárico a uma concentração de 15% resultou em um maior rendimento de luz, em relação a quantidade de 7%.

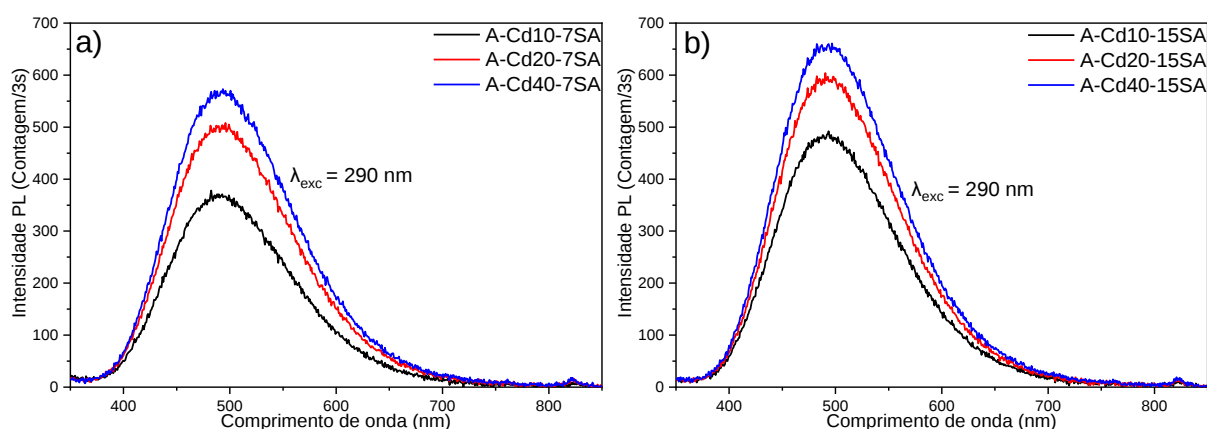


Figura 26: Espectros de emissão PL- Compósitos A= Concentração da solução de PS igual 0,15 g/ml e 5 ml da solução polímero (a) CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.

Os espectros de fotoluminescência mostram também que os compósitos de menor espessura (Figura 27), apresentam um rendimento de luz inferior aos compósitos mais espessos (Figura 26), e isso pode ser explicado pelo fato dos compósitos de maior espessura serem mais

opacos, o que resulta em uma maior reflexão da luz, quando comparado aos compósitos mais transparentes, que parte da luz gerada na superfície do filme pode ser transmitida. A partir da Figura 27a, que apresenta a curva de PL do compósito confeccionado apenas com a solução de PS, é possível observar uma banda de emissão, que corresponde a luminescência de impurezas orgânicas contidas na composição do poliestireno, como 2,5-Diphenyloxazol ou PPO ($C_{12}H_{11}NO$), 1,4-bis(5-phenyl-2-oxazol)benzeno ou POPOP ($C_{24}H_{16}N_2O_2$), e o para-Terfenilo ($C_{18}H_{14}$) que são um grupo de hidrocarbonetos aromáticos (CHAKRABORTY *et al.*, 2016). A maior contribuição para essa banda de emissão do filme de poliestireno, pertence ao composto para-Terfenilo, que segundo relatos de Chakraborty et al. (2016), apresenta uma emissão mais intensa com comprimento de onda de excitação em 292 nm, coincidindo com o comprimento de onda de máxima excitação do $CdWO_4$.

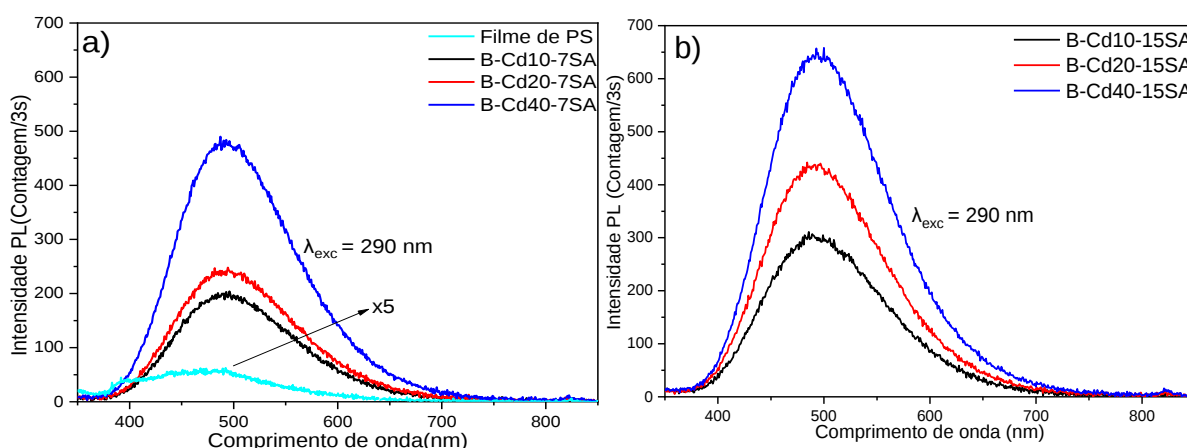


Figura 27: Espectros de emissão PL- Compósitos B= Concentração da solução de PS igual 0,15 g/ml e 2,5 da solução de polímero (a) Filme de poliestireno (PS) e $CdWO_4$ com de 7% de AE (b) $CdWO_4$ com de 15% de AE.

5.3 – RADIOLUMINESCÊNCIA (RL)

Para investigar a emissão dos compósitos, tendo como fonte de excitação os raios X, foram realizadas medidas de radioluminescência. As Figuras 28 e 29 mostram as curvas de emissão radioluminescente dos filmes compósitos preparados usando o $CdWO_4$ modificado superficialmente com ácido esteárico com concentração de 7% e 15%, com variadas razões em massa do cintilador/polímero, e concentração da solução de poliestireno de 0,15 g/ml e 0,30 g/ml. Os espectros apresentam a média da intensidade fotoluminescente dos dois lados do filme, sendo observado o aumento da cintilação à medida em que a concentração de carga inorgânica também aumenta. As curvas RL apresentadas na Figura 28, mostram também que os filmes preparados com a solução PS15, apresentam um maior rendimento de luz quando há o aumento da quantidade de ácido esteárico usado na modificação superficial das partículas do $CdWO_4$.

Além disso, é possível observar a partir do espectro de RL do filme de poliestireno (ver Figura 28a), que o polímero quando exposto aos raios X absorve parte da radiação incidente, por causas das impurezas opticamente ativas presentes no poliestireno (SHMURAK *et al.*, 2012). E, mesmo com uma baixa intensidade de emissão RL devido ao seu número atômico efetivo ineficiente ($Z_{eff} \sim 6$), a emissão do PS contribui para a luminescência total do filme (DEMKIV *et al.*, 2018).

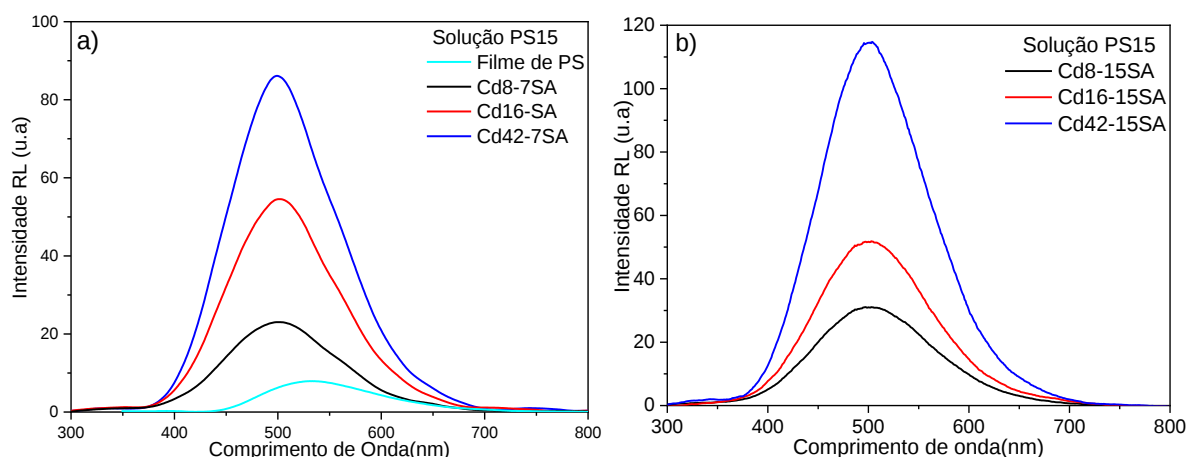


Figura 28: Radioluminescência – Filmes preparados com a concentração da solução PS de 0,15 g/ml, variando a razão em massa CdWO_4/PS a) Filme de poliestireno (PS) e CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.

A partir dos espectros de RL dos compósitos apresentados nas Figuras 28 e 29, que exibe a média dos dois lados do filme, é possível observar que o aumento da concentração da solução de PS, de 0,15 g/ml (Figura 28) para 0,30 g/ml (Figura 29), resultou na diminuição da intensidade RL, pois quanto mais viscosa a solução de poliestireno, mais uniforme se torna a distribuição do cintilador na matriz polimérica. Dessa forma, a intensidade RL que depende de forma majoritária da luminescência das partículas que se encontram na superfície do filme, apresenta maior rendimento de luz quando o compósito preparado utiliza uma solução polímero de menor concentração (0,15 g/ml). Isso ocorre por que com a menor concentração da solução de PS, as partículas decantam, concentrando a maior parte do cintilador em uma das superfícies do filme.

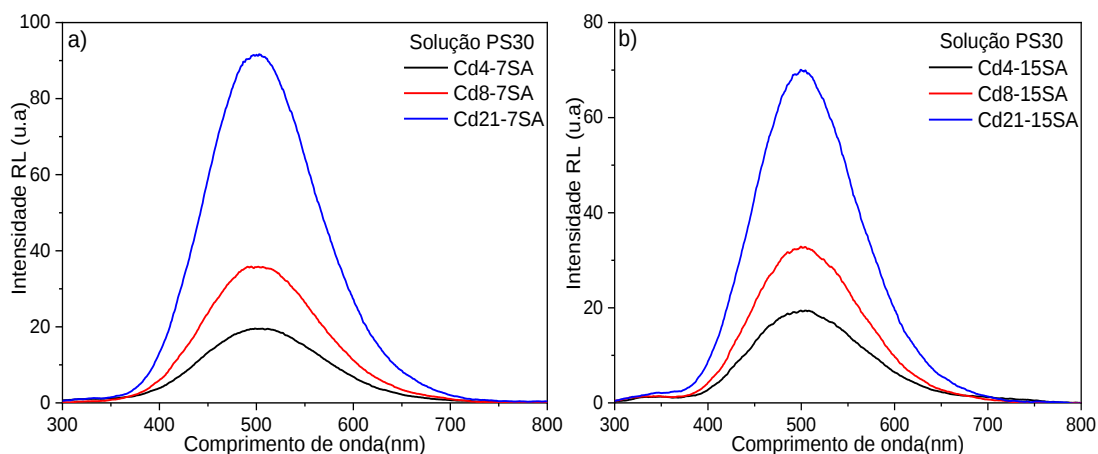


Figura 29: Radioluminescência – Filmes preparados com a concentração da solução PS de 0,30 g/ml, variando a razão em massa CdWO₄/PS a) CdWO₄ com 7% de AE (b) CdWO₄ com 15% de AE.

5.4 – MEDIDAS DE MICROTOMOGRAFIA (MICROCT)

Análises por microtomografia foram realizadas para observar a distribuição das partículas na matriz do polímero. A Figura 30a apresenta uma imagem de microtomografia da seção transversal do filme compósito preparado usando a razão em massa entre o cintilador e o poliestireno igual a 8% (CdWO₄/PS = 8%). A partir dessa imagem é possível observar que a falta de afinidade química entre o cintilador e o poliestireno, resulta na decantação das partículas em um único lado do filme. Para melhorar a afinidade entre os componentes, foi realizado o revestimento das partículas de CdWO₄ com ácido esteárico, como discutido anteriormente, diminuindo, dessa forma, a interação entre as partículas e melhorando a distribuição do cintilador na matriz do poliestireno.

A Figura 30b exibe a imagem de microtomografia do compósito confeccionado com razão em massa entre CdWO₄/PS = 8%, e com as partículas do cintilador revestidas com 7% de ácido esteárico. Pode-se observar que o tratamento com ácido esteárico atribuiu ao cintilador um caráter altamente hidrofóbico, que resultou na distribuição homogênea do cintilador ao longo de toda seção transversal do filme compósito.

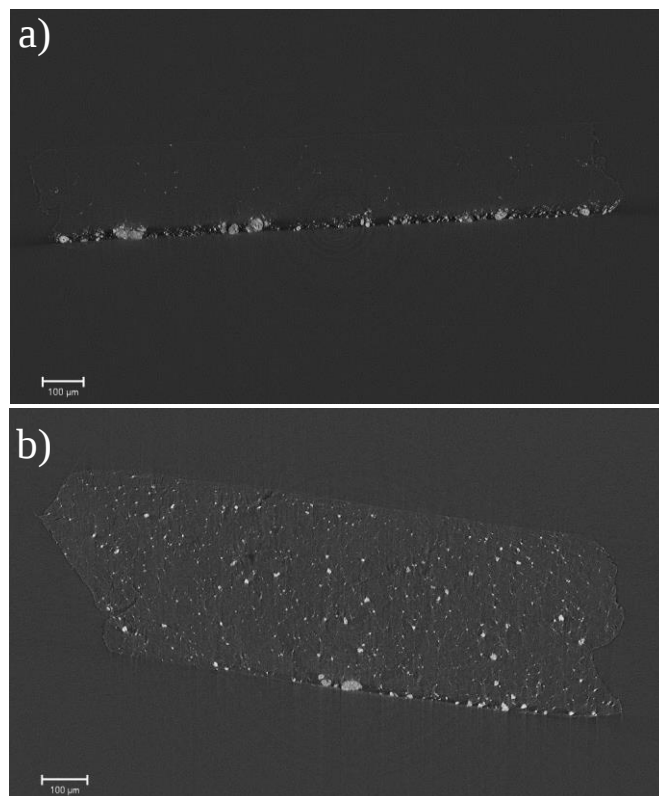


Figura 30: Microtomografia – Seção transversal do filme preparado com razão em massa entre $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 8\%$ usando (a) CdWO_4 sem modificação (b) CdWO_4 com 7% de ácido esteárico (AE) na modificação superficial.

As Figuras 31 e 32 apresentam as curvas PL medidas ao excitar cada lado de diferentes filmes. Foi possível confirmar que a homogeneidade na distribuição do cintilador, foi alcançada através do uso do ácido esteárico na modificação superficial do cintilador. Nos casos em que a solução PS30 foi utilizada e a razão entre o CdWO_4/PS foi de 8%, as imagens de microtomografia (Figuras 31a e 31b) mostram a distribuição uniforme das partículas, o que explica a fotoluminescência com intensidade semelhante para cada um dos lados do filme.

Para os filmes preparados com solução PS15 e a razão CdWO_4/PS igual a 16% (ver Figuras 32a e 32b), mesmo com a modificação superficial do CdWO_4 , o aumento da razão em massa entre o cintilador e o polímero, resultou na decantação das partículas, sendo observado que maior parte do cintilador está concentrado em um único lado do filme. Aumentando a concentração de ácido esteárico de 7% para 15% na modificação superficial, não é observado mudanças na distribuição das partículas do filme. Por isso, é notado uma emissão PL mais intensa para um dos lados do filme.

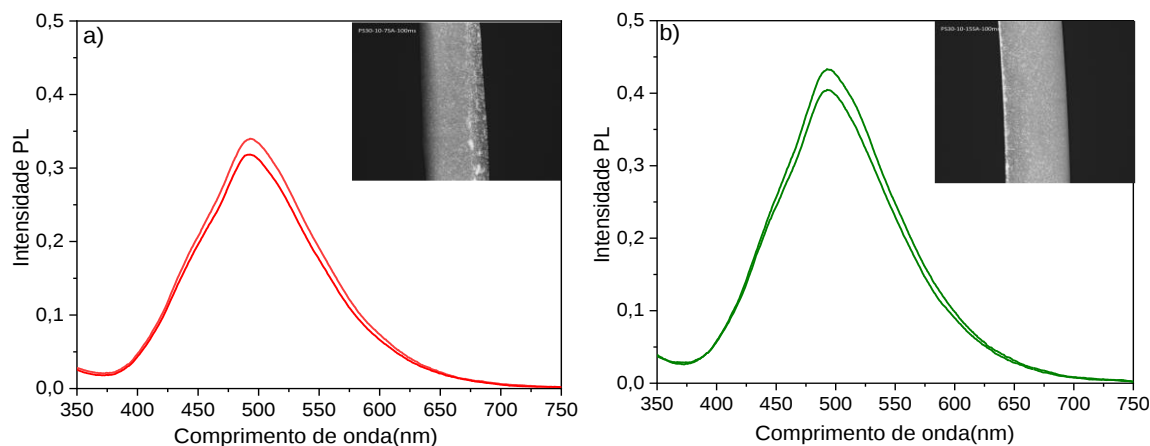


Figura 31: PL e Microtomografia – Filmes preparados com a concentração solução polímero de 0,30 g/ml, e razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 8\%$ (a) CdWO_4 com de 7% de AE (b) CdWO_4 com de 15% de AE.

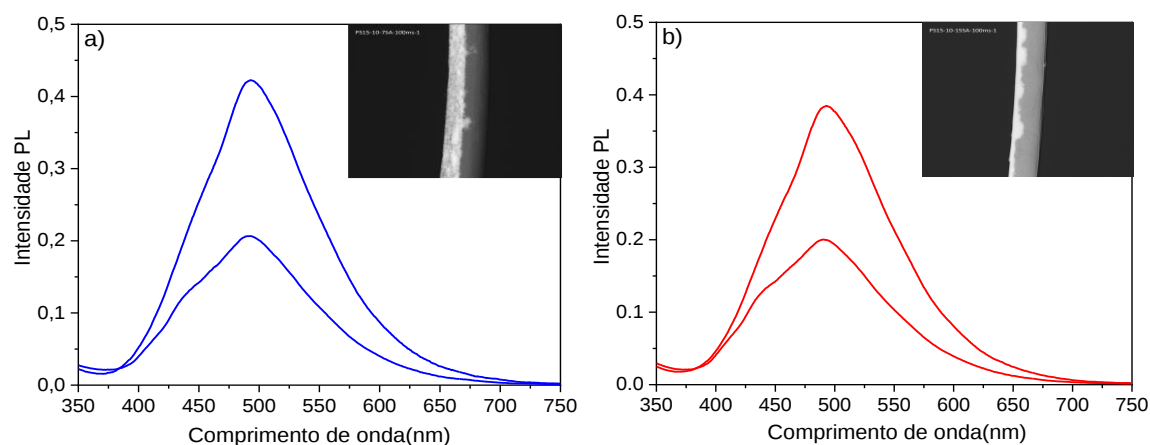


Figura 32: PL e Microtomografia – Filmes preparados com a concentração da solução polímero de 0,15 g/ml, e razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 16\%$ (a) CdWO_4 com de 7% de AE (b) CdWO_4 com de 15% de AE.

A Figura 33 exibe imagens de microtomografia correspondentes a seção transversal dos filmes preparados com a solução de PS com concentração de 0,15 g/ml, razão em massa de $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$, com o cintilador modificado superficialmente com 7% de ácido esteárico. O tempo de agitação da solução de PS mais CdWO_4 foi variado, sendo possível observar que o aumento do tempo de agitação não exerce influência significativa na distribuição das partículas na matriz do polímero. Nota-se ainda que mesmo com tempo de agitação de 8 horas (Figura 33d), as partículas de CdWO_4 estão concentradas de forma majoritária em um único lado do filme.

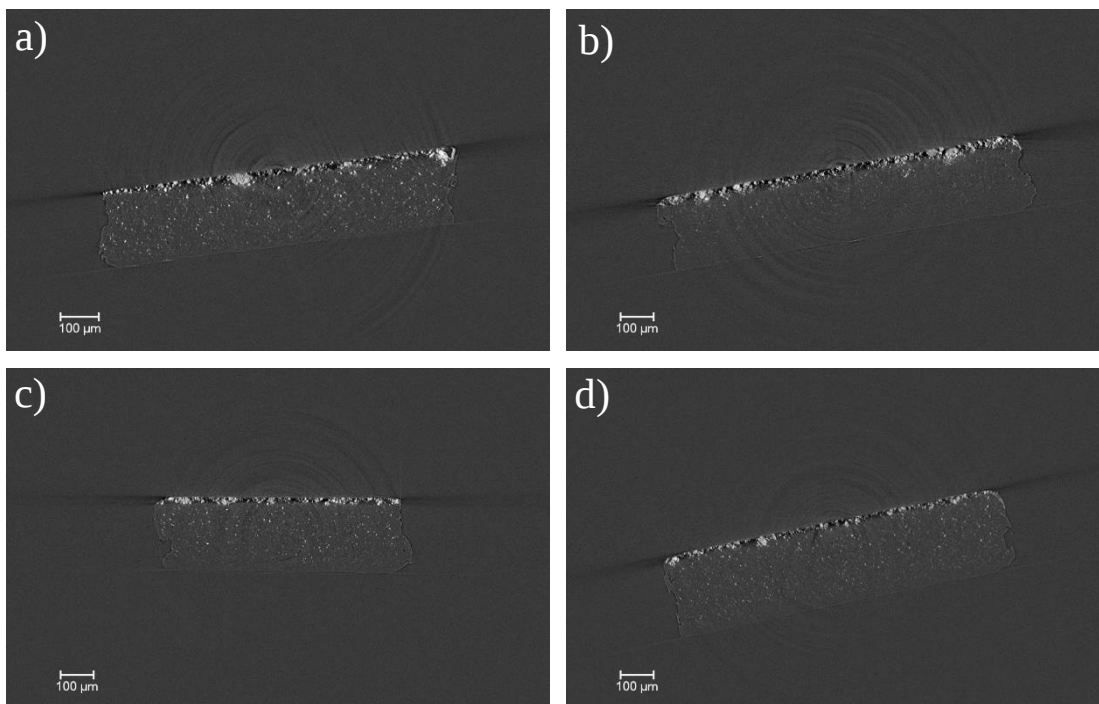


Figura 33: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 5 ml da solução PS com concentração igual a 0,15 g/ml, razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$, com CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE, e tempo de agitação da solução PS mais CdWO_4 de (a) 1 hora (b) 2 horas (c) 4 horas (d) 8 horas.

As Figuras 34 a 37 mostram as imagens de microtomografia correspondentes a uma fatia da seção transversal reconstruída para as amostras A, B, D e E. É possível observar que o ácido esteárico como agente modificador da superfície das partículas é essencial para garantir uma boa homogeneidade dos compósitos. Além disso, as microtomografias confirmaram que a distribuição das partículas é mais uniforme quanto maior a concentração da solução de PS, ou seja, o aumento da viscosidade da solução dificulta a tendência do CdWO_4 decantar para o fundo do filme durante a evaporação do solvente.

Os compósitos apresentados na Figura 34, definidos com nomenclatura A, possuem menor concentração da solução de PS (PS15), com um volume da solução polímero usado na confecção de 5 ml, o que resultou na decantação das partículas de CdWO_4 , pois com a solução menos viscosa, as partículas de CdWO_4 por possuírem alta densidade ($7,9 \text{ g/cm}^3$), tendem a se concentrar em um único lado do filme, apresentando dessa forma, um rendimento de luz bastante diferente para os dois lados do compósito.

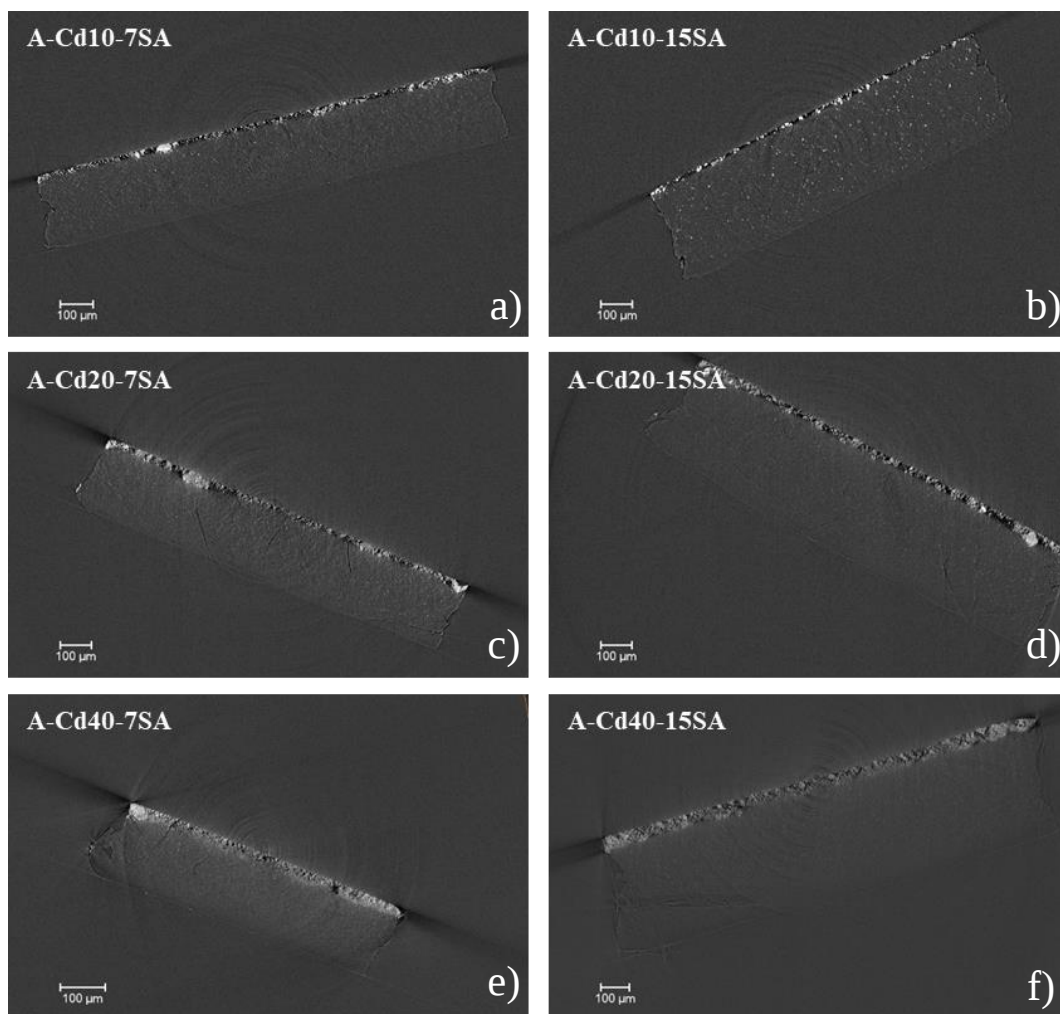


Figura 34: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 5 ml da solução PS com concentração igual a 0,15 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE (e) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 7% de AE (f) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 15% de AE.

Já na Figura 35, são apresentadas imagens de microtomografia dos compósitos com nomenclatura B, ou seja, com a mesma concentração da solução de poliestireno (PS15), mas com a diminuição do volume da solução polímero, de 5 ml para 2,5 ml. É possível observar que os filmes preparados com o menor volume da solução polímero apresentam uma melhor distribuição das partículas na matriz polimérica.

A Figura 36, mostra as medidas de microtomografia dos compósitos nomeados como D, que são aqueles confeccionados com a maior concentração da solução de PS (PS30), e volume da solução polímero de 5 ml. É possível observar com as imagens da Figura 36, que mesmo possuindo maior espessura, o aumento da concentração da solução de PS, resulta em uma solução mais viscosa, reduzindo o movimento das partículas durante o processo de evaporação do solvente e secagem do filme, melhorando a dispersão do cintilador na matriz do PS.

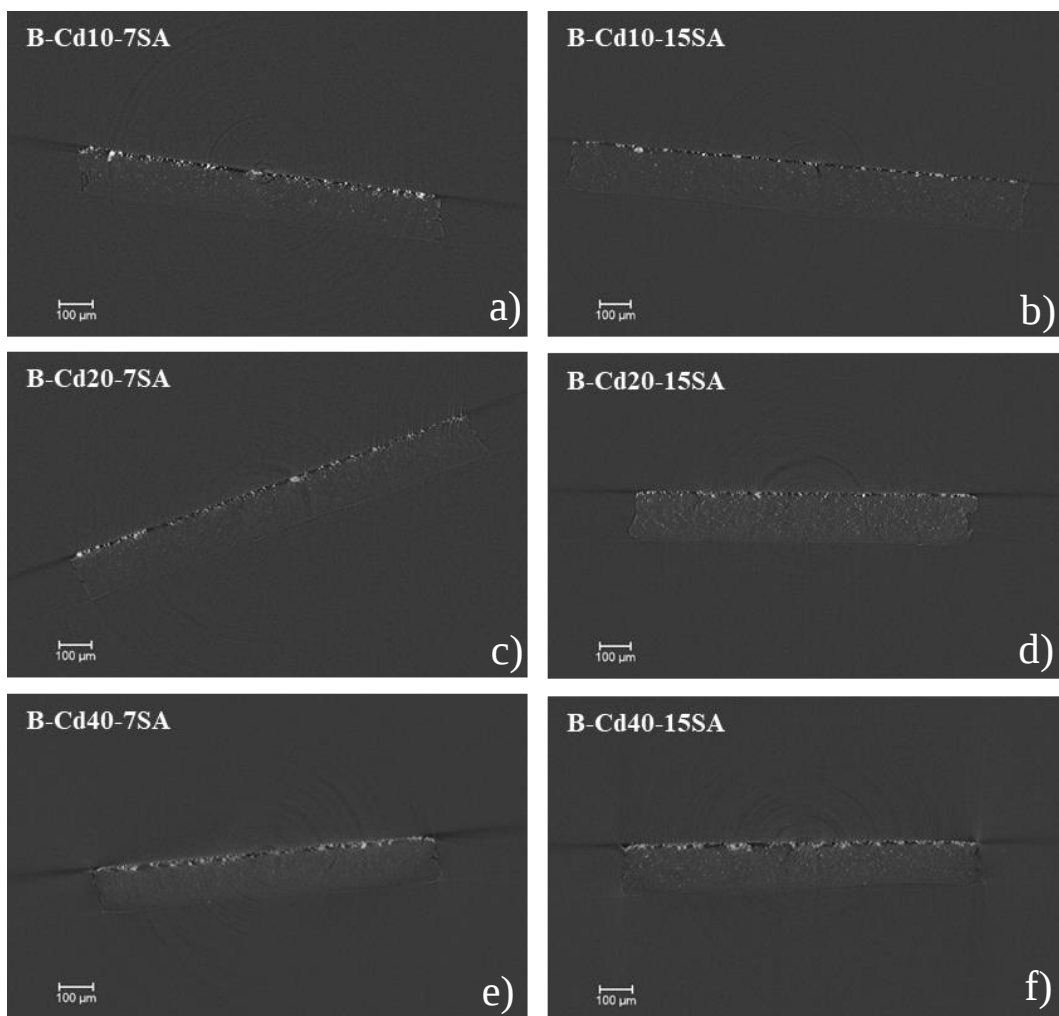


Figura 35: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 2,5 ml da solução PS com concentração igual a 0,15 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE (e) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 7% de AE (f) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=40\%$ com 15% de AE.

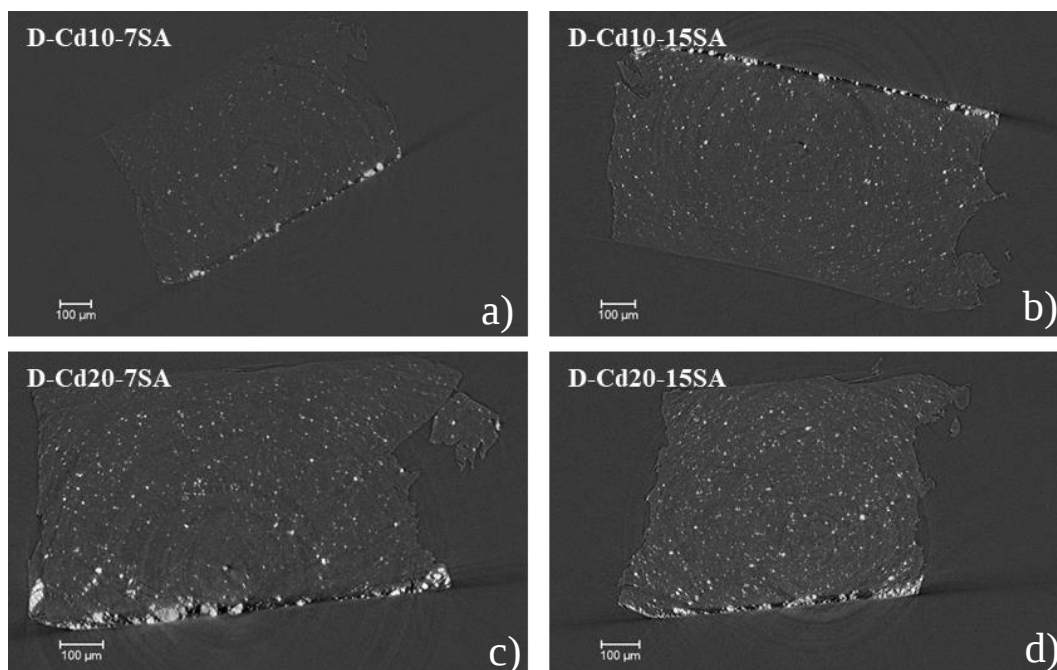


Figura 36: Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 5 ml da solução PS com concentração igual a 0,30 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE.

Na Figura 37, é nítido que os compósitos de nomenclatura E, que foram preparados com a maior concentração da solução de poliestireno (PS30), e menor volume da solução polímero (2,5 ml), apresentam uma melhor distribuição do cintilador na matriz polimérica quando comparado aos compósitos apresentados nas Figuras anteriores (34-36). Mesmo com o aumento da quantidade de CdWO_4 usado na confecção do filme, a dispersão continua homogênea por toda a matriz do poliestireno.

A partir das medidas de microtomografia apresentadas, pode-se concluir que o aumento do tempo de agitação não é eficaz na melhoria da distribuição das partículas de CdWO_4 na matriz do poliestireno. Sendo adotada outras estratégias, como a confecção de filmes com menores espessuras. Mesmo os compósitos sendo preparados com a mesma concentração da solução de poliestireno, a diminuição do volume da solução polímero, de 5,0 ml para 2,5 ml, foi suficiente para melhorar a distribuição das partículas na matriz polimérica. Os compósitos de menor espessura, exibem partículas mais dispersas. Observa-se também, que o aumento da concentração da solução de Poliestireno (ver Figuras 35 e 36), causou melhorias na distribuição das partículas na matriz polimérica, e quando a espessura dos compósitos que foram preparados com a maior concentração da solução de poliestireno, é reduzida, os filmes apresentam uma distribuição homogênea das partículas de CdWO_4 na matriz polimérica, mesmo com a variação da razão em massa entre CdWO_4/PS (Figura 37).

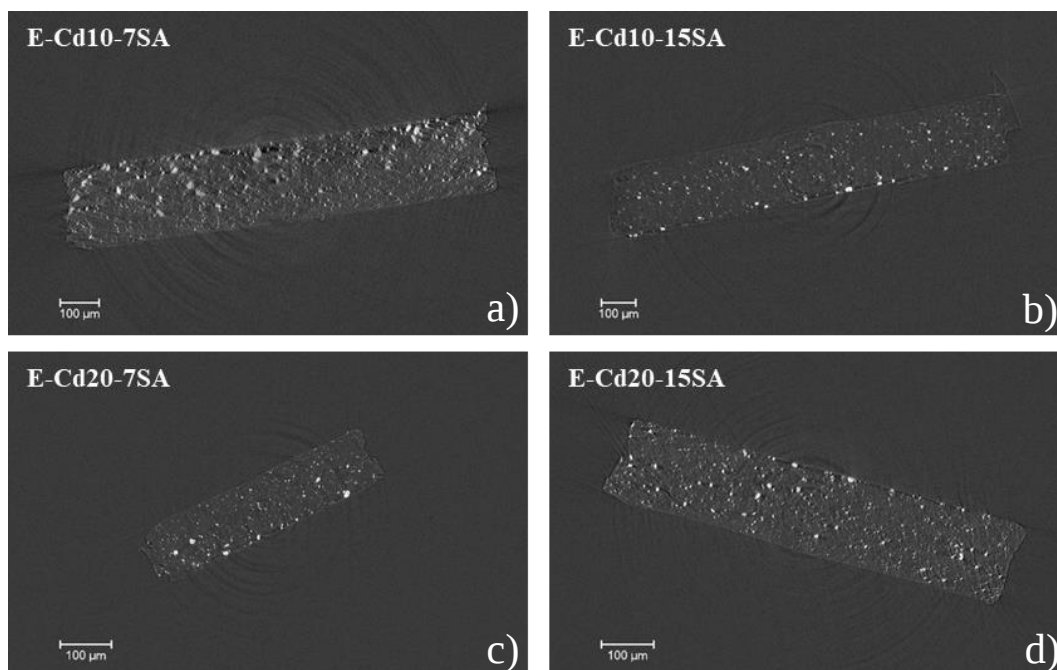


Figura 37 - Seção transversal dos compósitos produzidos usando uma alíquota de 2,5 ml da solução PS com concentração igual a 0,30 g/ml, em função da razão em massa CdWO_4/PS e da quantidade de AE (a) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 7% de AE (b) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=10\%$ com 15% de AE (c) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 7% de AE (d) razão $\text{CdWO}_4/\text{PS}=20\%$ com 15% de AE.

5.5 – MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Para investigar o tamanho das partículas dos pós de CdWO_4 produzidos, e a distribuição dessas partículas nas superfícies dos filmes, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura. As Figuras 38 e 39 apresentam imagens MEV do pó de CdWO_4 da condição pH 10, sintetizado a $120^\circ\text{C}/60\text{ min}$. A partir das imagens de MEV, pode-se observar que as partículas sem modificação (Figura 38a-d) ou com modificação superficial a base de ácido esteárico (Figura 39a-d)), estão aglomeradas, não sendo possível definir o tamanho e forma das partículas da amostra, porém, as imagens indicam um tamanho na ordem de dezenas de micrometros. A fim de investigar a morfologia das amostras preparadas de forma mais detalhada, outras medidas de caracterização estrutural serão realizadas, assim como diferentes métodos de deposição da amostra a fim de evitar a aglomeração das partículas.

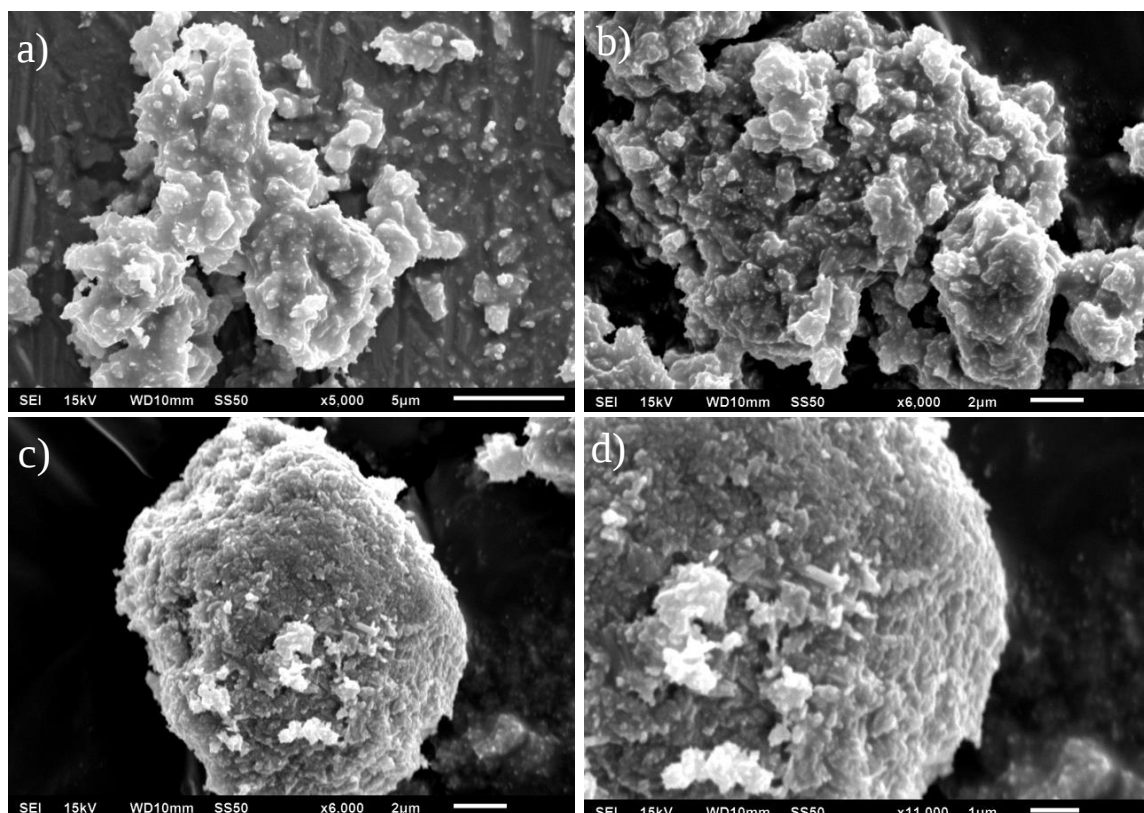


Figura 38: Imagens de MEV no modo elétrons secundários da amostra de CdWO_4 com $\text{pH}=10$, sintetizada a $120^\circ\text{C}/60$ min utilizando a rota hidrotermal assistida pelo micro-ondas.

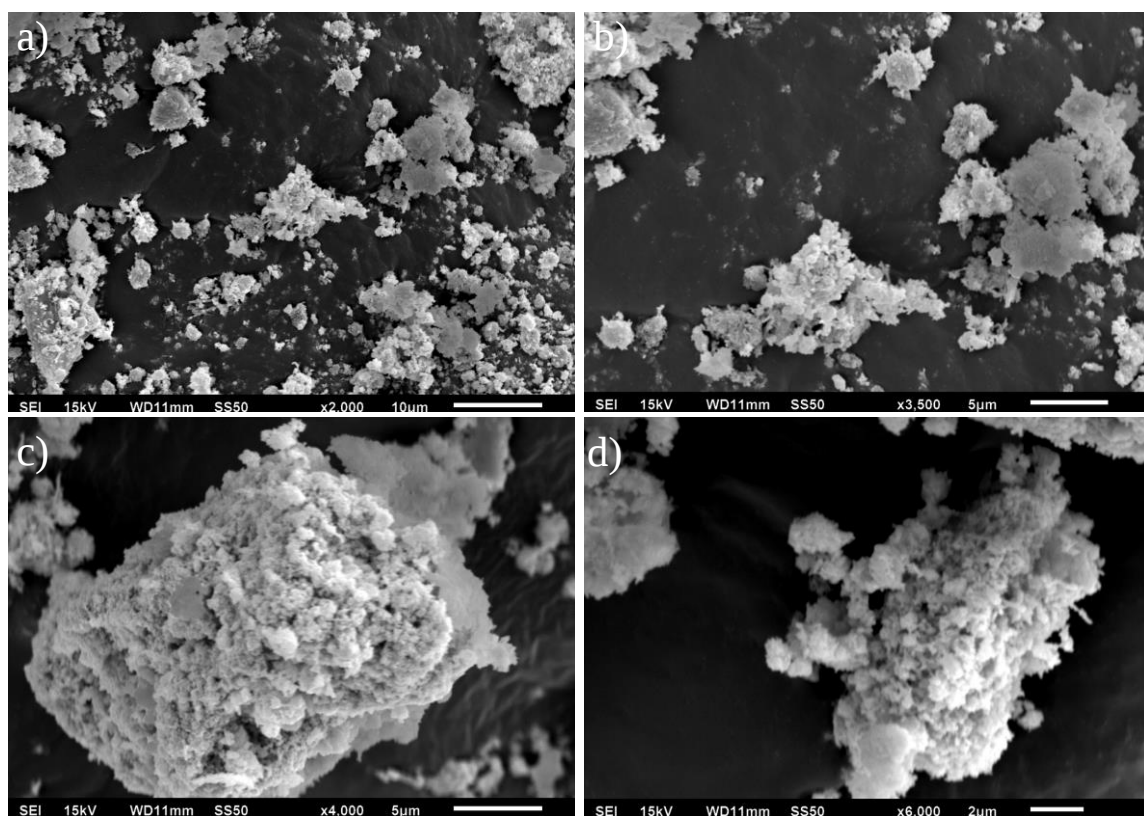


Figura 39: Imagens de MEV no modo elétrons secundários da amostra de CdWO_4 com $\text{pH}=10$, sintetizada a $120^\circ\text{C}/60$ min utilizando a rota hidrotermal assistida pelo micro-ondas, e modificada superficialmente com 7% de ácido esteárico.

A Figura 40 mostra as medidas de MEV da seção transversal do filme preparado com o CdWO_4 sem modificação superficial, usando uma alíquota de 2,5 ml da solução de PS com concentração igual a 0,30 g/ml, e razão em massa entre o $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 40\%$. Observa-se com as imagens de MEV do compósito, que grande parte cintilador está concentrado em um único lado filme e no centro, sendo observado apenas a morfologia do poliestireno em um dos lados do compósito, o que confirma os resultados anteriores apresentados nesse trabalho.

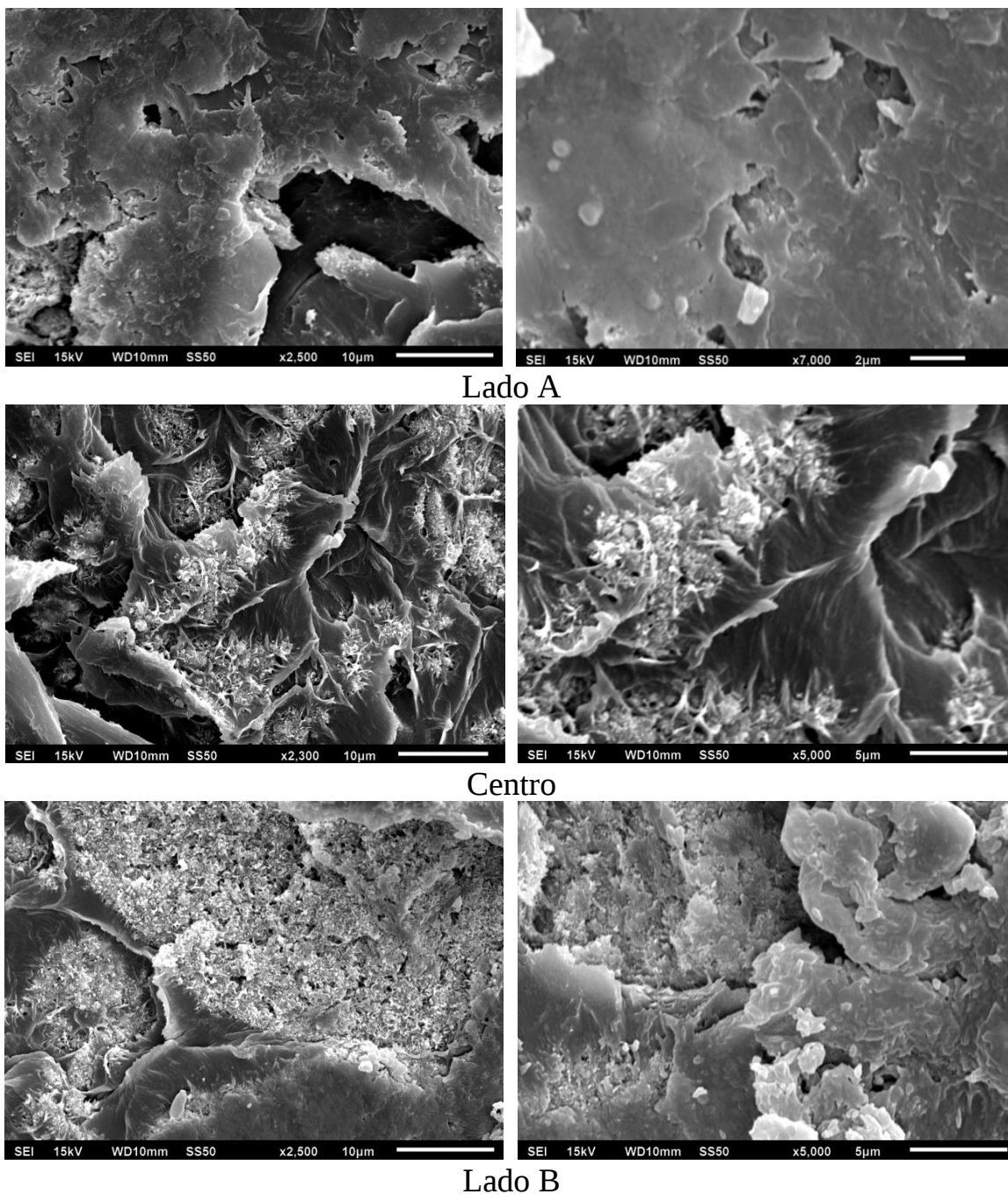


Figura 40: Imagens de MEV no modo elétrons secundários do filme preparado com concentração da solução polímero igual a 0,30 g/ml, alíquota da solução PS de 2,5 ml, razão em massa entre o Cintilador/PS = 40%, com o CdWO_4 sem modificação superficial.

Na Figura 41 são apresentadas imagens de MEV da seção transversal do compósito com o CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de ácido esteárico, usando volume de 2,5 ml da solução de PS com concentração igual a 0,30 g/ml, e razão em massa entre o $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 40\%$. Com o uso do ácido esteárico, é observado a distribuição do cintilador por toda a matriz do poliestireno. Também é notado que a distribuição de tamanho de partícula na matriz do polímero não é uniforme, o que pode prejudicar a transparência dos compósitos preparados.

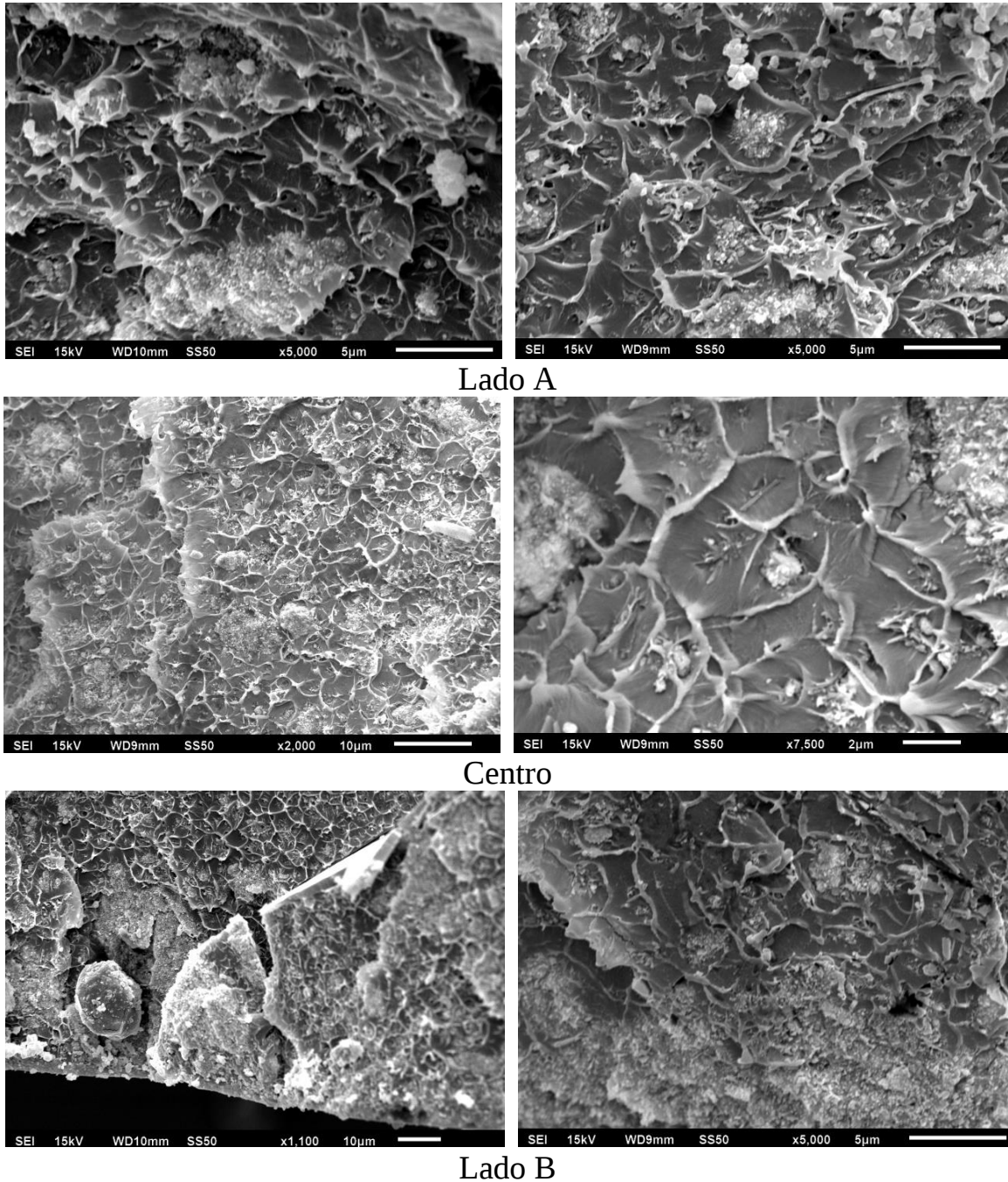


Figura 41: Imagens de MEV no modo elétrons secundários do filme preparado com concentração da solução polímero igual a 0,30 g/ml, alíquota da solução PS de 2,5 ml, razão em massa entre o Cintilador/PS = 40%, com o CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE.

5.6 – TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

As Figuras 42 e 43 apresentam os espectros de transmitância difusa que foram medidos para os filmes preparados com a concentração da solução de poliestireno igual a 0,15 g/ml e 0,30 g/ml, e variadas razões em massa do pó de CdWO_4 modificado superficialmente e do poliestireno. Observa-se que todos os filmes apresentam um percentual de transmitância na faixa do visível, o que indica que os filmes são transparentes a sua própria emissão (entre 400 e 650 nm).

Com as curvas de transmitância, nota-se também uma diminuição do percentual de luz transmitida com o aumento da razão em massa entre o cintilador/PS (Figura 44), e quantidade de ácido usado na modificação superficial das partículas inorgânicas. Além disso, é possível observar nos espectros, que com o aumento da concentração da solução de poliestireno, de 0,15 g/ml para 0,30 g/ml, há uma diminuição da transmitância, ou seja, a transmitância também diminui com o aumento da espessura dos compósitos.

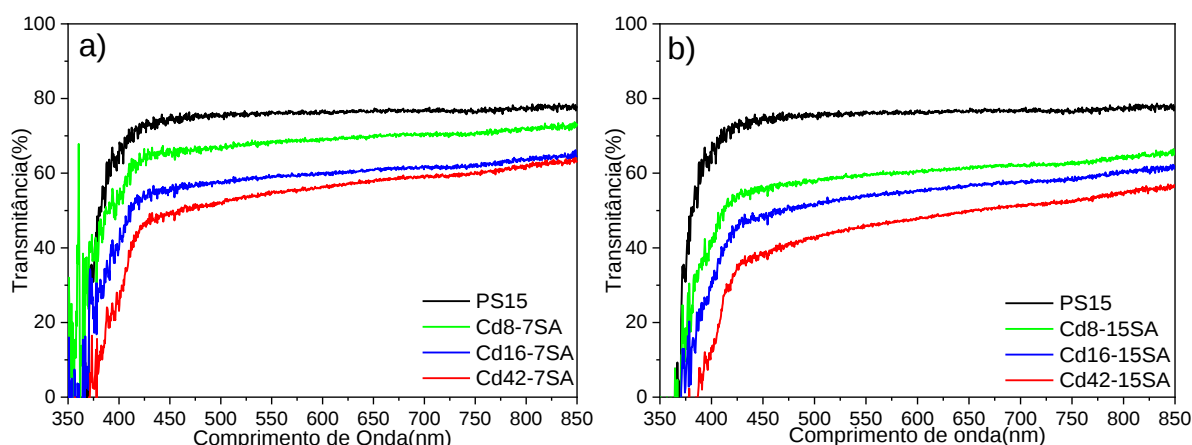


Figura 42: Transmitância – Filmes preparados usando concentração da solução de PS de 0,15 g/ml e variadas razões em massa do CdWO_4 /PS (a) CdWO_4 com 7% de AE (b) CdWO_4 com 15% de AE.

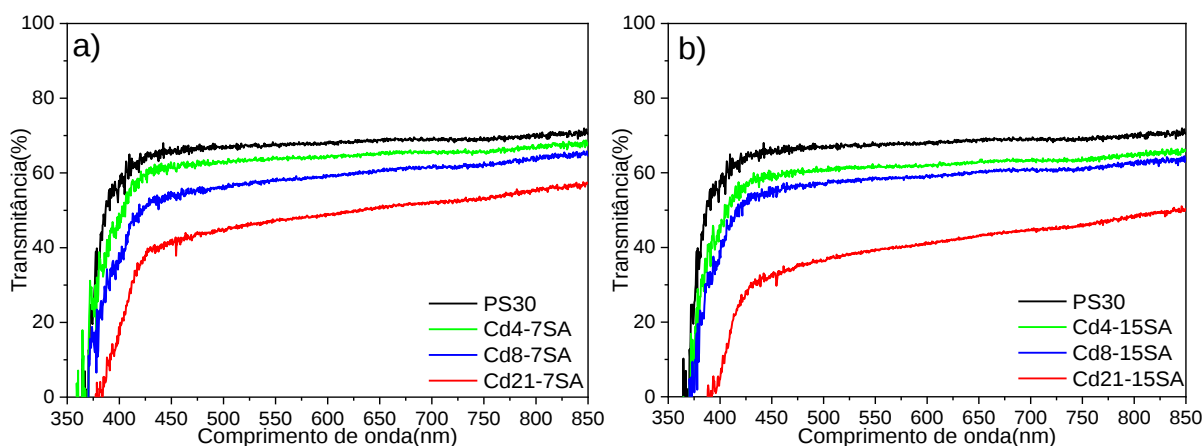


Figura 43: Transmitância – Filmes preparados usando concentração da solução de PS de 0,30 g/ml e variadas razões em massa do CdWO_4 /PS (a) CdWO_4 com de 7% AE (b) CdWO_4 com de 15% AE.

A Figura 45 ilustra a redução da transparência através de imagens obtidas usando um microscópio óptico. Nota-se, com imagens obtidas, que o compósito com a razão em massa entre o CdWO_4/PS = 8% que apresenta maior transmitância, é transparente, já o compósito com razão CdWO_4/PS = 42%, que é translucido, apresenta menor transmitância.

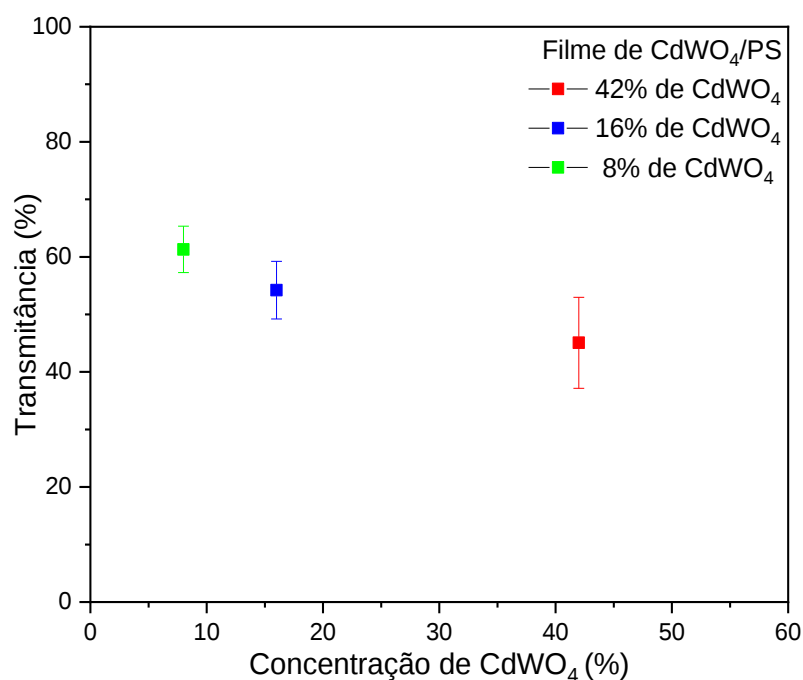


Figura 44: Transmitância vs concentração de CdWO_4 - Filmes preparados usando a concentração da solução PS de 0,15 g/ml, com o CdWO_4 modificado superficialmente com 7% de AE.

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que a transparência dos filmes a base de CdWO_4 e PS, depende da razão em massa entre o Cintilador/Polímero, espessura, e quantidade de ácido esteárico usado na modificação superficial do CdWO_4 . Nenhum dos compósitos estudados apresentaram uma aparência completamente opaca, sendo produzido filmes flexíveis com concentração máxima de carga inorgânica igual a 42%, transmitância de 45% e diâmetro de 55 mm. Além disso, a transparência pode se tornar necessária de acordo com a aplicação, pois quando o compósito for aplicado em sistemas de formação de imagens, que possuem como fonte de excitação os raios X, o filme pode ser montado diretamente em um sensor CCD para melhor sensibilidade e resolução, sendo possível escolher qual o lado do filme estará na direção do fotodetector, o que torna a transparência pouco significativa, já que os raios X incidentes irão atravessar o filme, e a luz produzida pelo cintilador será emitida na direção do fotodetector.

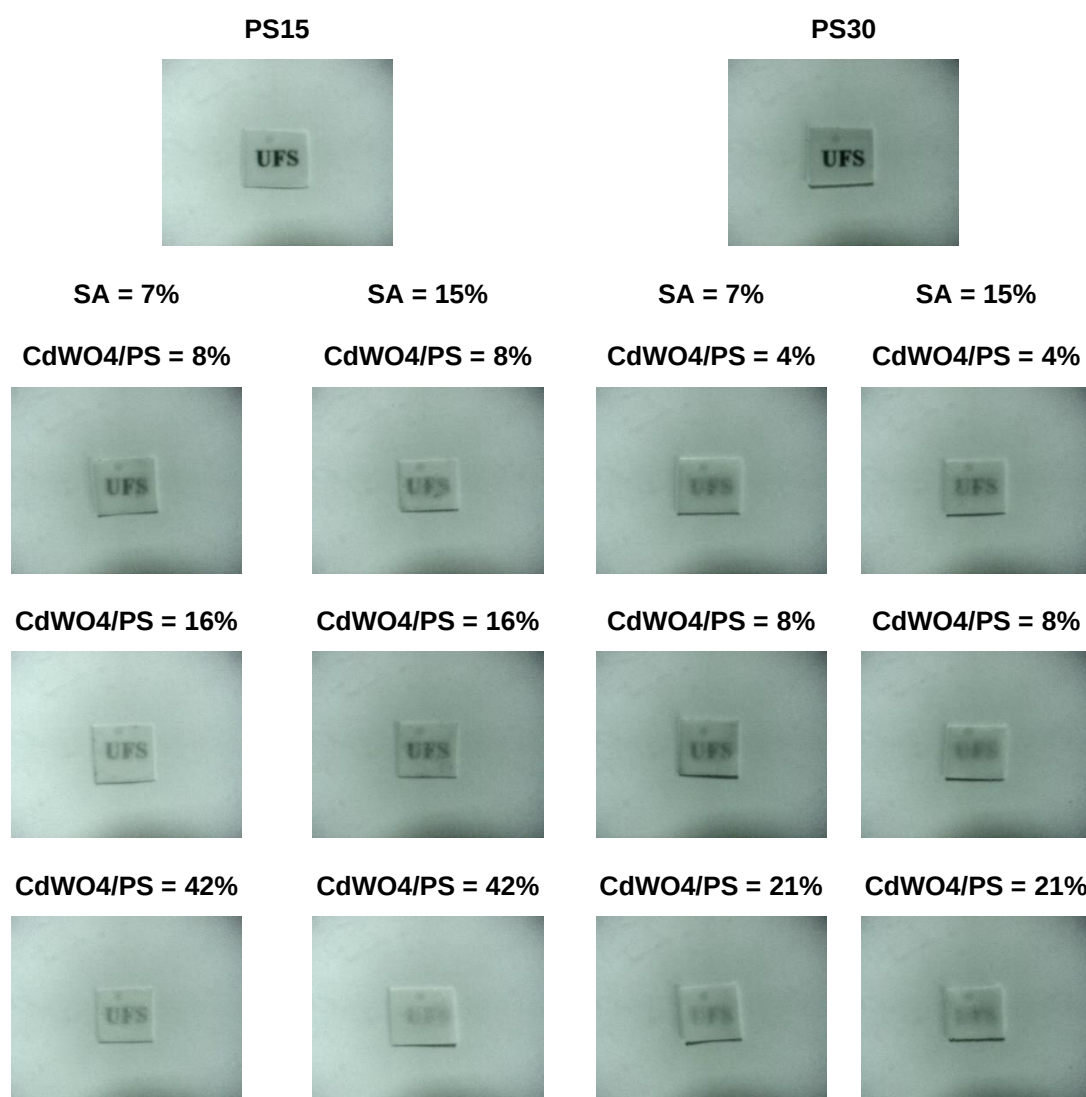


Figura 45: Imagens obtidas usando um microscópio óptico que demonstram a diminuição da transparência em função do aumento da razão em massa do CdWO₄/PS, e da espessura dos compósitos.

5.7 – DESEMPENHO DOS FILMES DE CdWO₄ E POLIESTIRENO NA FORMAÇÃO DE IMAGENS DE RAIOS X

O CdWO₄ possui propriedades importantes para ser um potencial detector na formação de imagens de tomografia, como baixo *afterglow*, um curto tempo de decaimento e uma alta rendimento de luz (BLASSE, 1994). Nesse trabalho, o desempenho dos compósitos a base CdWO₄ e PS como tela luminescente para formação de imagens foi testado pela primeira vez através de um experimento de microtomografia realizado na linha IMX do LNLS. Para isso, o detector comercial usado na estação experimental foi substituído pelos filmes compósitos produzidos nesse trabalho. A amostra de referência utilizada na linha IMX para os testes foi um palito de bambu, com as medidas sendo realizadas usando a mesma câmera CCD e uma objetiva

de microscópio com aumento de 5x, a qual corresponde a um campo de visão igual a 3,4 x 3,4 mm e tamanho de pixel de 1,64 μm . A vantagem de se usar as instalações do LNLS é que a radiação síncrotron possui um alto brilho e fluxo, que reduz o tempo de varredura de cada imagem, e evita produção de artefatos. Além disso, os filmes possuem uma emissão com máximo em 490 nm, que combina com leitura da câmera CCD (490-560 nm) usada na linha IMX (SCHUBERT *et al.*, 2017).

A Figura 46 apresenta a imagem de microtomografia formada pelo compósito com a razão em massa do $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 10\%$. Observa-se que o filme compósito com 10 % da carga inorgânica incorporada na matriz do poliestireno não consegue formar a imagem da estrutura característica do palito de bambu. Para que seja notável o contraste entre as regiões de diferentes coeficientes de atenuação de raios X, é preciso que o detector tenha uma alta emissão de cintilação. Um dos processos físicos que influenciam na eficiência e resolução do detector, é a absorção pelo efeito fotoelétrico, que é proporcional a ρZ^4 , sendo ρ a densidade e Z o número atômico efetivo, possuindo o CdWO_4 um alto número atômico ($Z=63$), e alta densidade ($\rho=7,9 \text{ g/cm}^3$), o que aumenta a eficiência de absorção dos raios X, e torna as telas a base de CdWO_4 promissoras quando aplicadas na formação de imagens de raios X de alta resolução (MARTIN; KOCH, 2006).

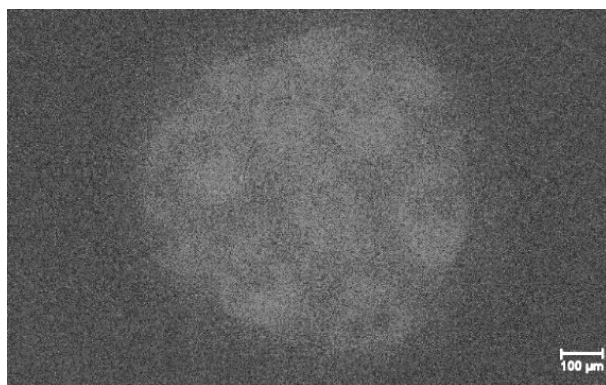


Figura 46: Reconstrução das projeções tomográficas do palito de bambu usando como detector o compósito preparado com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, alíquota de 5 ml, e razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 10\%$.

A Figura 47 apresenta as projeções tomográficas reconstruídas para a amostra de referência, que foi novamente um palito de bambu, usando como tela luminescente para formação das imagens de raios X, os filmes compósitos confeccionados com 40% de carga inorgânica, e o detector comercial já usado na linha IMX. A partir das medidas de microtomografia, é possível observar que os compósitos A e B, que possuem uma menor concentração da solução de PS, exibem imagens com boas qualidades ópticas. É visível a estrutura característica das fibras de bambu, e o contraste entre as regiões de diferentes

coeficientes de atenuação de raios X, o que não é observado nas medidas de microtomografia realizadas com os compósitos D, e E, que possuem uma maior concentração da solução de PS.

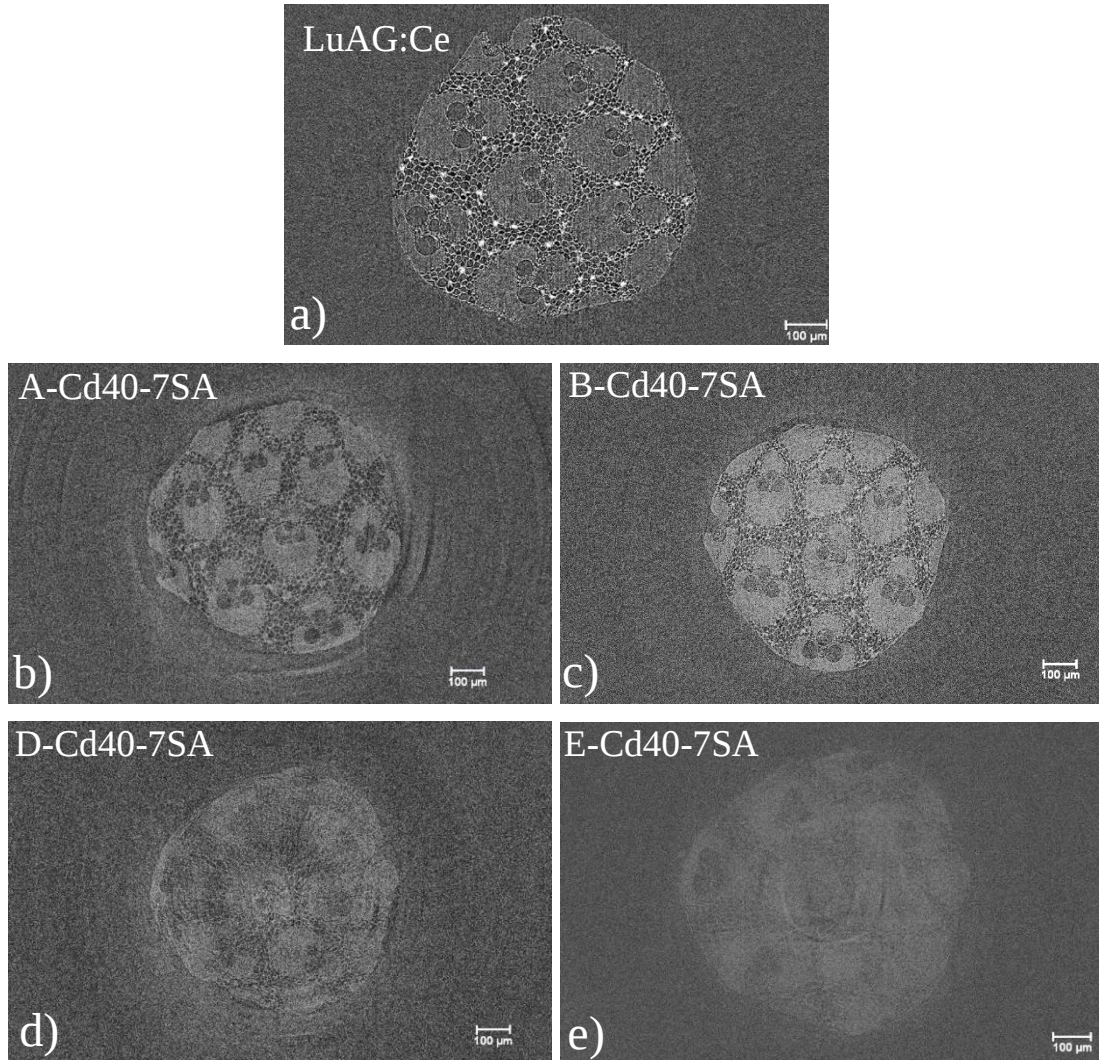


Figura 47: Reconstrução das projeções tomográficas do palito de bambu usando (a) detector comercial da linha IMX (LuAG:Ce) (b) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (A-Cd40-7SA) (c) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, usando uma alíquota de 2,5 ml (B-Cd40-7SA) (d) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,30 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (D-Cd40%-7SA) (e) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,30 g/ml, usando uma alíquota de 2,5 ml (E-Cd40%-7SA).

O contraste das imagens de microtomografia apresentadas na Figura 48, foi determinado a partir dos valores de intensidade das regiões de campo claro e campo escuro das imagens, usando a equação 2 (DOUISSARD *et al.*, 2012).

$$Contraste = \frac{Im_{\text{máx}} - Im_{\text{mín}}}{Im_{\text{máx}} + Im_{\text{mín}}} \quad \text{Eq. 2}$$

A Figura 48 mostra o contraste obtido para as imagens de raios X formadas pelo detector comercial da linha IMX do LNLS, e os compósitos a base de CdWO_4 e PS confeccionados

nesse trabalho. Com os valores obtidos para o contraste, é possível observar que os compósitos D (Figura 48d) e E (Figura 48e), que possuem maior concentração da solução de PS, formam imagens com baixo contraste. Mesmo apresentando uma dispersão mais homogênea do cintilador na matriz do polímero, há o espalhamento da luz, que pode estar associado a distribuição irregular das partículas do cintilador na matriz do poliestireno, e a diferença entre os índices de refração do CdWO_4 (2,20) e do PS (1,55), que podem causar a deflexão da luz (MELCHER *et al.*, 1991; CHAKRABORTY *et al.*, 2016).

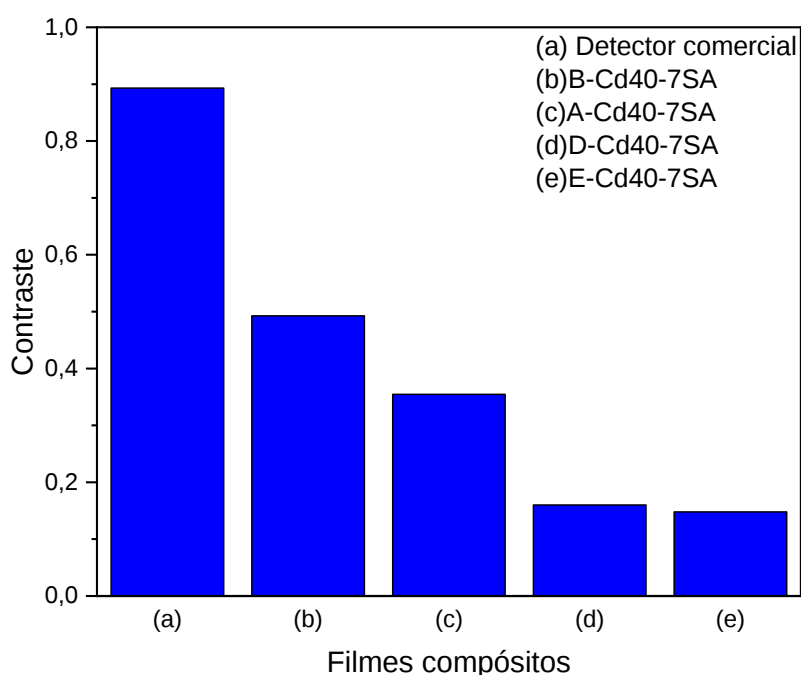


Figura 48: Contraste das imagens de raios X formadas usando o (a) detector comercial da linha IMX do LNLs (LuAG:Ce) (b) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, usando uma alíquota de 2,5 ml (B-Cd40-7SA) (c) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (A-Cd40-7SA) (d) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,30 g/ml, usando uma alíquota de 5 ml (D-Cd40%-7SA) (e) compósito produzido com concentração da solução de PS igual a 0,30 g/ml, usando uma alíquota de 2,5 ml (E-Cd40%-7SA).

A partir da Figura 49, que apresenta o contraste em função da espessura dos filmes compósitos, é observado que a tela luminescente, B- Cd40-7SA, que é confeccionada com um menor volume da solução de PS, foi capaz de formar uma imagem de melhor contraste (0,49). Com esses resultados pode-se observar que o filme B-Cd40-7SA, que é o filme de menor espessura, possui luminosidade capaz de formar uma imagem de boa definição, sendo comparável com a imagem formada pelo detector comercial de LuAG:Ce, que apresentou contraste de 0,89. Dessa forma, é demonstrado que os filmes a base de CdWO_4 e PS, produzidos a baixo custo conseguem formar imagens de raios X com resolução semelhante à resolução da

imagem formada pelo cintilador comercial de LuAG:Ce, com custo de aproximadamente 4 mil reais.

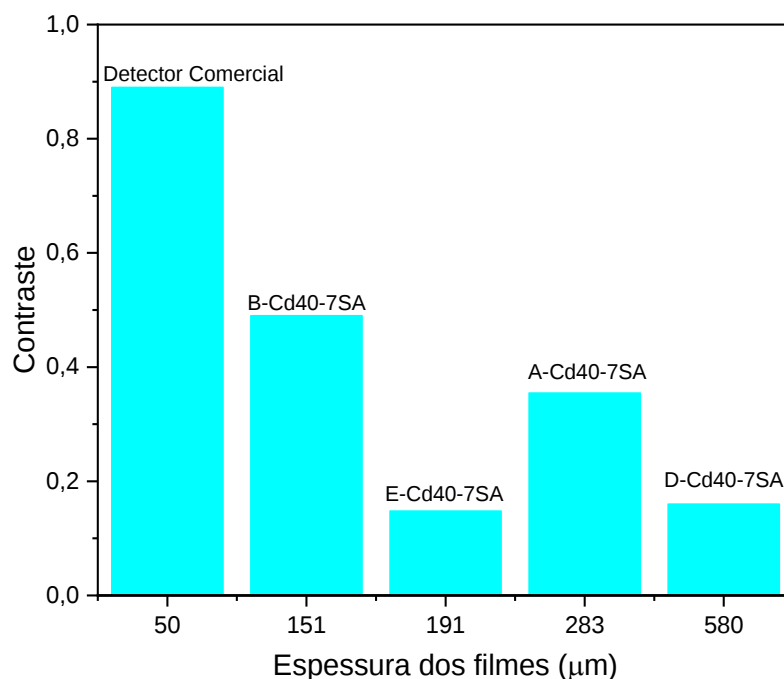


Figura 49: Influência da espessura dos filmes compósitos no contraste das imagens formadas na linha de microtomografia do LNLS.

5.8 – DANO DE RADIAÇÃO

Os compósitos que foram irradiados durante a execução do teste de desempenho realizado na linha IMX, apresentaram a formação de centros de cor, que estão associados à degradação do poliestireno. A exposição à radiação de altas energias causa excitação e ionização em moléculas de polímeros, sendo a descoloração um efeito resultante da irradiação (HEMMERICH, 2000; JUNIOR, 2002). Com o objetivo de investigar se o dano aparente modificava as propriedades ópticas dos filmes a base de CdWO_4 e PS, foram realizadas medidas de absorção óptica. As alterações físicas podem ocorrer logo após a exposição a radiação, ou até meses depois da irradiação (HEMMERICH, 2000). As medidas de absorção desse trabalho foram realizadas 3 meses após o teste de desempenho, não sendo observado nenhuma alteração aparente após esse tempo.

As Figuras 50 e 51 exibem os espectros de absorção óptica, que mostram que os filmes degradados absorvem mais a luz incidente. Além disso, observa-se que os compósitos A (Figura 50a), e D (Figura 51a) que possuem maior espessura, sofreram maior dano. Os espectros apresentam também, um pico de absorção da luz UV, entre 340 a 400 nm, referente ao processo de fotodegradação do poliestireno, que sugere que a reação de degradação ocorre via peróxidos

que resultam na quebra da cadeia principal do poliestireno, formando um composto com carbonila. Além disso, é possível observar com as medidas, o aumento de intensidade do pico de absorção entre 340 a 400 nm para os filmes irradiados, que está relacionado com a formação dos radicais peroxílicos na reação de degradação (FERNANDES, 2009; KIATKAMJORNWONG *et al.*, 1999).

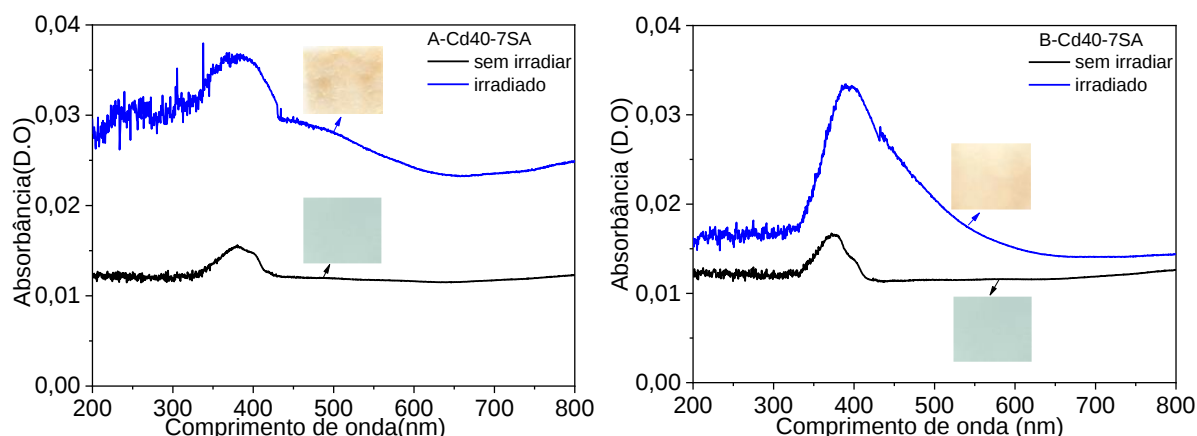


Figura 50: Absorção óptica - Compósitos preparados com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, e razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 40\%$ (a) compósito produzido usando uma alíquota de 5 ml (A-Cd40%-7SA) (b) compósito produzido usando uma alíquota de 2,5 ml (B-Cd40%-7SA).

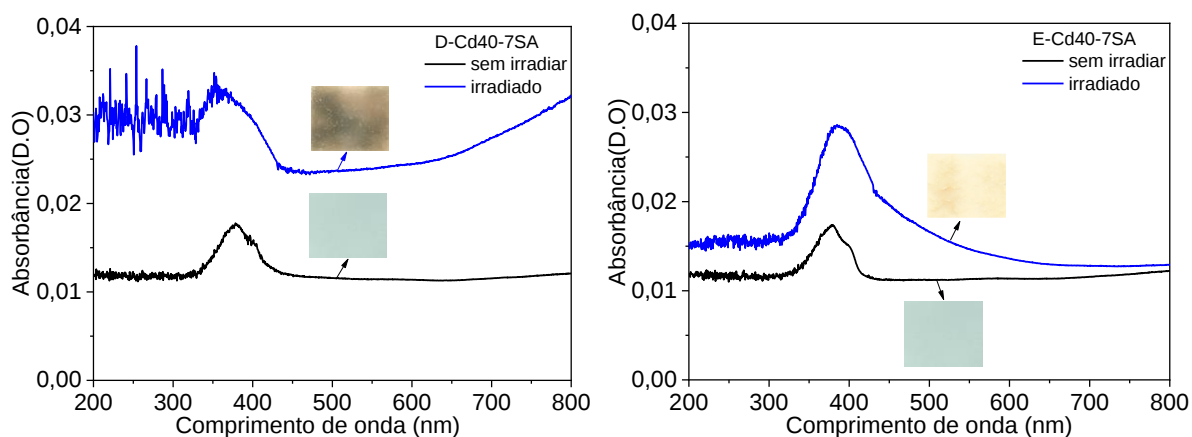


Figura 51: Absorção óptica - Compósitos preparados com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, e razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 40\%$ (a) compósito produzido usando uma alíquota de 5 ml (D-Cd40%-7SA) (b) compósito produzido usando uma alíquota de 2,5 ml (E-Cd40%-7SA).

Nas Figuras 52 e 53 são apresentadas a primeira e a segunda medida de microtomografia da amostra de referência, que foi novamente o palito de bambu, formada pelos compósitos A-Cd40-7SA e B-Cd40-7SA, sendo possível observar que as imagens formadas após o efeito da degradação, para ambos os compósitos, exibem melhor resolução, e isso acontece por que depois que o filme é degradado, o rendimento de luz é constante. Durante a primeira medida, o filme ainda está no processo de degradação, ou seja, o seu rendimento de luz está decrescendo, por causa da auto absorção.

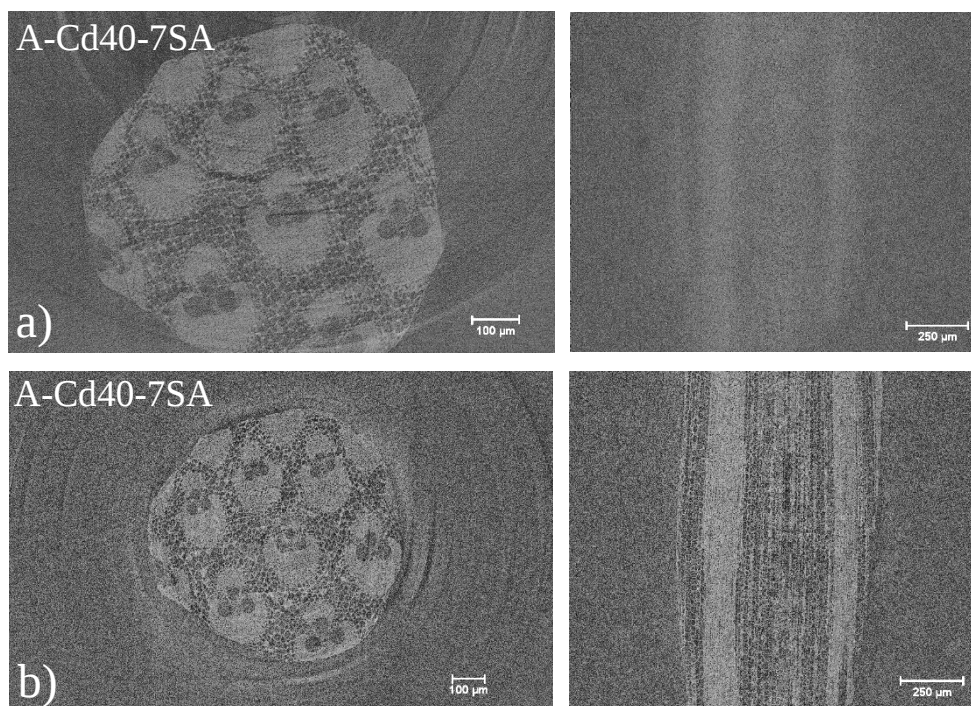


Figura 52: Compósito preparado com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, alíquota de 5 ml, razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 40\%$, e 7% de AE usado na modificação superficial do pó de CdWO_4 (a) primeira medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita) (b) segunda medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita).

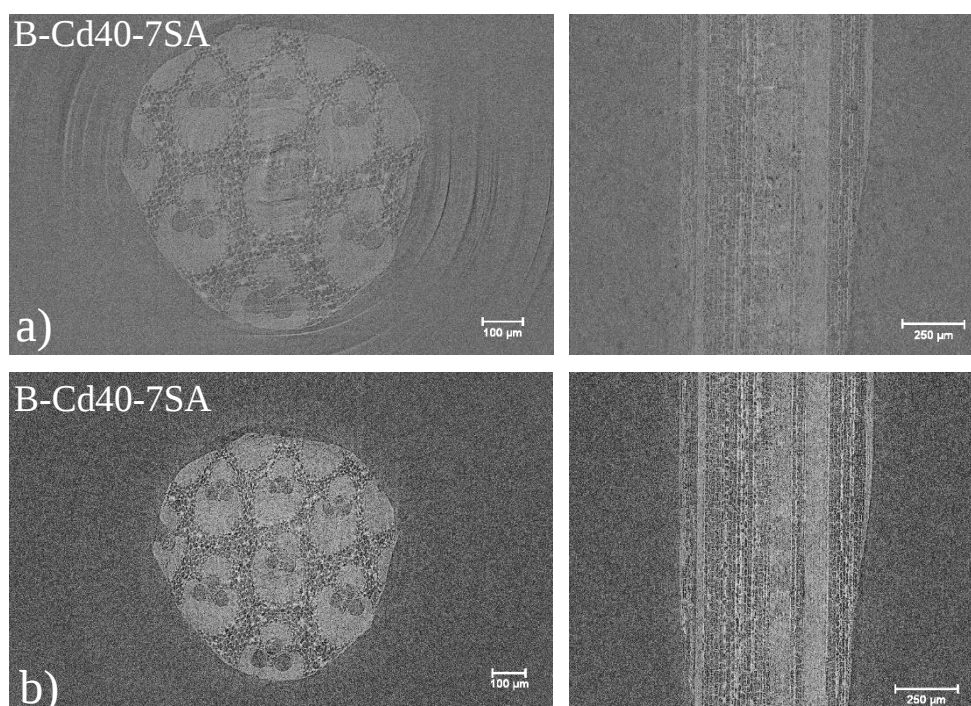


Figura 53: Compósito preparado com concentração da solução de PS igual a 0,15 g/ml, alíquota de 2,5 ml, razão em massa $\text{CdWO}_4/\text{PS} = 40\%$, e 7% de AE usado na modificação superficial do pó de CdWO_4 (a) primeira medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita) (b) segunda medida de microtomografia da seção transversal (esquerda) e longitudinal (direita).

6. CONCLUSÕES

Para a produção do CdWO_4 foi utilizada a rota hidrotermal assistida por micro-ondas, tendo como precursores os óxidos, que tornam a metodologia desenvolvida inédita para esse material. A partir dos resultados de microtomografia, que mostraram a decantação das partículas de CdWO_4 no fundo dos filmes por causa de sua alta densidade, o processo de fabricação foi otimizado através do uso de ácido esteárico como agente modificador da superfície das partículas, tornando possível a fabricação de filmes de variadas espessuras com o cintilador de CdWO_4 disperso em toda seção transversal da matriz do poliestireno. Com a caracterização óptica, foi observado que os compósitos apresentam a emissão característica do tungstato de cádmio, com um máximo em torno de 490 nm, e um percentual de transmitância de 45% na faixa do visível para os filmes preparados com 42% de CdWO_4 , usando a concentração da solução PS de 0,15 g/ml, com o cintilador modificado superficialmente com 7% de AE, o que indica que os filmes são transparentes a sua própria emissão. Além disso, os compósitos foram submetidos a um teste de desempenho como tela luminescente na linha IMX do LNLS. Com as imagens formadas pelos filmes da amostra de referência, foi observado que os compósitos confeccionados nesse trabalho são capazes de formar imagens radiográficas com qualidade óptica satisfatória, comparadas as imagens formadas utilizando o filme cintilador de LuAG:Ce . Estudando a influência da espessura das telas no contraste das imagens que foram formadas, foi constatado que as imagens obtidas com os compósitos de menor espessura exibem maior contraste. Observou-se também que os filmes irradiados na linha IMX, durante a execução do teste de desempenho, apresentaram a formação de centros de cor no polímero, passando a absorver mais a luz emitida, porém, depois de degradados, os filmes cintiladores foram capazes de formar imagens de melhor resolução, o que demonstra que não há perda significativa de eficiência luminescente por causa dos processos de auto absorção da luz.

7. PERSPECTIVAS

Como próximos passos, pretende-se atribuir dados quantitativos ao estudo, determinando a capacidade de resolução e a eficiência quântica dos compósitos cintiladores confeccionados. Após essa etapa, será possível produzir novos filmes, investigar suas propriedades ópticas e estruturais, e otimizar as qualidades ópticas das imagens formadas pelos compósitos. Para isso, serão submetidos novos projetos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Outro ponto para ser abordado nesse trabalho, é o estudo da eficiência

luminescente em função do tempo de exposição à radiação UV e aos raios X, e também o estudo de reprodutibilidade espacial dos filmes preparados.

Além disso, os estudos realizados sobre a síntese hidrotermal assistida pelo micro-ondas, mostraram que os parâmetros de síntese (temperatura, tempo e pH), influenciam na formação da estrutura e morfologia do material. Sendo possível investigar tamanho e formato do cristal de acordo com as condições de síntese, o que torna interessante a produção de outros cintiladores dos grupos tungstatos utilizando esse método. Além disso, serão utilizados outros métodos de síntese, que possam resultar no aumento da cristalinidade do cintilador.

8. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos relacionados a dissertação

- NOVAIS, S. M. V.; MONTEIRO, T. J.; TEIXEIRA, V. C.; GOMES, M. A.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B. Hydrothermal synthesis of CdWO₄ for scintillator-polymer composite films development. **Journal of Luminescence**, v. 199, n. March, p. 225–231, 2018.
- NOVAIS, S. M. V.; MONTEIRO, T. J.; ANDRADE, A. B.; GOMES, M. A.; DIAS, C. S. B.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S. Development of CdWO₄-polystyrene scintillator composites for X-ray detection in imaging systems. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 1025, n. December 2021, p. 166196, 2022.

Artigo relacionado a outro trabalho

- COURA, R. L. C.; ANDRADE, A. B.; MONTEIRO, T. J.; NOVAIS, S. M. V.; MACEDO, Z. S.; VALERIO, M. E. G. Photoluminescent properties of BaF₂ scintillator-polystyrene composite films under vacuum ultraviolet radiation. **Materials Research Bulletin**, v. 135, 2021.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. B. MECANISMO DE EMISSÃO LUMINESCENTE DO CINTILADOR BaY₂F₈ DOPADO COM Pr³⁺. p. 86, 2012.

AVIZO: software para visualização e análise de dados científicos e industriais. Version 7.0: Thermo Fisher Scientific, Zuse Institute Berlin (ZIB), Berlim, 2007.

BIANCHI, R. F. Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos. **Tese (Doutorado)**, p. 141, 2002.

BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.

BLASSE, G. Reviews: Scintillator Materials. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 9, p. 1465–1475, 1994.

CHAKRABORTY, S.; HARRIS, K.; HUANG, M. Photoluminescence properties of polystyrene-hosted fluorophore thin films. **AIP Advances**, v. 6, n. 12, 2016.

CHEN, H.; ROGALSKI, M. M.; ANKER, J. N. Advances in functional X-ray imaging techniques and contrast agents. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 39, p. 13469, 2012.

COSTA, M. S. V. ESTUDO DE CINTILADORES CdWO₄ PRODUZIDOS POR DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE. p. 1–64, 2014.

DEMKIV, T. M.; VISTOVSKYY, V. V.; HALYATKIN, O. O.; MALYI, T.; YAKIBCHUK, P. M.; GEKTIN, A. V.; VOLOSHINOVSKII, A. S. Luminescence of polystyrene composites loaded with CeF₃ nanoparticles. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 908, p. 309–312, 2018.

DOUISSARD, P. A. *et al.* A versatile indirect detector design for hard X-ray microimaging. **Journal of Instrumentation**, v. 7, n. 9, 2012

EBNER, M.; GELDMACHER, F.; MARONE, F.; STAMPANONI, M.; WOOD, V. X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes. **Advanced Energy Materials**, 2013.

EXAMINERS, S. T.; ADJUNCT, H. L.; EXAMINERS, T. H.; COUNCIL, E. E. Tero-Petri Ruoko Uv-Light Induced Degradation of Polypropylene and Polystyrene – a Spectroscopic and Dsc Study. n. June, 2012.

FERNANDES, G. A. **DESENVOLVIMENTO DE ESPUMAS SEMI-RÍGIDAS DE POLIESTIRENO COM PROPRIEDADES OXI-BIODEGRADÁVEIS**, 2009. (Nota técnica).

GAFT, M.; REISFELD, R.; PANCZER, G. **Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.

GALAMBECK, A. **Aplicação da Técnica de Decomposição dos Precursores Metalôrganicos (MOD) à Obtenção de Filmes Finos de Óxidos e Heteroestruturas Planares Óxido/ Polímero Condutor**. Tese de doutorado, UNICAMP, Campinas, 1998.

GONSALVES, J.K.M.C.; FERRO, J.N.S.; BARRETO, E.O.; NUNES, R.S.; VALERIO, M.E.G. Influence of concentration of hydroxyapatite surface modifier agent on bioactive composite characteristics. **Ceramics International**, v. 42, p.17023-17031, 2016.

GRIGORJEVA, L.; DEYCH, R.; MILLERS, D.; CHERNOV, S. Time-resolved luminescence and absorption in CdWO₄. **Radiation Measurements**, v. 29, n. 3–4, p. 267–271, 1998.

HEMMERICH, K.J. Polymer Materials Selection for Radiation-Sterilized Products, 2000. Disponível em <<https://www.mddionline.com/polymer-materials-selection-radiation-sterilized-products>>. Acesso em: 10 abril 2020.

HIZHNYI, Y. A.; NEDILKO, S. G.; NIKOLAENKO, T. N. Theoretical investigation of the luminescence centres in PbWO₄ and CdWO₄ crystals. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 537, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 36–39, 2005.

HOJAMBERDIEV, M.; KANAKALA, R.; RUZIMURADOV, O.; YAN, Y.; ZHU, G.; XU, Y. Besom-like CdWO₄ structures composed of single-crystalline nanorods grown under a simple hydrothermal process in ultra-wide pH range. **Optical Materials**, v. 34, n. 11, p. 1954–1957, 2012.

HOSSEINPOUR-MASHKANI, S. M.; SOBHANI-NASAB, A. A simple sonochemical synthesis and characterization of CdWO₄ nanoparticles and its photocatalytic application. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 4, p. 3240–3244, 2016.

JESUS, C.G. **Filmes Automontados do Cloreto de 3-n Propilpiridínio Silsesquioxano e Ftalcianina de Cobre Obtidos Pela Técnica LbL: Preparação, Caracterização e Aplicações**. Dissertação de mestrado, Ponta Grossa, 2009.

JIA, R.; ZHANG, G.; WU, Q.; DING, Y. Preparation, structures and photoluminescent enhancement of CdWO₄-TiO₂ composite nanofilms. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 4, p. 2038–2042, 2006.

JUNIOR, S.V.C. *Ciência dos polímeros*. Artliber, 2002.

KESANLI, B.; HONG, K.; MEYER, K.; IM, H.; DAI, S. Highly efficient solid-state neutron scintillators based on hybrid sol-gel nanocomposite materials. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 21, p. 214104, 20 nov. 2006.

KIATKAMJORNWONG, S.; SONSUK, M.; WITTAYAPICHET, S.; PRASASSARAKICH, P.; VEJJANUKROH, P. C. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. **Polymer Degradation and Stability**, v. 66, n. 3, p. 323–335, 1999.

KIM, H. J.; KANG, H. D.; PARK, H.; DOH, S. H.; KIM, S. H.; KANG, S. J. Large size CdWO₄ crystal for energetic X- And γ -ray detection. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 45, n. March, p. 356–359, 2008.

KHARISOV, B. I.; SCHMIDT, R. Microwaves: Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Nanoparticles. **CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology**, n. January 2016, p. 585–596, 2018.

KOSHIMIZU, M. Composite scintillators based on polymers and inorganic nanoparticles. **Functional Materials Letters**, v. 13, n. 6, p. 1–11, 2020.

LECOQ, PAUL ; GEKTIN,ALEXANDER ; KORZHIK, M. **Inorganic Scintillators for Detector Systems**. Second Edi, 2007.

MELCHER, C. L.; SCHWEITZER, J. S.; MANENTE, R. A.; PETERSON, C. A. Applications of single crystals in oil well logging. **Journal of Crystal Growth**, v. 109, n. 1–4, p. 37–42,

1991.

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 237, p. 749–775, 2016.

NOVAIS, S. M. V.; MONTEIRO, T. J.; TEIXEIRA, V. C.; GOMES, M. A.; VALERIO, M. E. G.; MACEDO, Z. S.; BARBOSA, L. B. Hydrothermal synthesis of CdWO₄ for scintillator-polymer composite films development. **Journal of Luminescence**, v. 199, n. March, p. 225–231, 2018.

P. BÜCHELE, M. RICHTER, S.F. TEDDE, G.J. MATT, G.N. ANKAH, R. FISCHER, M. B.; W. METZGER, S. LILLIU, O. BIKONDOA, J.E. MACDONALD, C.J. BRABEC, T. K.; U. LEMMER, O. S. X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors. **Nat. Photonics**, v. 9, p. 843–848, 2015.

PIMENTEL, A.S.; MACEDO, L.G.M. Reação de dimerização assimétrica do NO₂. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.

RONDINONE, A. J.; PAWEL, M.; TRAVAGLINI, D.; MAHURIN, S.; DAI, S. Metastable tetragonal phase CdWO₄ nanoparticles synthesized with a solvothermal method. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 306, n. 2, p. 281–284, 2007.

RZHEVSKAYA, O. V.; SPASSKIĬ, D. A.; KOLOBANOV, V. N.; MIKHAĬLIN, V. V.; NAGORNAYA, L. L.; TUPITSINA, I. A.; ZADNEPROVSKIĬ, B. I. Optical and luminescence properties of CdWO₄ and CdWO₄:Mo single crystals. **Optics and Spectroscopy (English translation of Optika i Spektroskopiya)**, v. 104, n. 3, p. 366–373, 2008.

SEN, S.; TYAGI, M.; SHARMA, K.; SARKAR, P. S.; SARKAR, S.; BASAK, C. B.; PITALE, S.; GHOSH, M.; GADKARI, S. C. Organic-Inorganic Composite Films Based on Gd₃Ga₃Al₂O₁₂:Ce Scintillator Nanoparticles for X-ray Imaging Applications. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 42, p. 37310–37320, 2017.

SCHUBERT, G. R. C.; VASCONCELOS, G. J. Q.; DIAS, C. S. B.; ARCHILHA, N. L.; MIQUELES, E. X.; DOWD, F. P. O. **IMX Beamline : X-ray Imaging**, 2017.

SHMURAK, S. Z.; KEDROV, V. V.; KLASSEN, N. V.; SHAKHRAI, O. A. Spectroscopy of composite scintillators. **Physics of the Solid State**, v. 54, n. 11, p. 2266–2276, 2012.

SUN, J.; WANG, W.; YUE, Q. Review on microwave-matter interaction fundamentals and efficient microwave-associated heating strategies. **Materials**, v. 9, n. 4, 2016.

UL HASSAN SARWAR RANA, A.; KANG, M.; KIM, H. S. Microwave-assisted Facile and Ultrafast Growth of ZnO Nanostructures and Proposition of Alternative Microwave-assisted Methods to Address Growth Stoppage. **Scientific Reports**, v. 6, n. January, p. 1–13, 2016.

WILLIAM D. CALLISTER, J. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**, 2001

YAN, T.; LI, L.; TONG, W.; ZHENG, J.; WANG, Y.; LI, G. CdWO₄ polymorphs: Selective preparation, electronic structures, and photocatalytic activities. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, n. 2, p. 357–364, 2011.

YE, D.; LI, D.; ZHANG, W.; SUN, M.; HU, Y.; ZHANG, Y.; FU, X. A new photocatalyst

CdWO₄ prepared with a hydrothermal method. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 44, p. 17351–17356, 2008.

YEN, W. M.; SHIONOYA, S.; YAMAMOTO, H. **Second Edition PHOSPHOR HANDBOOK**. v. 20, 2004.

YOSHIKAWA, N. Recent Studies on Fundamentals and Application of Microwave Processing of Materials. **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic**

ZHANG, Y.; ZHU, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, Q.; DAI, Q.; LU, L.; ZHANG, L. CdWO₄:Eu³⁺ Nanostructures for Luminescent Applications. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 11, p. 7095–7102, 2019.