



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
POR NOVAS ROTAS DE PRODUÇÃO**

por

Héstia Raíssa Batista Reis Lima

Universidade Federal de Sergipe
Cidade Universitária “Prof. José Aloísio de Campos”
São Cristóvão – Sergipe - Brasil



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ POR NOVAS ROTAS DE PRODUÇÃO

Héstia Raíssa Batista Reis Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Dr^a Susana de Souza Lalic

São Cristóvão
2013

Resumo

O espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ – LAS) é um silicato que tem demonstrado bons resultados para dosimetria de altas doses para raios gama. Esse silicato pode ser obtido de forma natural ou sintética. O espodumênio sintético tem sido produzido por reação do estado sólido, cuja dificuldade provém da necessidade de se empregar altas temperaturas. O presente trabalho tem o objetivo de produzir o LAS por meio de duas rotas de produção diferentes: a sol-gel proteica e método Pechini. O material produzido foi caracterizado através da difração de raios X (DRX), análises térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) com o intuito de avaliar as propriedades estruturais do material, bem como as possíveis mudanças de propriedades físicas ou químicas em função da temperatura. Verificou-se através da DRX e do refinamento Rietveld que foi possível se obter LAS na fase β -espodumênio por ambos os métodos. As análises térmicas mostraram que o material, por ambos os métodos, sofre perda considerável de massa no intervalo de temperatura de 20 a 600 °C. Através de medidas termoluminescentes, pode-se observar que o LAS produzido por ambos os métodos apresenta picos termoluminescentes a partir de irradiação beta com dose de 1 Gy, possibilitando sua aplicação dosimétrica. Pode-se concluir, assim, que há possibilidade de produção do LAS em larga escala a um custo e impacto ambiental reduzidos, sendo viável sua utilização em dosimetria. Também se conclui que o método sol-gel proteico se apresentou como sendo a melhor forma de produzir o LAS em comparação com outras rotas utilizadas, tais como síntese de estado sólido ou desvitrificação.

Palavras-chave: Espodumênio. Termoluminescência. Sol-gel Proteico. Método Pechini. Dosimetria.

Abstract

The spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - LAS) is a silicate that has shown good results for high-dose dosimetry for gamma rays. This silicate may be obtained naturally or synthetically. The synthetic spodumene has been produced by solid state reaction, whose difficulty arises from the need to employ high temperatures. This paper aims to produce LAS through two different production routes: the proteic sol-gel and Pechini methods. The material produced was characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TGA) in order to evaluate the structural properties of the material, as well as possible changes in physical or chemical properties depending on the temperature. It was found by XRD and Rietveld refinement was possible to obtain LAS β -spodumene phase by both methods. The thermal analysis showed that the material for both methods suffer considerable loss of weight in the temperature range 20-600 °C. Through thermoluminescent measures, one can observe that the LAS produced by both methods shows thermoluminescent peaks from beta irradiation at a dose of 1 Gy, thus allowing its application dosimetry. It can be concluded therefore that there is the possibility of producing them in large numbers at reduced cost and environmental impact, being viable in dosimetry. It also follows that the sol-gel protein appeared to be the best way to produce the LAS compared with other routes used, such as solid state synthesis or devitrification.

Keywords: Spodumene. Thermoluminescence. Proteic sol-gel. Pechini method. Dosimetry.

Sumário

Lista de Tabelas.....	7
Lista de Figuras	8
1. Introdução.....	14
1.1. Considerações Iniciais.....	14
1.2. Objetivos gerais	16
1.2.1. Objetivo Geral	16
1.2.2. Objetivos Específicos.....	16
1.3. Organização do texto	17
2. Fundamentação Teórica	18
2.1. Aluminosilicato de Lítio: Espodumênio (LAS).....	18
2.2. Análise Térmica.....	21
2.2.1. Termogravimetria (TGA).....	22
2.2.2. Análise Térmica Diferencial (DTA).....	23
2.3. Difração de Raios X (DRX)	24
2.3.1. Breve Histórico	25
2.3.2. Fundamentos da Difração de Raios X	25
2.3.3. Refinamento Rietveld.....	27
2.4. Luminescência	32
2.5. Termoluminescência (TL)	35
2.5.1. Considerações gerais	35
2.5.2. Mecanismo da TL.....	38
2.5.3. Modelos TL	39
3. Métodos de Síntese	45
3.1. Método Sol-gel Convencional.....	45
3.2. Método Pechini	47
3.3. Sol-gel Proteico	49
4. Estado da Arte	53

5. Materiais e Métodos	56
5.1. Materiais Utilizados	56
5.2. Preparação das amostras.....	57
5.2.1. Método Sol-gel Proteico	57
5.2.2. Método Pechini	60
5.3. Produção das pastilhas.....	64
5.4. Fontes de Irradiação – Fontes Beta	65
5.5. Métodos Analíticos	66
5.5.1. Análises Térmicas.....	66
5.5.2. Difração de Raios X.....	66
5.5.3. Termoluminescência	67
6. Resultados e Discussões	68
6.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TGA)	68
6.1.1. Sol-gel Proteico com SÍLICA	68
6.1.2. Sol-gel Proteico com TEOS	71
6.1.3. Pechini com SÍLICA	73
6.1.4. Pechini com TEOS	75
6.2. Difração de Raios X (DRX)	79
6.2.1. Gelatina e Xerogéis.....	79
6.2.2. Resinas.....	81
6.2.3. Método sol-gel proteico	83
6.2.4. Método Pechini	86
6.3. Refinamento Rietveld.....	92
6.4. Curvas de Emissão TL.....	94
6.4.1. Método Sol-gel Proteico	94
6.4.2. Método Pechini	96
6.4.3. Curva de comparação das intensidades TL	99
7. Conclusões.....	101
7.1. Considerações Finais.....	101
7.2. Perspectivas Futuras	102
Referências.....	103

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1: Informações cristalográficas das variações de espodumênio.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 2.2: Classificação de Técnicas Termoanalíticas.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabela 2.3: Funções perfil comumente usadas para refinamento. (WILL, 2006).....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 2.4: Tabela dos Fatores de Confiança (WILL, 2006; MAIA, 2005).</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 2.5: Classificação dos diferentes tipos de luminescência relacionados com a forma primária de energização. Adaptado de (FURETTA, 2003).....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 4.1: Tabela de reagentes e materiais utilizados..</i>	<i>56</i>
<i>Tabela 5.1: Taxas de dose das fontes $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ do DFI/UFS.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 6.1.: Classificação dos eventos térmicos relacionados com a ocorrência de possíveis processos.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 6.2: Identificação da temperatura de formação de fase única do LAS para os métodos Pechini e Sol-gel Proteico.....</i>	<i>89</i>
<i>Tabela 6.3: Identificação da temperatura de formação de fase única do LAS para os métodos Pechini, Sol-gel Proteico e Desvitrificação.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 6.4: Disposição das amostras escolhidas para realização das medidas de TL.....</i>	<i>91</i>
<i>Tabela 6.5: Disposição dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de LAS produzidas e do padrão do LAS utilizado, na fase β-espodumênio.....</i>	<i>93</i>

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1. Fotos das variedades do mineral de espodumênio. Kunzita à esquerda, trifano ao meio e hiddenita à direita. [1].....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 2.2: Estrutura do tipo β-espodumênio, onde são encontrados íons de Al^{4+} (em lilás) e íons de Si^{3+} (azul) no poliedro azul, cátions de Li^+ (verde) e O^{2-} (vermelho) no poliedro verde, com cadeias dispostas ao longo do eixo c. A linha tracejada indica a célula unitária. Figura feita no software gratuito Vesta®.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.3: Estrutura do β-espodumênio³. Notam-se as representações dos íons de Al^{4+} (lilás), Si^{3+} (azul), Li^+ (verde) e O^{2-} (vermelho); e a linha tracejada corresponde à célula unitária.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 2.5: Termograma (vermelho) e curva termogravimétrica diferencial (azul).</i>	<i>23</i>
<i>Figura 2.6: Termograma diferencial mostrando exemplos de mudanças encontradas em materiais. Em (a) nota-se uma variação da capacidade calorífica, (b) um evento exotérmico e em (c) um evento endotérmico.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2.7: Primeiro difratograma obtido por Bragg em uma amostra de NaCl. Notam-se, através dos picos A, B e C numerados, as três ordens de difração da face [100] da amostra. (BRAGG, 1975)</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2.8: Esquema mostrando os raios incidentes e refletidos por planos cristalinos de espaçamento d. Em azul são representados os átomos ou moléculas de um material, d é a distância interplanar e θ é o ângulo dos raios incidentes e refratados.</i>	<i>26</i>
<i>Figura 2.9: Padrão de difração do LaB_6, com radiação de $Cu K_\alpha$. Adaptado de (PEACHARSKY & ZAVALIJ, 2009).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2.10: Fragmento de um padrão de difração em pó do $LaNi_{4,85}SnO_{0,15}$ feito em um Difratômetro Rigaku TTRAX, usando radiação CuK_α com passo de $0,02^\circ C/min$. Observa-se a intensidade espalhada é ilustrada com círculos abertos (Y_i^{obs}), a intensidade calculada em círculos cheios ligados a uma linha sólida (Y_i^{calc}). A diferença entre as intensidades é espessa com triângulos abertos. Adaptada de (PEACHARSKY & ZAVALIJ, 2009).</i>	<i>28</i>
<i>Figura 2.11: Ilustração da intensidade (I) versus ângulo de difração (2θ). Nota-se em B a largura a meia altura (FWHM) da metade da intensidade máxima ($1/2 I_{max}$).</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2.12: Exemplo de emissão luminescente por soluções nanométricas de CdSe/ZnS, processo de quimioluminescência (TOMCZAK, et al., 2009).</i>	<i>32</i>

<i>Figura 2.13: Processo luminescente de um material quando recebe um estímulo energético.</i>	33
<i>Figura 2.14: Transições de energia envolvidas na produção das emissões de luminescência: (a) fluorescência e (b) fosforescência. Em (i) ocorre o processo de absorção de energia, em (ii) o processo de emissão; E é a energia relacionada à profundidade de uma armadilha do nível metaestável; m é a armadilha do nível metaestável.</i>	33
<i>Figura 2.15: Organograma mostrando os tipos de emissão luminescente e que a termoluminescência se enquadra na fosforescência de longo período, apresentando tempo de relaxação alto (de minutos a anos). Adaptado de (McKEEVER, 1988).</i>	35
<i>Figura 2.16: Ilustração da distribuição das bandas energéticas em um material.</i>	36
<i>Figura 2.17: Os níveis abaixo da energia de Fermi (E_f) à temperatura de zero absoluto encontram-se ocupados por elétrons, enquanto que os níveis acima se encontram vazios. E_c é a energia da banda de condução e E_v a energia da banda de valência. Adaptado de (McKEEVER, 1988).</i>	37
<i>Figura 2.18: Ilustração de materiais (a) condutores, (b) semi-condutores e (c) isolantes. E_g é a energia do gap ou a energia entre as bandas de valência e condução; já E_f é a energia associada ao nível de Fermi. (McKEEVER, 1988).</i>	37
<i>Figura 2.19: Exemplo de uma curva de emissão termoluminescente em que os picos estão associados a energias ou profundidades de armadilhas da banda proibida. Adaptado de (McKEEVER, 1988).</i>	38
<i>Figura 2.20: Simplificação do processo termoluminescente.</i>	39
<i>Figura 2.21: Modelo simplificado do fenômeno termoluminescente. Observa-se em (a) o processo de excitação do elétron quando é irradiado. Tanto o elétron (círculos preenchidos em vermelho) quanto o buraco (círculos vazios) difundem-se pelas bandas até serem aprisionados nas armadilhas T ou R, respectivamente. Em (b) ilustra o período em que os elétrons e buracos ficam presos até receber o estímulo térmico. Em (c) o instante em que os elétrons recebem a energia do estímulo térmico e se difundem até a banda de condução e poderá ocorrer a recombinação com o buraco preso na armadilha R, emitindo luz.</i>	39
<i>Figura 2.22: Curva de emissão TL calculadas a partir do modelo de: i) Randall-Wilkins para cinética de primeira ordem, e ii) Garlick e Gibson para cinética de segunda ordem (OLIVEIRA, 2005).</i>	42
<i>Figura 3.1: Esquema da conversão do sol para o gel pelo processo de gelatinização. (HIRATSUKA, et al., 1995).</i>	46

<i>Figura 3.2: Representação esquemática das reações envolvidas na síntese pelo método Pechini (SANTOS, 2012).</i>	48
<i>Figura 3.3: Estrutura polipeptídica do colágeno. Nota-se a glicina (amarelo), a prolina (roxo) e a hidroxiprolina (vermelho) (MEDEIROS, 2007).</i>	50
<i>Figura 3.4: Estrutura do colágeno composto no tendão da cauda de um rato. Nota-se que é composto por fibras lineares devido à superposição de várias cadeias helicoides triplas (SCHRIEBER & GAREIS, 2007).</i>	50
<i>Figura 3.5: Estrutura molecular dos principais aminoácidos contidos no colágeno: (a) glicina, (b) prolina e (c) hidroxiprolina. Notam-se átomos de carbono (azul-claro), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelha) e hidrogênio (branca) (MEDEIROS, 2007).</i>	51
<i>Figura 3.6: Concentração de aminoácidos presentes na gelatina dos tipos A e B (MAIA, 2005).</i>	51
<i>Figura 5.1: Fluxograma de preparação das amostras com SÍLICA pelo método sol-gel proteico com gelatina comestível.</i>	58
<i>Figura 5.2: Fluxograma de preparação das amostras com TEOS pelo método sol-gel proteico com gelatina comestível.</i>	59
<i>Figura 5.3: Fluxograma de preparação das amostras com SÍLICA pelo método Pechini.</i>	61
<i>Figura 5.4: Fluxograma de preparação das amostras com TEOS pelo método Pechini.</i>	63
<i>Figura 5.5: Prensa hidráulica do DFI/UFS.</i>	64
<i>Figura 5.6: Irradiador Samara de fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, DFI/UFS. À esquerda é possível ver como as diferentes fontes estão dispostas.</i>	65
<i>Figura 5.7: Forno tipo mufla, modelo EDG-1800, do DFI/UFS.</i>	67
<i>Figura 5.8: Equipamento de TL Harshaw modelo 3500, do DFI/UFS.</i>	67
<i>Figura 6.1: Curvas de TGA e DTG, características do xerogel (gelatina+$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$+$\text{LiNO}_3$+SÍLICA). Nota-se uma grande perda de massa do material disposta em quatro patamares diferentes e, uma estabilidade a partir de 600 °C, aproximadamente.</i>	69
<i>Figura 6.2: Termograma diferencial característico do xerogel (gelatina+$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$+$\text{LiNO}_3$+SÍLICA). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Destacam-se os eventos entre 100 e 600 °C decorrentes de combustão ou degradação da matéria orgânica, e uma estabilidade a partir de 1000 °C.</i>	70
<i>Figura 6.3: Diagrama de fases do SiO_2 entre 0 e 2200 °C e 0 e 11 GPa. Disponível em http://www.quartzpage.de/gen_mod.html. Acesso em: 25 out. 2012.</i>	70

- Figura 6.4: Curvas de TGA e DTG características do xerogel (gelatina+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + LiNO_3 +TEOS.). Nota-se uma grande perda de massa do material disposta em diferentes patamares e, uma estabilidade a partir de 700 °C, aproximadamente.....72
- Figura 6.5: Termograma diferencial característico do xerogel (gelatina+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + LiNO_3 +TEOS). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Destacam-se os eventos entre 100 e 600 °C decorrentes de combustão ou degradação da matéria orgânica, e uma estabilidade a partir de 1100 °C.....73
- Figura 6.6: Curvas de TGA e DTG, características da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Li_2CO_3 + HNO_3 + AC + EG + SÍLICA). Nota-se uma grande perda de massa do material logo no primeiro evento térmico. A área ampliada indica a presença de um pico DTG relacionado a perda de água existente na amostra.....74
- Figura 6.7: Termograma diferencial característica da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Li_2CO_3 + HNO_3 + AC + EG + SÍLICA). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Os estágios I, II e III mostram picos endotérmicos e exotérmicos.....75
- Figura 6.8: Curvas de TGA e DTG características da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Li_2CO_3 + HNO_3 + AC + EG + SÍLICA). Nota-se uma grande perda de massa do material logo no primeiro evento térmico.....76
- Figura 6.9: Termograma diferencial característico da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Li_2CO_3 + HNO_3 + AC + EG + TEOS). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Os estágios I e II evidenciam picos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente.....77
- Figura 6.10: Difrátograma da gelatina Royal utilizada e dos xerogéis produzido com TEOS e SÍLICA. Pode-se observar a presença de um pico cristalino no xerogel produzido com SÍLICA referente ao SiO_2 [2].....79
- Figura 6.11: Difrátograma dos xerogéis produzidos com TEOS e SÍLICA e pré-calcinado a 600 °C/2 h. Nota-se padrões cristalinos de: β -espodumênio [21], SiO_2 [2], Al_2O_3 [3].....80
- Figura 6.12: Difrátograma das resinas produzidas com TEOS (roxo) e SÍLICA (laranja) pré-calcinadas a 500 °C/2 h. Nota-se padrões cristalinos relacionados a: SiO_2 [2], LiAlO_2 [4], LiAlSiO_4 [5], Al_2O_3 [6], e Al_2SiO_5 [7].....81
- Figura 6.13: Difrátograma das resinas produzidas com TEOS e SÍLICA, pré-calcinadas a 600 °C/2 h. Nota-se padrões cristalinos relacionados a: β -espodumênio [8], $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [9] e SiO_2 [2].....83

Figura 6.14: DRX das amostras de LAS produzidas com SÍLICA. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8];  Al_2O_3 , [10];  $Li_2Si_2O_5$, [11].....84

Figura 6.15: DRX das amostras de LAS produzidas com TEOS. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8] e de  SiO_2 [12].....85

Figura 6.16: DRX das amostras de LAS produzidas com SÍLICA. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8];  $Li_2Si_2O_5$, [11];  SiO_2 [12] e  Al_2SiO_5 [7].....87

Figura 6.17: DRX das amostras de LAS produzidas com TEOS. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8].....88

Figura 6.18: Difrátograma da amostra de $LiAlSi_2O_6$ produzidas com SiO_2 . Área ampliada para visualização da parte amorfa ainda existente.....89

Figura 6.19: Refinamento da amostra produzida com TEOS pelo método sol-gel proteico.....92

Figura 6.20: Refinamento da amostra produzida com SÍLICA pelo método sol-gel proteico.....92

Figura 6.21: Refinamento da amostra produzida com TEOS pelo método Pechini.....93

Figura 6.22: Refinamento da amostra produzida com SÍLICA pelo método Pechini.....93

Figura 6.23: Curva de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método sol-gel proteico. As pastilhas foram irradiadas com 1 e 5 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$95

Figura 6.24: Curvas de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método sol-gel proteico. As pastilhas foram irradiadas com doses de 10 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$95

Figura 6.25: Curvas de dose-resposta da pastilha de TEOS pelo método sol-gel proteico com doses de 5 a 40 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$95

Figura 6.26: Curvas de emissão TL da pastilha de SÍLICA pelo método sol-gel proteico. As pastilhas foram irradiadas com doses de 5 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$96

Figura 6.27: Curvas de dose-resposta da pastilha de SÍLICA pelo método sol-gel proteico com doses de 5 a 50 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$96

Figura 6.28: Curvas de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método Pechini. As pastilhas foram irradiadas com doses de 1 e 5 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$97

Figura 6.29: Curvas de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método Pechini. As pastilhas foram irradiadas com doses de 10 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$97

Figura 6.30: Curvas de dose-resposta da pastilha de TEOS pelo método Pechini com doses de 5 a 50 Gy numa fonte beta $^{90}Sr/^{90}Y$97

<i>Figura 6.31: Curvas de emissão TL da pastilha de SÍLICA pelo método Pechini. As pastilhas foram irradiadas com doses de 5 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 6.32: Curvas de dose-resposta da pastilha de SÍLICA pelo método Pechini com doses de 5 a 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.....</i>	<i>98</i>
<i>Figura 6.33: Curvas de emissão TL das pastilhas de SÍLICA e TEOS produzidas pelos métodos sol-gel proteico (MGP) e pelo Pechini (MP). As pastilhas foram irradiadas com dose de 40 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.....</i>	<i>100</i>
<i>Figura 6.34: Curvas de dose-resposta das pastilhas de SÍLICA e TEOS produzidas pelos métodos sol-gel proteico (MGP) e pelo Pechini (MP). As pastilhas foram irradiadas com dose de 10 a 40 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.....</i>	<i>100</i>

1. Introdução

1.1. Considerações Iniciais

O desenvolvimento de novas formas de preparação de materiais tem sido objeto de vários estudos ao longo das últimas décadas e vem mobilizando pesquisadores ligados tanto à ciência pura quanto à aplicada, sejam eles teóricos ou experimentais, bem como profissionais de áreas interdisciplinares, sendo a engenharia de materiais um exemplo. Esse desenvolvimento, além de buscar reduzir os custos de produção dos materiais, também serve para tentar produzi-los de forma que o impacto ambiental seja o menor possível.

Há diversos dispositivos tecnológicos que surgiram a partir do início do século XX, especialmente com o desenvolvimento de aplicações ligadas ao eletromagnetismo e mecânica quântica. Devido a essa urgência tecnológica, a pesquisa pela produção artificial de novos tipos de materiais ou novas formas e rotas para produzir os já existentes tem crescido bastante, principalmente após o desenvolvimento da microeletrônica, a partir da segunda metade do século XX. Há uma vasta lista de dispositivos largamente usados atualmente e que carecem de maior pesquisa a respeito. Dentre os quais, podem-se citar os sensores, *microchips*, células fotovoltaicas, dosímetros de radiação, fibras ópticas, telas de cristal líquido, dispositivos emissores de radiação, materiais e dispositivos de gravação magnética, entre outros.

Nesta procura por novos materiais ou feitos artificialmente, se encaixam os materiais ópticos, visto que nos últimos anos muitos trabalhos foram desenvolvidos visando a obtenção desses com melhores propriedades luminescentes. A luminescência é observada em todas as fases da matéria, desde gases, líquidos e sólidos, passando por materiais orgânicos e inorgânicos, e acontece através da emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo energético.

Dentre esses materiais luminescentes encontra-se o espodumênio, cuja fórmula química é $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Por comodidade, esse aluminossilicato de lítio será denominado em todo o texto como LAS. Ele pode servir como sensor de radiação a ser utilizado em diversos tipos de aplicações, a exemplo da dosimetria. Trabalhos (que serão abordados adiante) mostram que o LAS tem sido considerado um bom material para aplicações em dosimetria devido a sua alta sensibilidade e reprodutibilidade em respostas termoluminescentes. Porém a

rota de síntese tradicional baseada na fusão de óxidos é inadequada para sua produção devido a problemas para alcançar uma boa homogeneidade no produto final (GUTIERREZ, et al., 2009) e da utilização de altas temperaturas elevadas (LI & PEACOR, 1968; d'AMORIM, 2012).

Diversas rotas podem ser utilizadas para produção desse material, destacando-se o método da desvitrificação e o método sol-gel convencional, já usados em outros trabalhos [13, 14, 15]. Entretanto, rotas alternativas ainda não testadas para a produção de espodumênio, como a sol-gel proteica e a dos precursores poliméricos (Pechini), mostram-se promissoras, pois podem diminuir os custos de produção e a possibilidade de contaminação ambiental, quando comparadas com a rota sol-gel convencional.

A rota sol-gel proteica foi patenteada em 1998 (MACEDO, 1998) e consiste em uma rota alternativa do sol-gel convencional em que um precursor orgânico é utilizado em substituição aos alcóxidos. A água de coco foi o primeiro precursor proteico utilizado (MACEDO, 1998; MACEDO & SASAKI, 2002), e a partir dessa ideia foi usada a gelatina comestível devido a suas concentrações bastante significativas de proteína (MENESES, et al., 2007). Já o método Pechini, também conhecido como Métodos dos Precursores Poliméricos, foi idealizado por Pechini (PECHINI, 1967), sendo baseado na formação de uma cadeia polimérica através de reações de quelatação e poliesterificação, que contém íons metálicos distribuídos de maneira uniforme (JESUS, 2011).

Neste trabalho será descrita a produção inédita do espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) através de duas rotas distintas: sol-gel proteica e Pechini. As propriedades relacionadas à termoluminescência do material produzido serão também estudadas e possíveis aplicações de tal material serão brevemente discutidas, assim como as vantagens e desvantagens de utilização de determinada rota de produção em detrimento de outra.

Nas próximas seções serão explanados os objetivos gerais deste trabalho bem como sua organização e estrutura, seguindo-se a descrição da base teórica bem como o estado da arte no que diz respeito à produção e utilização do espodumênio.

1.2. Objetivos gerais

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é produzir o LAS por rotas alternativas e caracterizar física e morfológicamente o material produzido, visando também a investigação de sua aplicabilidade dosimétrica como detector de radiação.

1.2.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho propõe-se verificar a possibilidade da produção do LAS por rotas alternativas como sol-gel proteico e Pechini, estudando suas propriedades estruturais e luminescentes, visando aplicações dosimétricas. Para tal, devem-se seguir os seguintes passos:

- Sinterizar o LAS pelos métodos sol-gel proteico e Pechini visando a obtenção da fase β -espodumênio.
- Analisar as propriedades térmicas através de medidas de termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA).
- Caracterizar o material produzido por difração de raios X.
- Produzir pastilhas com boa resistência mecânica para estudar as propriedades termoluminescentes do LAS produzido.

1.3. Organização do texto

O texto foi dividido em sete capítulos. No presente capítulo, capítulo 1, é feita uma introdução sobre tema abordado na dissertação e apresenta os objetivos do trabalho.

No Capítulo 2 será apresentada uma breve descrição de toda a base teórica utilizada na execução do trabalho, bem como a definição de análises termogravimétrica e térmica diferencial; a descrição da teoria por trás da difração de raios X, incluindo um breve histórico sobre o tema, e o refinamento Rietveld; finalizando com uma abordagem teórica relacionada à luminescência e termoluminescência.

No Capítulo 3 serão descritos o método sol-gel proteico e método Pechini, que são métodos de síntese da amostra a ser estudada. No capítulo seguinte será abordado o estado da arte no que diz respeito ao estudo do LAS.

No Capítulo 5 serão apresentados os materiais e métodos experimentais utilizados, a exemplo de como foram produzidas as amostras e a sua preparação para análises, tais como a difração de raios X, bem como essas análises foram feitas.

No Capítulo 6 serão apresentados os resultados e discussões, seguindo-se das conclusões e perspectivas de trabalhos futuros no Capítulo 7. Uma lista com todas as referências bibliográficas utilizadas ao longo do texto será apresentada ao final.

2. Fundamentação Teórica

Neste capítulo será realizado um apanhado geral sobre as características do aluminosilicato de lítio (ou espodumênio [LAS]). Além de apresentar de forma breve, conceitos básicos referentes aos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, tais como técnicas de caracterização e de estudo das propriedades estruturais e ópticas do material produzido.

2.1. Aluminosilicato de Lítio: Espodumênio (LAS)

O nome do cristal espodumênio é originado do termo grego “*spodumenos*”, que significa “reduzido a cinzas”, fazendo referência à coloração cinza apresentada quando não gemológicos. Esse cristal é de grande interesse tecnológico e mineralógico por ser uma das principais matérias-primas para a extração de lítio, além de ser usado na indústria cerâmica, de vidros e na produção de joias semi-preciosas [16, 17].

É pertencente à família dos inossilatos¹ e ao grupo dos piroxênios², sendo representado pela fórmula química $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, em geral, podendo ser encontrado na natureza como grandes cristais incolores e quase perfeitos, ocasionalmente nas cores verde (hiddenita), lilás (kunzita) ou amarelo (trifano) [18], como mostra a Figura 2.1. Tais colorações se devem a existência de impurezas, como Mn, Fe e Cr, ou a processos de irradiação.



Figura 2.1: Fotos das variedades do mineral de espodumênio. Kunzita à esquerda, trifano ao meio e hiddenita à direita. [1]

¹ Inossilatos são silicatos em forma cadeias longas simples ou duplas.

² Piroxênios: grupo de minerais que se cristalizam nos sistemas monoclinicos e ortorrômnicos encontrados em rochas ígneas e metamórficas. Seu nome vem do grego: *pyros* que significa fogo e *xenos*, estranho.

Em sua forma natural, é conhecido como α -espodumênio e ocorre em baixas temperaturas ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$) com estrutura monoclinica e seus parâmetros de rede foram determinados por Clark *et al.* [19]. Já em sua forma sintética, há dois polimorfos: o β -espodumênio, de estrutura tetragonal e ocorrência em temperaturas acima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$; e o γ -espodumênio, derivado do quartzo- β com estrutura hexagonal e ocorrência em altas temperaturas. Na Tabela 2.1 estão disponíveis as informações cristalográficas dos polimorfos.

Tabela 2.1: Informações cristalográficas das variações de espodumênio.

	Estrutura Cristalina	Grupo Espacial	Parâmetros de rede	Densidade
α-espodumênio [19]	Monoclínica	C2/c	a = 0,9446 nm b = 0,8336 nm c = 0,5215 nm	3,184 g/cm ³
β-espodumênio [20] [21]	Tetragonal	P4 ₃ 2 ₁ 2 P4 ₁ 2 ₁ 2	a=b= 0,7541 nm c = 0,9156 nm	2,365 g/cm ³
γ-espodumênio [22]	Hexagonal	P6 ₂ 22 P6 ₄ 22	a=b=c= 0,5464 nm	2,395 g/cm ³

O espodumênio possui estrutura composta por uma longa cadeia de tetraedros de íons de Si⁴⁺ alinhados ao longo do eixo c, conectada a íons de Al³⁺, de coordenação octaédrica, dispostos em cadeias também ao longo do eixo c. Os íons de oxigênio ocupam os vértices dos poliedros dos íons de Si, Al, e Li, sendo que o Si e Al dividem o mesmo poliedro por compartilharem o mesmo sítio de ocupação, como é visto na Figura 2.2. A Figura 2.3, mostra uma representação do β -espodumênio na ausência de poliedros.

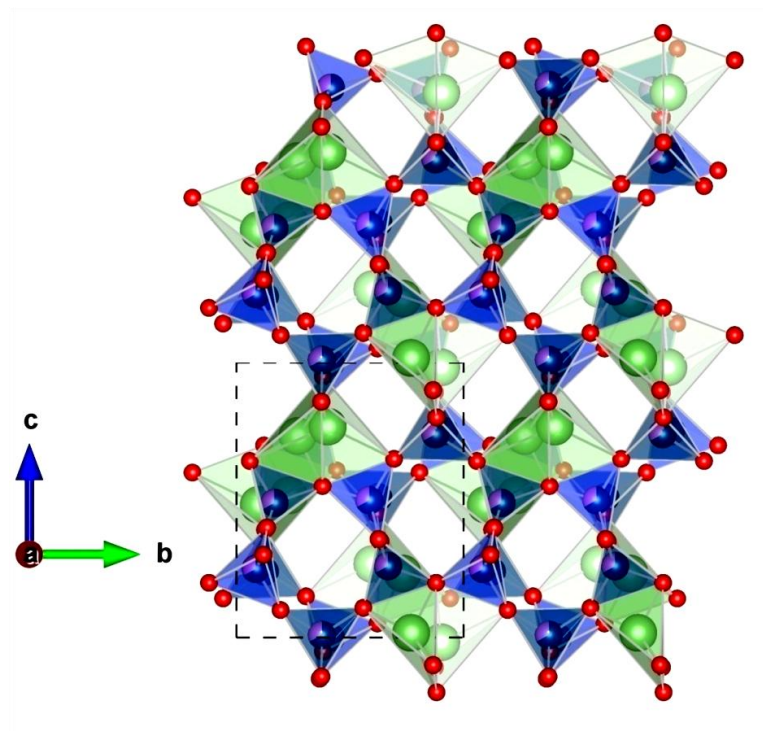


Figura 2.2: Estrutura do tipo β -espodumênio³, onde são encontrados íons de Al^{4+} (em lilás) e íons de Si^{3+} (azul) no poliedro azul, cátions de Li^+ (verde) e O^{2-} (vermelho) no poliedro verde, com cadeias dispostas ao longo do eixo c . A linha tracejada indica a célula unitária. Figura feita no software gratuito Vesta®⁴.

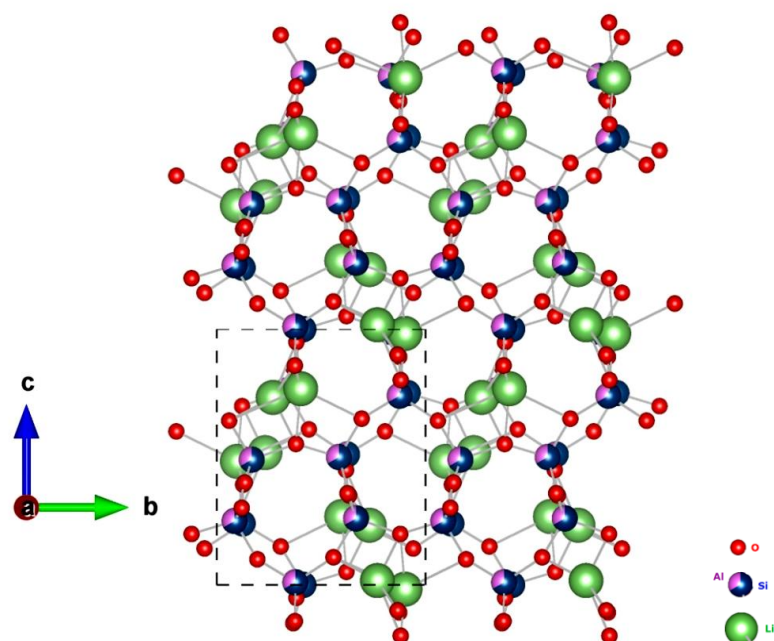


Figura 2.3: Estrutura do β -espodumênio³. Notam-se as representações dos íons de Al^{4+} (lilás), Si^{3+} (azul), Li^+ (verde) e O^{2-} (vermelho); e a linha tracejada corresponde à célula unitária.

³ Figura feita tendo como base a estrutura do β -espodumênio determinada por Baumgartner e Mueller [86].

⁴ Disponível para download em: www.jp-minerals.org/vesta/en.

2.2. Análise Térmica

A análise térmica é um procedimento antigo que foi amplamente utilizado pelos alquimistas em suas primeiras explorações químicas, as quais basicamente consistiam em observar o que acontecia com um material enquanto uma fumaça de carvão passava sobre ele [23]. Após o século XIV a técnica dos alquimistas foi modificada e utilizada em inúmeros processos, dos quais pode ser citado o estudo do refinamento do ouro. A partir do século XIX, com o desenvolvimento de diversos dispositivos para a medição de temperatura, a análise térmica passou a ser aplicada em sistemas químicos com elevadas temperaturas [24]. Porém, somente em 1965, durante a realização da Primeira Conferência Internacional de Análise Térmica, foi nomeada uma Comissão de Nomenclatura, composta por R. C. Mackenzie, J. P. Redfern, C. J. Keatch e A. A. Hodgson, com o objetivo de estudar a inexistência de uniformidade dentre as nomenclaturas empregadas nos métodos termoanalíticos [25].

Com a criação da Comissão de Nomenclatura surgiu a primeira definição de análises térmicas elaborada pela Confederação Internacional de Análise Térmica (ICTA, do inglês *International Confederation for Thermal Analysis*), sendo aceita posteriormente pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) e pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM, do inglês *American Society for Testing and Materials*) [24]. Tal definição explicita que a análise térmica é um grupo de técnicas em que as propriedades físicas e químicas dos materiais, ou produtos de uma reação, são estudadas de acordo com a variação da temperatura ou do tempo, enquanto submetidos a um programa de temperatura durante a análise [25]. As diferentes técnicas estão listadas na Tabela 2.2 e incluem as que foram usadas neste trabalho, que são: a análise termogravimétrica (TGA, do inglês *Thermogravimetric Analysis*); e a análise térmica diferencial (DTA, do inglês *Differential Thermal Analysis*).

Tabela 2.2: Classificação de Técnicas Termoanalíticas

Técnica	Propriedade Analisada
Termogravimetria (TGA)	Massa
Termogravimetria Diferencial (DTG)	Variação da massa
Análise Térmica Diferencial (DTA)	Temperatura
Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	Entalpia
Termodilatometria	Dimensões
Medição termomecânica	Características mecânicas
Detecção de gases envolvidos (EGD)	Condutividade térmica
Análise de gases envolvidos (EGA)	Espectrometria ou Cromatografia

2.2.1. Termogravimetria (TGA)

Na TGA a variação de massa de um material ou o produto de uma reação é registrada durante o aquecimento (ou resfriamento) em função de uma temperatura específica ou tempo, com atmosfera controlada [26]. A medição é geralmente representada por um gráfico no qual a curva, chamada de termograma ou curva de decomposição térmica, é dada pela massa ou a porcentagem de massa em função da temperatura ou do tempo. Uma medição complementar é dada pela primeira derivada do termograma, denominada de curva termogravimétrica diferencial ou DTG [27].

A variação de massa pode ocorrer quando a amostra perde ou ganha material de modos diferentes ou através da reação com uma atmosfera circundante. Esta perda ou ganho podem ser causados por uma gama de efeitos que se observa nos gráficos de TGA e DTG, ilustrados na Figura 2.4, como sendo diversas etapas (ou patamares) e picos variados, respectivamente [27].

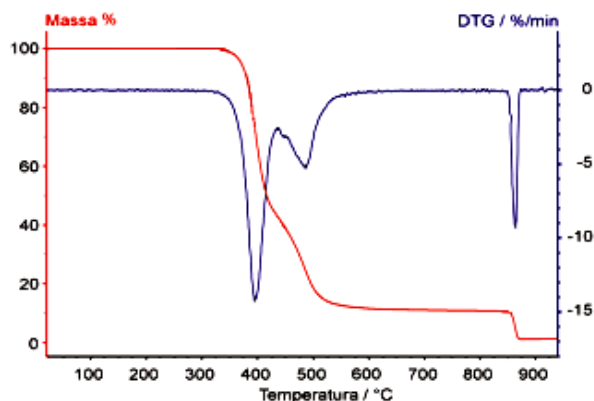


Figura 2.4: Termograma (vermelho) e curva termogravimétrica diferencial (azul).

Esta técnica é útil para monitorar as reações de oxidação ou desidratação ou processos físicos como sublimação e vaporização; determinar a porcentagem de água presente no material; estipular os conteúdos de carbonetos e orgânicos; e realizar o estudo das reações de decomposição [26].

2.2.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

A DTA é uma técnica amplamente utilizada e que tem origem na medição de temperatura de um material [28]. Aqui, a medida é feita tendo como base as alterações térmicas de uma amostra quando aquecida (ou resfriada) junto com um material de referência, enquanto ambos são submetidos a um programa de temperatura controlada [26].

O termo *diferencial* enfatiza o fato de que dois sensores de medição idênticos são usados, um para a amostra e outro para o material de referência, resultando em um sinal que depende da diferença entre as respostas dos dois sensores. Assim, o sinal representa a variação térmica a ser estudada, livre de diversos efeitos térmicos que influenciam ambos os sensores igualmente [28]. O resultado do sinal é exibido através de uma curva chamada de *termograma diferencial*, como mostra a Figura 2.5.

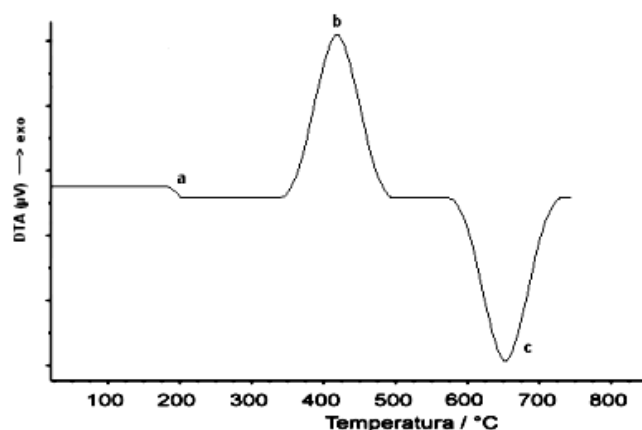


Figura 2.5: Termograma diferencial mostrando exemplos de mudanças encontradas em materiais. Em (a) nota-se uma variação da capacidade calorífica, (b) um evento exotérmico e em (c) um evento endotérmico.

A DTA é útil nas análises qualitativas, haja vista que ela é incapaz de medir a energia associada a cada evento. Assim, é utilizada no estudo e na caracterização de polímeros, em indústrias de cerâmicas e metalúrgicas, para geração de diagramas de fase, no estudo de transições de fase, determinação de pontos de fusão e ebulição, e decomposição de compostos orgânicos [26].

2.3. Difração de Raios X (DRX)

A DRX é uma técnica largamente utilizada para a determinação de características físicas e químicas dos materiais e que durante muitas décadas vem sendo amplamente utilizada nos meios científicos e tecnológicos. Ela tem sido usada com sucesso em diversas aplicações, tais como: identificação de fases de compostos, análise quantitativa de fases, orientação cristalográfica, estrutura cristalina, tamanho de cristalito, avaliação da qualidade de filmes finos, dentre outras. A qualidade da técnica é usualmente limitada pela natureza e energia da radiação utilizada, da resolução do equipamento e das condições físicas e químicas da amostra utilizada [29].

2.3.1. Breve Histórico

Em 1912, o físico alemão Max von Laue juntamente com seus estudantes, Walter Friedrich e Paul Knipping, firmaram a natureza dos raios X como uma onda eletromagnética de comprimento de onda menor que da luz visível através da sua teoria de que um cristal pode ser usado como uma rede de difração em experimentos de difração de raios X. Recebendo em 1914, o Prêmio Nobel de Física [30].

Interessados pelos experimentos de Laue, ainda em 1912, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, desenvolveram uma relação entre o ângulo de difração de Bragg, o comprimento de onda e o espaçamento interplanar. Dessa forma, puderam determinar sua primeira estrutura, a do NaCl, através da difração de raios X, como mostra a Figura 2.6. Transformando a difração de raios X na primeira ferramenta eficiente para determinar a estrutura atômica dos materiais [31].

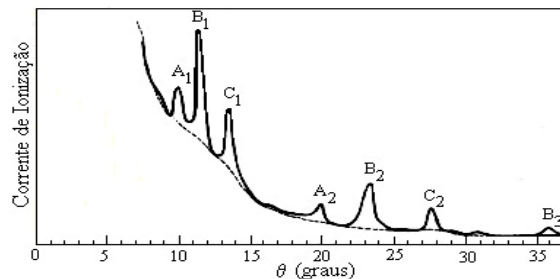


Figura 2.6: Primeiro difratograma obtido por Bragg em uma amostra de NaCl. Notam-se, através dos picos A, B e C numerados, as três ordens de difração da face [100] da amostra. [31]

2.3.2. Fundamentos da Difração de Raios X

A difração é um fenômeno de interferência de ondas e que, de forma geral, é observável quando uma frente de onda ultrapassa uma fenda ou um obstáculo com dimensões compatíveis ao comprimento de onda da mesma frente de onda [32]. No caso de ondas eletromagnéticas, especificamente ondas de raios X, cujo comprimento de onda na ordem de 10^{-10} m (1 Å), a difração ocorre quando materiais apresentam espaçamentos interplanares regulares (uma estrutura cristalina) e com distâncias da ordem de 10^{-10} m [32].

Para o caso da difração de raios X, a onda incidente é um feixe (de raios X) que, ao atingir um material com estrutura cristalina, é espalhada ao longo do mesmo, podendo sofrer interferência construtiva ou destrutiva a depender da disposição atômica do material [26]. O

resultado desses processos são picos de difração com intensidades que variam conforme o tipo de interferência, e podem ser estudadas de diferentes formas, sendo a Lei de Bragg uma delas.

Para detalhar a lei de Bragg, estende-se a discussão para quando um feixe de raios X atravessa um material, como mostrado na Figura 2.7. Para isso, deve-se considerar o feixe de raios X (ou raio incidente) como uma composição de ondas com comprimentos de onda dos raios X e que o material é composto de planos refletos separados por uma distância igual a um comprimento de onda. Pode-se afirmar, então, que a diferença de trajeto entre raios incidentes e os refletidos é $2d \sin \theta$, sendo que θ é o ângulo em que o feixe incidente atinge o plano (ou ângulo de Bragg) e d é o espaço entre os planos [31].

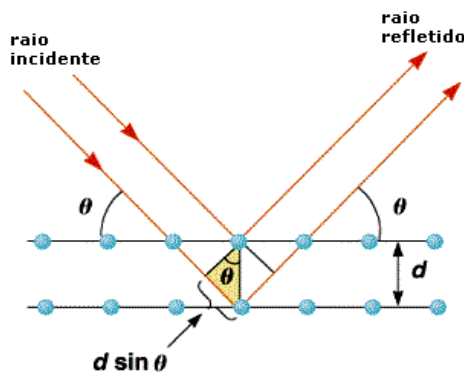


Figura 2.7: Esquema mostrando os raios incidentes e refletidos por planos cristalinos de espaçamento d . Em azul são representados os átomos ou moléculas de um material, d é a distância interplanar e θ é o ângulo dos raios incidentes e refratados.

Portanto, para um comprimento de onda λ e uma direção de incidência qualquer, haverá uma série de planos cristalinos paralelos em que, se o número de ordem do máximo de intensidade dos raios espalhados (n), ou a ordem de difração, for inteiro, a diferença do trajeto será dada por:

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

A esta relação dá-se o nome de ‘Lei de Bragg’, que trata da interferência construtiva que ocorre com as ondas espalhadas, que são foco dos experimentos de difração de raios X. Em geral, usa-se o n como sendo 1 para restringir a primeira ordem de difração e o ângulo θ é alterado de forma a realizar uma varredura na região escolhida, registrando-se um padrão de difração, tal como o ilustrado na Figura 2.8.

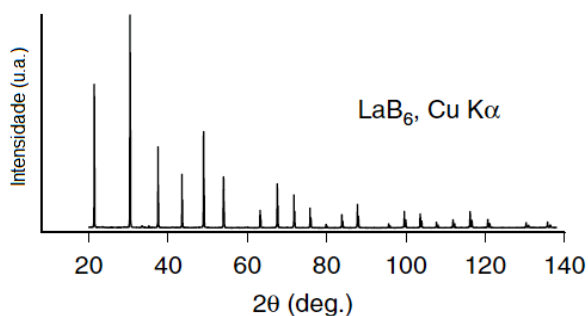


Figura 2.8: Padrão de difração do LaB_6 , com radiação de $\text{Cu K}\alpha$. Adaptado de [29].

2.3.3. Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld foi desenvolvido por Hugo Rietveld para determinar e refinar estruturas cristalinas de padrões de difração de nêutrons [33] [34]. O seu primeiro programa de refinamento apresentava um erro de *background* que danificava o final dos cálculos do refinamento dos padrões de difração, porém em 1969 o programa foi aperfeiçoado e aceito como um método de refinamento [33], para comprimentos de onda fixos [34]. Com a utilização do método também para difração de raios X, a partir de 1977, ele foi difundido na comunidade científica como uma poderosa ferramenta para análise estrutural e quantitativa de fases de materiais cristalinos [34].

A essência do método de Rietveld consiste na utilização de dados experimentais de difração com suas intensidades individuais integradas ou seus fatores de estrutura individuais e todos os parâmetros estruturais e instrumentais são refinados através de um ajuste por uma função perfil calculada com base nos dados observados [29], sendo que tal ajuste é feito pelo método matemático de mínimos quadrados [34], ver Figura 2.9. Os parâmetros estruturais se referem àqueles que fazem parte da estrutura cristalina do material, tais como os parâmetros de rede que compõem a célula unitária (a , b , c), as coordenadas atômicas (x , y , z), vibração térmica, sítio de ocupação dos átomos e os ângulos (α , β , γ). Já os parâmetros instrumentais estão associados aos picos de difração, sua largura a meia altura (U , V , W) e simetria, englobando parâmetros como: fator de escala (associado às intensidades), orientação preferencial dos cristalitos do material e comprimento da onda incidente ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$). [34]

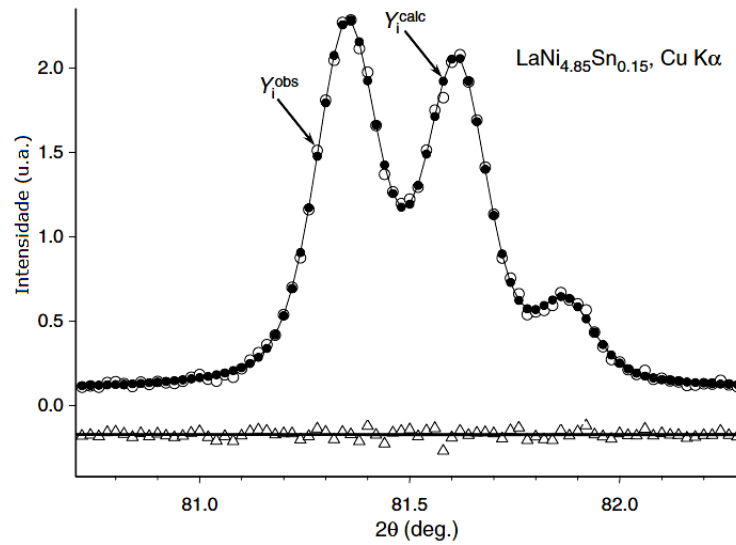


Figura 2.9: Fragmento de um padrão de difração em pó do $\text{LaNi}_{4.85}\text{Sn}_{0.15}$ feito em um Difratorômetro Rigaku TTRAX, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ com passo de $0,02^\circ/\text{min}$. Observa-se a intensidade espalhada é ilustrada com círculos abertos (Y_i^{obs}), a intensidade calculada em círculos cheios ligados a uma linha sólida (Y_i^{calc}). A diferença entre as intensidades é espessa com triângulos abertos. Adaptada de [29].

Para tal ajuste, é importante que haja uma minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada para cada ponto do padrão de difração do pó, utilizando para isso uma amostra cuja estrutura cristalina já seja conhecida através de um arquivo *CIF* (*Crystallographic Information File*) [34, 35]. A quantidade que é minimizada é chamada de erro residual (S_y) e é dada por [34]:

$$S_y = \sum_i w_i (I_i^{\text{obs}} - I_i^{\text{calc}})^2, \quad 2$$

onde I_i^{obs} é a intensidade observada (ou experimental) no i -ésimo passo, I_i^{calc} é a intensidade calculada no i -ésimo passo e w_i é um peso atribuído a cada passo medido e definido como sendo $w_i = \frac{1}{I_i}$. A intensidade calculada (I_i^{calc}) para cada ponto i é dada por [35]:

$$I_i^{\text{calc}} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K + I_i^{\text{back}}, \quad 3$$

onde s é o fator de escala, K representa os índices de Miller (h, k, l) para cada reflexão de Bragg; I_i^{back} é a intensidade do *background* para o i -ésimo passo; $\Phi(2\theta_i - 2\theta_K)$ é a função perfil de reflexão [34]; P_K é o fator de orientação preferencial; L_K contém os fatores de polarização e multiplicidade de Lorentz; e o F_K é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg, sendo que L_K e F_K são representados por [36, 34]:

$$L_K = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\cos^2 2\theta \cdot \cos \theta} \right), \quad 4$$

$$F_K = \sum_j N_j f_j e^{[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]} e^{-M_j}, \quad 5$$

em que: f_j é o fator de espalhamento, N_j é o fator de multiplicidade de ocupação do j -ésimo sítio atômico, os parâmetros x_j , y_j e z_j estão relacionados com a posição do j -ésimo átomo contido na célula unitária e M_j é o fator de Debye-Waller [34] dado por:

$$M_j = \frac{8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2}, \quad 6$$

com $\bar{u}_s^2$ sendo a raiz quadrada da média do deslocamento térmico.

A função perfil a ser ajustada ao padrão de difração experimental depende das contribuições dos parâmetros instrumentais e estruturais do material, os quais dão forma ao padrão de difração tanto experimental quanto a curva ajustada [35]. Na difração de nêutrons, a convolução dessas contribuições produz um padrão quase sempre gaussiano, porém na difração de raios X, as contribuições podem levar a perfis de picos bastante complicados [35]. Certo número de funções perfis tem sido sugerido e testado, sendo que uma fração delas está disposta na Tabela 2.3. No presente trabalho a função perfil utilizada para realizar os refinamentos foi a Pseudo-Voigt, ilustrada na Equação 7.

$$V = \eta L + (1 - \eta)G, \quad 7$$

onde η é o parâmetro que define o percentual da função Lorentziana e $(1-\eta)$ define o percentual da função Gaussiana. O parâmetro η pode ser definido como uma função linear dependente de θ , em que NA e NB são parâmetros refináveis [36]:

$$\eta = NA + (2\theta)NB. \quad 8$$

Tabela 2.3: Funções perfil comumente usadas para refinamento. [35]

Nome da Função	Forma Analítica	
Gaussiana	$G = I_0 \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right]$	9
Lorentziana	$L = I_0 \left[1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{w} \right)^2 \right]^{-n}$	10
Pseudo-Voigt	$V = \eta L + (1 - \eta)G$	7
Pearson VII	$P = I_0 \left[1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{ma^2} \right)^2 \right]^{-m}$	11

Vale lembrar que um fator importante para se ter um bom ajuste da função perfil aos dados experimentais é a largura do pico (FWHM – *full width at half maximum*), pois ela descreve a variação da intensidade experimentalmente observada na metade da largura com o ângulo de espalhamento [34, 29], como visto no gráfico da Figura 2.10. A equação que descreve a FWHM foi primeiramente descrita por Cagliotti sendo matematicamente representada por [36, 34]:

$$(FWHM) = H^2 = U \tan^2 \theta_K + V \tan \theta_K + W, \quad 12$$

onde U, V e W são parâmetros refináveis.

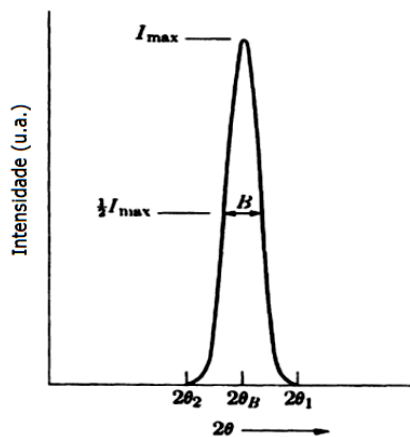


Figura 2.10: Ilustração da intensidade (I) versus ângulo de difração (2θ). Nota-se em B a largura a meia altura (FWHM) da metade da intensidade máxima ($1/2 I_{max}$).

No processo de refinamento, os fatores envolvidos na Equação 3 são ajustados de modo que o erro residual seja minimizado, porém para que se possa validar ou quantificar a

qualidade de um refinamento é preciso verificar os chamados fatores de confiança, as funções R 's. Esses fatores são definidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Tabela dos Fatores de Confiança [35, 36].

Critério de Avaliação	Equação Analítica	
Fator de Estrutura	$R_F = \frac{\sum_i \left (F_K^{obs})^{\frac{1}{2}} - (F_K^{calc})^{\frac{1}{2}} \right }{\sum_i (F_K^{obs})^{\frac{1}{2}}}$	13
Fator de Bragg	$R_B = \frac{\sum_i \left (I_K^{obs}) - (I_K^{calc}) \right }{\sum_i (I_K^{obs})}$	14
Fator de Peso Padrão	$R_{WP} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_i^{obs} - I_i^{calc})^2}{\sum_i w_i (I_i^{obs})^2}} = \sqrt{\frac{S_y}{\sum_i w_i (I_i^{obs})^2}}$	15
Fator Esperado	$R_E = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (I_i^{obs})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$	16

Em que I_K é a intensidade na k -ésima reflexão de Bragg, F_K é o fator de estrutura na k -ésima reflexão, N é o número de pontos experimentais, P é o número de parâmetros refinados, I_i^{obs} é a intensidade observada, I_i^{calc} é a intensidade calculada e w_i é o peso de cada medida.

Visto que o processo de refinamento envolve a minimização do erro residual, o fator de confiança mais significativo a ser considerado deve ser fator de peso padrão, o R_{wp} da Equação 15.

Para a realização do refinamento das amostras deste trabalho foi utilizado o programa DBWSTools⁵ [37], elaborado em linguagem Fortran e exibido em uma plataforma gráfica, cujo objetivo é refinar dados obtidos pelo difratômetro de raios X que possui duas linhas de emissão característica $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.

⁵ Desenvolvido no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará e disponível para download em: www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html.

2.4. Luminescência

Diversas propriedades do LAS vêm sendo estudadas ao longo dos anos, como abordado na Seção 1, porém a propriedade que mais se destaca é a luminescência. Dessa forma, a compreensão sobre esse fenômeno se faz necessária, tendo em vista as possibilidades de aplicações em indústria e como detector de radiação.

De modo geral, a luminescência se caracteriza pela emissão de luz por um material quando submetido a algum tipo de estímulo, como pode ser visto na Figura 2.11. Pode-se distinguir o processo de luminescência em dois grupos: a luminescência produzida pela absorção de luz ou radiação ultravioleta (fotoluminescência); e a luminescência causada pela excitação do material por partículas aceleradas (catodoluminescência) ou por radiação de alta energia (raios X e radiação gama) [38]. A Tabela 2.5 mostra diferentes tipos de estímulos que podem produzir emissão de luz.



Figura 2.11: Exemplo de emissão luminescente por soluções nanométricas de CdSe/ZnS, processo de quimioluminescência [39].

Tabela 2.5: Classificação dos diferentes tipos de luminescência relacionados com a forma primária de energização. Adaptado de [40].

Estímulo	Tipo de luminescência
Luz/Ultravioleta	Fotoluminescência
Energia Ionizante	Radioluminescência
Ações mecânicas	Triboluminescência
Raios Catódicos	Catodoluminescência
Reações químicas	Quimioluminescência
a. Combustão	a. Candoluminescência
b. Em organismos vivos	b. Bioluminescência
Campo elétrico	Eletroluminescência

O processo de luminescência se dá, de maneira geral, a partir da emissão de radiação sob forma de luz por um material após a absorção da energia de uma fonte estimulante, fazendo com que elétrons do estado fundamental sejam excitados e se desloquem para um estado de maior energia, o estado excitado [40]. A luz é emitida, quando o elétron volta ao seu estado de energia fundamental, e tal processo pode ser classificado de acordo com um tempo característico (ou tempo de relaxação), τ , entre a absorção da energia excitante e a emissão de luz [40]. A Figura 2.12 evidencia de modo simples o processo descrito.

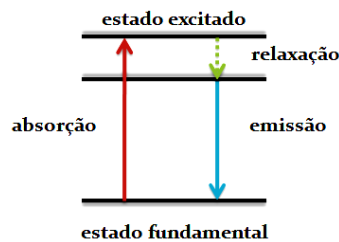


Figura 2.12: Processo luminescente de um material quando recebe um estímulo energético.

O tempo entre a excitação dos elétrons pela absorção e a emissão de luz, ou tempo de relaxação, é proporcional ao tempo em que o elétron se encontra no estado excitado [41]. Se esse tempo for pequeno, até 10^{-8} s após a excitação, a emissão luminescente é chamada de emissão *fluorescente*; já se esse tempo é suficientemente grande após a excitação, a emissão é denominada de *fosforescente* [38]. O tempo de relaxação é explicado pela presença de um nível metaestável, localizado entre o estado fundamental e os de excitação, o qual atua como uma armadilha para o elétron [40]. Na Figura 2.13 pode-se notar a diferença entre os dois tipos de emissão.

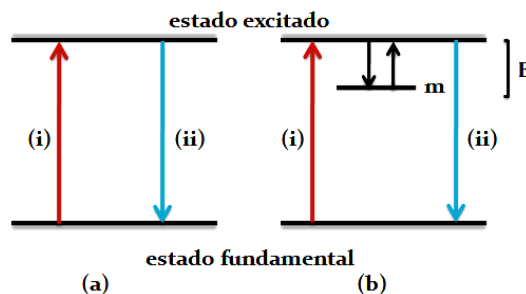


Figura 2.13: Transições de energia envolvidas na produção das emissões de luminescência: (a) fluorescência e (b) fosforescência. Em (i) ocorre o processo de absorção de energia, em (ii) o processo de emissão; E é a energia relacionada à profundidade de uma armadilha do nível metaestável; m é a armadilha do nível metaestável.

Na Figura 2.13 (a), observa-se a fluorescência com uma emissão espontânea relacionada ao retorno do elétron para o estado fundamental; na Figura 2.13 (b) nota-se a inclusão de uma armadilha no estado metaestável onde o elétron se encontra até que receba novamente um estímulo energético (E) que o permita retornar para a banda de condução, ocorrendo a fosforescência. Se esse estímulo energético ou energia de ativação (E) for uma ativação térmica, o processo de luminescência é chamado de termoluminescente e a energia E é obtida através da equação [38]:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad 17$$

onde k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta, s é uma constante chamada de fator de frequência ou fator de escape e τ , o tempo de relaxação.

A energia de ativação para que os elétrons possam “escapar das armadilhas” está associada à temperatura ambiente, em geral, ou pela absorção de um fóton (um estímulo óptico) [38]. A probabilidade (p) que o elétron tem de “escapar” dessas armadilhas é dada por [40]:

$$p = s \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad 18$$

onde T é a temperatura absoluta, s é o fator de frequência ou fator de escape; k é a constante de Boltzman, E a energia de ativação. Como consequência, o período de entre a excitação e a transição de volta para o estado fundamental é retardado pelo tempo que o elétron passa no estado metaestável. Na equação anterior, a probabilidade p é uma função do método de estimulação, o qual pode ser óptico ou térmico e irá assumir uma forma diferente de acordo com o tipo de estimulação [40].

Vale ressaltar que a emissão fosforescente continua por algum tempo após a remoção do estímulo energético, porém se o tempo de relaxação for curto, entre 10^{-1} a 10^{-5} s, é pouco provável que se possa classificar a emissão como fluorescente ou fosforescente [38, 42]. Essa emissão se subdivide em: emissão de curto período (com $\tau < 10^{-4}$ s) e emissão de longo período (com $\tau > 10^{-4}$ s), como ilustra a Figura 2.14.

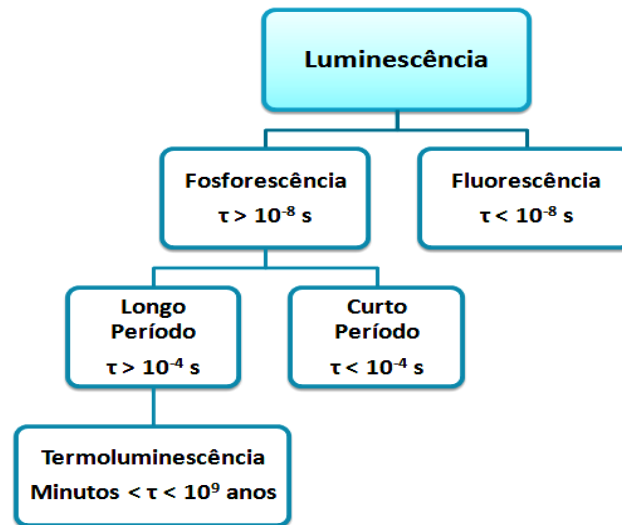


Figura 2.14: Organograma mostrando os tipos de emissão luminescente e que a termoluminescência se enquadra na fosforescência de longo período, apresentando tempo de relaxação alto (de minutos a anos).

Adaptado de [42].

2.5. Termoluminescência (TL)

2.5.1. Considerações gerais

A termoluminescência (TL) é a emissão de luz por um material isolante ou semicondutor, quando estimulado termicamente devido à absorção de energia por irradiação prévia [42] [43]. Isto não deve ser confundido com a incandescência, que é a emissão de luz de forma espontânea a partir de uma substância quando é aquecida a altas temperaturas (acima de 200 °C) sem irradiação prévia.

Os elementos essenciais para a ocorrência da termoluminescência são: o material tem que ser um isolante ou um semicondutor, pois metais, em geral, não exibem propriedades luminescentes; o material deve absorver energia durante o tempo de exposição à radiação; e a emissão de luminescência é desencadeada pelo aquecimento do material. Com isso, o material termoluminescente não emitirá luz novamente quando reaquecido após seu resfriamento, a menos que seja exposto à radiação ionizante mais uma vez [42].

Levando-se em conta que a termoluminescência é um processo de luminescência do tipo fosforescente, ela pode ser explicada através da teoria de bandas de energia. Tal teoria

trabalha, fundamentalmente, com os conceitos de *gap* e bandas de energia, em que as bandas de energia seriam os níveis de energia (totalmente ou parcialmente) ocupados por elétrons (ou buracos) nos materiais; e o *gap*, seria a diferença de energia entre as bandas de valência e de condução, também denominado de banda proibida [44], como pode ser visto na Figura 2.15. O fato de essas bandas estarem totalmente ou parcialmente preenchidas determina se um material será classificado como condutor, semiconductor ou isolante (dielétrico). Em um isolante, o *gap* de energia é muito alto (> 5 eV) o que dificulta que os elétrons (ou buracos) se desloquem para a banda de condução, efeito contrário ao que acontece aos condutores, por exemplo [44, 45].

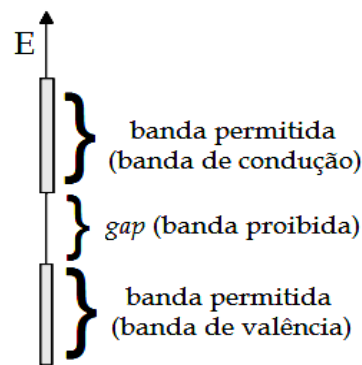


Figura 2.15: Ilustração da distribuição das bandas energéticas em um material.

A ocupação das bandas pode ser dada por [44]:

$$N(E) = Z(E)f(E), \quad 19$$

onde $N(E)$ é a densidade de níveis de energia, $Z(E)$ é a densidade de estados disponíveis e $f(E)$ representa a função de distribuição de Fermi-Dirac, dada por [44]:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1}, \quad 20$$

em que k é a constante de Boltzman, T é a temperatura absoluta, E é energia e E_f é o nível de Fermi. No zero absoluto, os níveis que se encontram abaixo do nível de Fermi estão completamente preenchidos, ao contrário dos que se encontram acima do nível de Fermi. Isso implica a definição das bandas de valência e condução, respectivamente (ver Figura 2.16 e Figura 2.17). Vale ressaltar que os níveis da banda proibida se encontram acima no nível de Fermi [46].

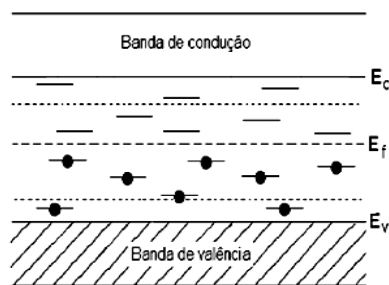


Figura 2.16: Os níveis abaixo da energia de Fermi (E_f) à temperatura de zero absoluto encontram-se ocupados por elétrons, enquanto que os níveis acima se encontram vazios. E_c é a energia da banda de condução e E_v a energia da banda de valência. Adaptado de [42].

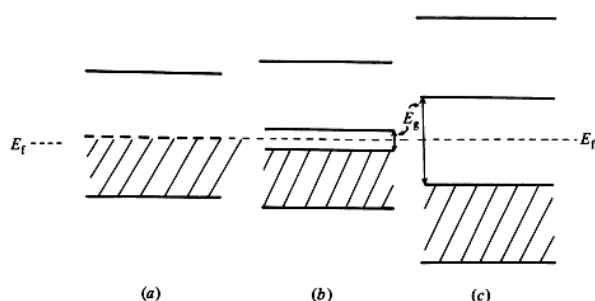


Figura 2.17: Ilustração de materiais (a) condutores, (b) semi-condutores e (c) isolantes. E_g é a energia do gap ou a energia entre as bandas de valência e condução; já E_f é a energia associada ao nível de Fermi. [42].

Através de um estímulo eletromagnético, por exemplo, os elétrons (ou buracos) podem “saltar” da banda de valência para a banda de condução; o mesmo ocorre com um estímulo térmico, que ao trocar energia térmica com um material, pode-se fazer com que os elétrons (ou buracos) deste atinjam um estado excitado, passando para a banda de condução. O processo de termoluminescência trata exatamente dessa possibilidade de fazer com que elétrons (ou buracos) de um material passem de um nível de energia a outro devido a um estímulo externo (incidência de radiação eletromagnética, por exemplo).

Os primeiros estudos sobre o tema foram feitos em meados do século XVII por Robert Boyle, sendo que no século XVIII outras observações se seguiram, a maioria delas relacionadas à emissão de luz por cristais ao serem aquecidos [47]. No entanto, somente a partir do século XIX deu-se início aos primeiros estudos sistematizados sobre tema [42], geralmente com emissões estimuladas com temperaturas na faixa dos 100 a 180 °C, sendo difícil estipular, no entanto, quando o termo “termoluminescência” passou a ser utilizado [42].

Em 1930, Urbach identificou [42] que a temperatura na qual o pico de termoluminescência ocorre está relacionada à profundidade da armadilha (ver Figura 2.18) e, a partir de então, deu-se um desenvolvimento teórico formal sobre o processo de termoluminescência. A ideia principal relacionada a tal formulação teórica está relacionada à observação de que a intensidade da emissão luminescente é proporcional à razão na qual os elétrons (ou buracos) escapam das armadilhas.

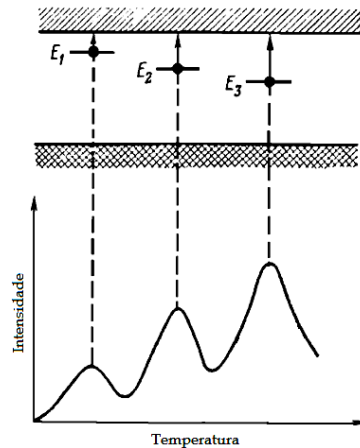


Figura 2.18: Exemplo de uma curva de emissão termoluminescente em que os picos estão associados a energias ou profundidades de armadilhas da banda proibida. Adaptado de [42].

Estudos sobre a termoluminescência aumentaram significativamente do início do século XX até os dias atuais, especialmente pelo melhor entendimento dos processos que envolvem a interação da radiação eletromagnética (especialmente em frequências mais altas) com a matéria. É em cima das observações já feitas que será apresentada, nas próximas seções, de forma breve, a base teórica relacionada ao fenômeno de termoluminescência.

2.5.2. Mecanismo da TL

Como já dito, a termoluminescência é a emissão de luz de um material previamente irradiado quando estimulado termicamente. Ao ser irradiado, os elétrons (ou buracos) do material, que se encontram na banda de valência, absorvem essa energia do estímulo e “saltam” para a banda de condução, ver Figura 2.19. Isso gera na banda de valência um buraco, para o caso do elétron excitado, sendo que ambos podem percorrer as bandas em que se encontram livremente até se recombinarem, ou serem capturados por armadilhas [42]. As armadilhas são níveis na banda proibida e decorrem da presença de impurezas ou defeitos no material.

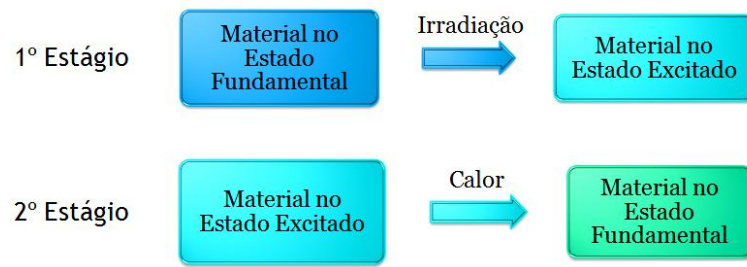


Figura 2.19: Simplificação do processo termoluminescente.

No caso do elétron (ou buraco) ficar preso em uma armadilha, ele poderá se recombinar com seu par elétron-buraco através do recebimento de energia pelo aquecimento. Após ser liberado, o elétron passa a se locomover livremente podendo se recombinar com um buraco (ou elétron) ou, ainda, ser recapturado por outra armadilha da banda proibida. A Figura 2.20 ilustra de maneira simplificada o processo descrito.

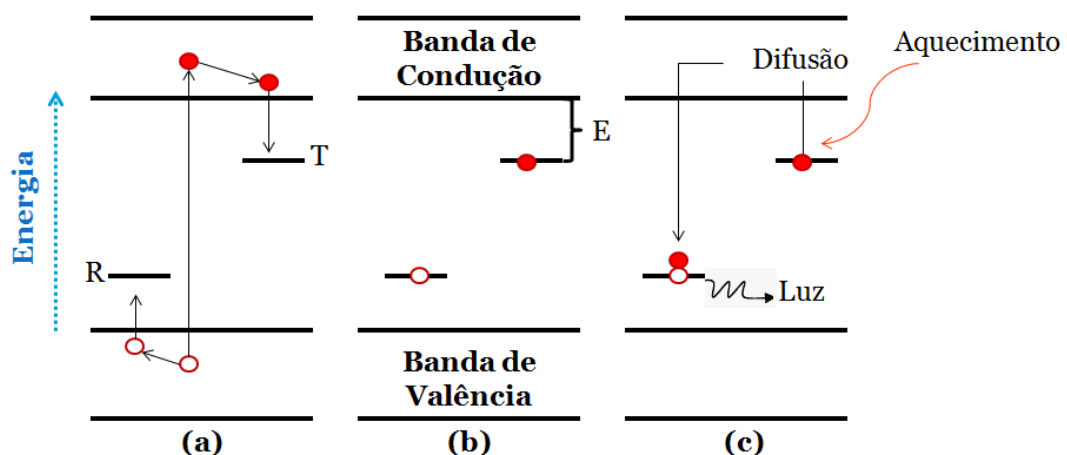


Figura 2.20: Modelo simplificado do fenômeno termoluminescente. Observa-se em (a) o processo de excitação do elétron quando é irradiado. Tanto o elétron (círculos preenchidos em vermelho) quanto o buraco (círculos vazios) difundem-se pelas bandas até serem aprisionados nas armadilhas T ou R, respectivamente. Em (b) ilustra o período em que os elétrons e buracos ficam presos até receber o estímulo térmico. Em (c) o instante em que os elétrons recebem a energia do estímulo térmico e se difundem até a banda de condução e poderá ocorrer a recombinação com o buraco preso na armadilha R, emitindo luz.

2.5.3. Modelos TL

A recaptura dos elétrons nos centros luminescentes é o principal requisito para a ocorrência do fenômeno termoluminescente. Do ponto de vista matemático, sabendo-se que a probabilidade de captura e liberação é proporcional ao fator de escape, a variação do número de buracos aprisionados (m) em relação ao tempo é proporcional ao produto entre (m) e o

número de elétrons livres na banda de condução (n_c). Sendo n o número de elétrons capturados, a variação de n com o tempo é dada por [40, 42]:

$$-\frac{dn}{dt} = np - n_c(N - n)A_n, \quad 21$$

onde p é dada pela Equação 21, N é o número de armadilhas e A_n é a probabilidade de o elétron ser recapturado, sendo descrita em termos da energia do mesmo. Para que se possa encontrar a intensidade (I) de luz produzida no processo TL algumas considerações devem ser feitas. Em primeiro lugar, deve-se definir a probabilidade de recombinação como A_m . Sendo assim [40, 42]:

$$I = -\frac{dm}{dt} = mA_m n_c. \quad 22$$

A neutralidade das cargas é dada por m , e nada mais é do que a soma entre o número de elétrons capturados (n) e o número de elétrons livres na banda de condução (n_c) [40, 42]:

$$m = n + n_c. \quad 23$$

De acordo com a Equação 23, a variação temporal do número de buracos aprisionados é dada por [40, 42]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dn}{dt} + \frac{dn_c}{dt}. \quad 24$$

Substituindo as Equações 21 e 22 na Equação 24, tem-se [40, 42]:

$$\frac{dn_c}{dt} = s n e^{(-E/kT)} - n_c[(N - n)A_n + mA_m]. \quad 25$$

Esse modelo foi proposto por Adirovich, através de um conjunto de equações diferenciais que descrevem o caminho dos elétrons entre as armadilhas e os centros de recombinações no processo de emissão de luz em um cristal [42]. O estímulo térmico faz com que exista um tráfego de portadores de carga entre os centros de captura e a banda de condução. Tráfego esse descrito pelas Equações 21, 22, e 25, que são equações diferenciais acopladas, de difícil solução analítica. A princípio, dois caminhos podem ser seguidos para tentar extrair informações mais detalhadas de tais equações: solução numérica ou obtenção de soluções analíticas aproximadas. O segundo caminho será seguido nesta seção e tomará como base as aproximações feitas por Adirovich [48].

Uma importante suposição que pode ser feita é a suposição de *quase- equilíbrio (QE)*, a qual considera que os elétrons livres na banda de condução se locomovem com movimento quase estacionário e que os elétrons e buracos são produzidos em pares durante a irradiação [42]. Sendo assim, para a neutralidade das cargas tem-se [40, 42]:

$$n_c + n = m. \quad 26$$

Admitindo-se que:

$$n_c \approx 0 \text{ e } n \approx m \rightarrow \frac{dn_c}{dt} \approx 0 \quad 27$$

$$n_c = \frac{sn e^{(-E/kT)}}{(N - n)A_n + mA_m} \quad 28$$

$$I(t) = -\frac{dm}{dt} \approx -\frac{dn}{dt} = \frac{mA_m n s e^{(-E/kT)}}{(N - n)A_n + mA_m}. \quad 29$$

A Equação 29 dá a intensidade da luz produzida no processo que envolve a captura dos portadores de carga como função da temperatura e do número de elétrons capturados, n_c . Percebe-se, da Equação 29, que a temperatura na qual ocorre o pico de intensidade termoluminescente está relacionada ao número de armadilhas e ao número de elétrons aprisionados. Em contrapartida, quanto maior a probabilidade de o elétron ser capturado menor a intensidade do processo TL, a menos que a temperatura seja muito maior que E .

Há outras aproximações que podem ser consideradas, dando origem a novas características para o modelo em questão e simplificando as contas sem, no entanto, perder o foco no caráter quantitativo da abordagem aqui apresentada. Basicamente, suas aproximações podem ser feitas para tratar as Equações 28 e 29: i) o número de portadores de carga na banda de condução é sempre muito maior que o número de elétrons aprisionados, ou seja, $n_c \ll n$; ii) a variação temporal do número de elétrons na banda de condução é muito menor que a variação temporal do número de elétrons capturados, isto é, $\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}$. A partir dessas condições, tem-se que [40, 42]:

$$mA_m \gg A_n(N - n), \quad 30$$

e, dessa forma, a intensidade é dada por:

$$I = -\frac{dn}{dt} = sn \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad 31$$

Observe que a taxa de esvaziamento varia com a primeira potência do número de elétrons aprisionados. Se for feita a integração da Equação 31 no intervalo de temperatura de T_0 a um valor T , podemos obter a equação da cinética de primeira ordem:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = sn_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[-s \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt\right]. \quad 32$$

em que n_0 é o valor inicial de n em T_0 . Como a temperatura usual é aumentada de forma linear em função do tempo, ou seja, $T = T_0 + \beta t$, em que β é a taxa de aquecimento constante e pode ser dada por $\beta = dT/dt$. Substituindo a integração em dt do argumento da segunda exponencial da Equação 32 por dT , tem-se [40, 42]:

$$I(T) = -\frac{dn}{dt} = sn_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right]. \quad 33$$

A Equação 33 nada mais é do que a expressão de Randall e Wilkins [42] para a cinética de primeira ordem. Ela mostra a intensidade TL em função da temperatura absoluta de aquecimento que o material é submetido. A curva representando a variação de $I(T)$ em função de T é representada na Figura 2.21.

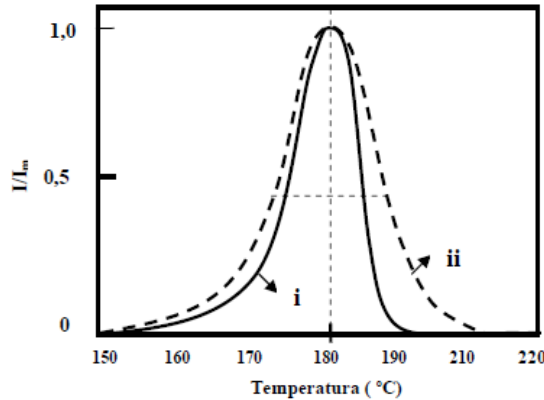


Figura 2.21: Curva de emissão TL calculadas a partir do modelo de: i) Randall-Wilkins para cinética de primeira ordem, e ii) Garlick e Gibson para cinética de segunda ordem [49].

No entanto, se for assumido que o principal processo que ocorre é a recaptura dos portadores de carga, caso contrário ao da Equação 30, tem-se [40, 42]:

$$mA_m \ll A_n(N - n). \quad 34$$

Assumindo-se que o número de portadores de carga aprisionados é muito menor que a concentração de centros de captura $n \ll N$, e usando duas hipóteses em que $n \cong m$ e, consequentemente $\frac{dn_c}{dt} \cong \frac{dm}{dt}$, obtém-se:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \left(\frac{sA_m}{NA_n}\right)n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad 35$$

No caso em que as probabilidades de recombinação e recaptura são iguais, $A_n = A_m$, a Equação 35 torna-se:

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{s}{N}n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad 36$$

Quando a taxa de aquecimento for linear, de forma que $\beta = dT/dt$, a dependência entre I e a variação de n é:

$$I = -\beta \frac{dn}{dt}. \quad 37$$

Substituindo-se a Equação 37 na Equação 36, tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{I}{\beta} = -\frac{s}{\beta N}n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right). \quad 38$$

Resolvendo-se a Equação 37 em termos de n e T , a intensidade do pico TL para uma dada temperatura T é [40, 42]:

$$I(T) = -\frac{s}{N}n_0^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + n_0 \int_{T_0}^T \frac{s}{\beta N} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right]^{-2}. \quad 39$$

A Equação 38 é a expressão de Garlick e Gibson [42] para a cinética de segunda ordem e mostra que, em ambos os casos, cinéticas de primeira e segunda ordens, a intensidade dos picos TL é governada pelo termo $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$, o que mostra que a mesma está intimamente relacionada à probabilidade que um elétron (em geral, um portador de carga) tem de escapar da armadilha. Por estar relacionada ao aumento na probabilidade de recaptura, em relação ao caso de primeira ordem, espera-se que a curva de segunda ordem mostre uma maior intensidade TL ao longo da segunda metade do pico. Isto é facilmente observado na curva da Figura 2.21. Devido ao decaimento linear em termos de $\exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$, pode-se ver que a curva que representa a Equação 33, cinética de primeira ordem, é assimétrica, ao contrário do que ocorre com a curva que representa a cinética de segunda ordem, Equação 38.

As Equações 33 e 38 podem ser generalizadas para uma cinética de ordem qualquer, considerando-se que a curva $I(T)$ pode ser escrita em termos de n^b , onde b é um número inteiro qualquer:

$$I = n^b \frac{s}{N} n^2 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad 40$$

de forma que, seguindo um caminho análogo ao percorrido para se obter as curvas de cinética de primeira e segunda ordens, tem-se [40, 42]:

$$I(T) = -s''n_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[1 + \frac{b-1}{\beta} s'' \int_{T_0}^T \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}}, \quad 41$$

em que $s'' = s'n_0^{(b-1)}$. Este caso, cinética de ordem geral, é utilizado quando as desigualdades representadas nas expressões das Equações 30 e 34 não são satisfeitas. A simetria ou não da curva que representa o pico TL dependerá da ordem a ser utilizada na expressão. A Equação 40 representa de forma mais realista a variação da intensidade dos picos TL em função da temperatura.

3. Métodos de Síntese

3.1. Método Sol-gel Convencional

O processo sol-gel é conhecido há mais de um século, sendo utilizado em escala industrial desde a década de 1930, inicialmente, para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros [50]. Atualmente é utilizado em aplicações diversas, especialmente pela diminuição, proporcionada por esse método, nos custos de produção de materiais. Em geral, como as soluções obtidas por meio desta técnica alcançam uma boa homogeneidade, as temperaturas para formação dos sóis e géis são mais baixas quando comparadas a outros métodos (tal como a síntese de estado sólido). Diversos trabalhos acadêmicos relacionados ao tema vêm sendo produzidos, o que mostra que tal processo também desperta interesse por parte de grupos de pesquisa em ciência pura e aplicada [51].

A junção dos termos sol, utilizado para definir uma dispersão estável de partículas coloidais em um fluido, com o termo gel, sistema formado pela rígida estrutura de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas, é utilizada para definir a rota sol-gel, que nada mais é do que uma rota de síntese de materiais nos quais ocorre uma transição de um sistema tipo sol para um sistema tipo gel coloidal ou polimérico. Tais géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias, enquanto os géis poliméricos são, em geral, preparados a partir de reações de polimerização. Na Figura 3.1 há um esquema ilustrativo relacionado ao processo de gelatinização que ocorre em sistemas coloidais e poliméricos. [51, 36, 52]

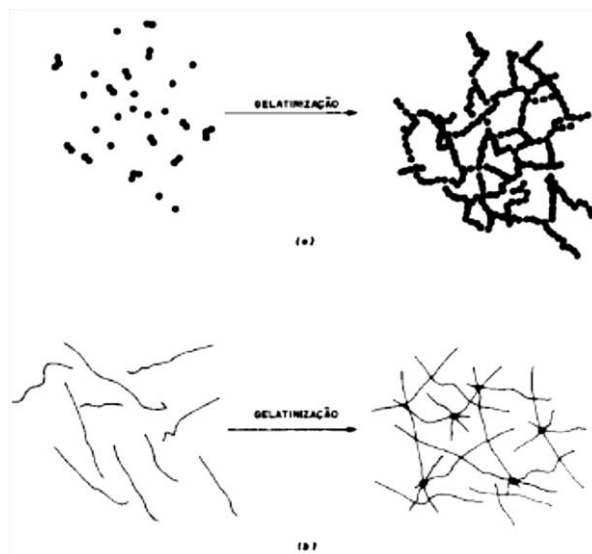
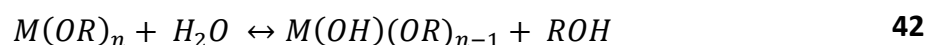


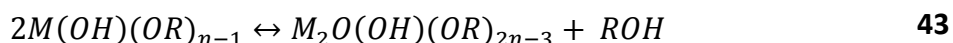
Figura 3.1: Esquema da conversão do sol para o gel pelo processo de gelatinização. [51]

O processo de polimerização sol-gel pode ser dividido em duas etapas básicas: i) hidrólise do precursor e ii) reações de condensação (polimerização de precursores). Uma reação comum de transição do estado sol para o gel é a que utiliza organometálico hidrolizável (ou metal alcóxido), $M(OR)_n$ em que OR é o grupo alcóxido; o qual sofre hidrólise ao entrar em contato com água provocando reações de condensação com estruturas complexas, formando polímeros [51]. Nas equações 1,2 3 estão dispostas as reações principais de hidrólise e condensação.

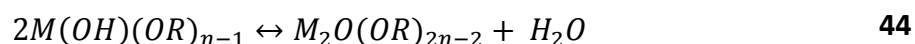
Hidrólise [51]:



Condensação com eliminação de álcool [53]:



Condensação com eliminação de água [53]:



A hidrólise do precursor leva à formação de ligações $M(OH)$, onde M é o precursor metálico, e é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa. Na condensação o precursor metálico realiza ligações com a hidroxila liberando um hidrogênio

para formação de álcool, Equação 43 e, em seguida, se liga a outro metal alcóxido através das pontes de hidrogênio liberando hidrogênio e formando água, Equação 44. As pontes e o número de ligações do metal alcóxido dependem do metal e do grupo alcóxido.

A preparação de materiais com estruturas distintas a um custo consideravelmente reduzido, bem como o controle da transformação sol-gel são alguns dos principais atrativos para utilização dessa rota. Tal técnica permite, inclusive, a projeção de novos materiais com propriedades e características únicas. Outra vantagem é a obtenção de solução com alta pureza e, devido à utilização de reagentes líquidos de baixa viscosidade, a solução torna-se homogênea em um intervalo de tempo mais curto. [51, 54]

O método também apresenta algumas desvantagens, principalmente quando utiliza alcóxidos. A solubilidade é limitada, aliada ao alto custo dos reagentes, além da grande redução do volume devido aos processos de gelatinização e secagem, períodos elevados de reação e riscos à saúde por causa da toxicidade das soluções [36, 53], acabam dificultando a aplicação de tal método em larga escala. Além disso, há uma dificuldade em controlar a hidrólise e polimerização de alcóxidos de metais diferentes, devido às diferenças em suas taxas de hidrólise [54]. Diferentes velocidades de hidrólise de alcóxidos individuais podem resultar em falta de homogeneidade química que conduz a uma elevada temperatura cristalina ou à formação de fases cristalinas indesejáveis [54].

Na tentativa de facilitar o processo de síntese, bem como de reduzir a temperatura de formação de materiais, o método sol-gel sofreu alterações que resultaram em métodos como o Pechini e o sol-gel proteico, utilizados neste trabalho.

3.2. Método Pechini

O método dos precursores poliméricos, mais conhecido como método Pechini, foi patenteado em 1967 por Maggio P. Pechini e, inicialmente, foi elaborado visando a produção de capacitores [55]. O objetivo inicial da invenção desse método foi produzir filmes finos de materiais dielétricos com alta pureza, mais precisamente, produção de materiais dielétricos de constituição precisamente controlada para posterior fabricação de capacitores. A redução nos

custos da produção de revestimentos para formação de capacitores foi um dos principais objetivos da invenção de tal método. [55]

Na época, o método convencional para produção de revestimentos (por exemplo, pós de perovskitas) para aplicação em capacitores era a reação de estado sólido. Tal método exige um tempo de calcinação prolongado, em altas temperaturas, sendo que esta calcinação prolongada promove o crescimento de cristalitos, o que é indesejável no processo de fabricação de pós-cerâmicos [55].

O processo baseia-se na formação de um quelato através da dissolução de um cátion metálico em uma solução aquosa de ácido cítrico, seguido da adição de um poliálcool (etilenoglicol) que promove a poliesterificação com auxílio de aquecimento [56]. Entre o ácido cítrico e o etilenoglicol forma-se uma resina polimérica que é utilizada para distribuição atômica dos cátions metálicos pela estrutura do polímero, o qual interage quimicamente com os metais, impedindo sua separação [57, 36]. Com o aumento de temperatura, a solução tende a se tornar mais viscosa e a dissociação da cadeia orgânica ocorre. Ao final do processo se tem um polímero viscoso minimizando a segregação dos cátions durante a decomposição, assim os cátions são distribuídos uniformemente ao longo deste polímero [56]. A formação da fase cristalina do material é promovida com o aumento de temperatura a partir de 500 °C, sob atmosfera de ambiente. Um esquema de tal descrição é mostrado na Figura 3.2 [57, 36, 55].

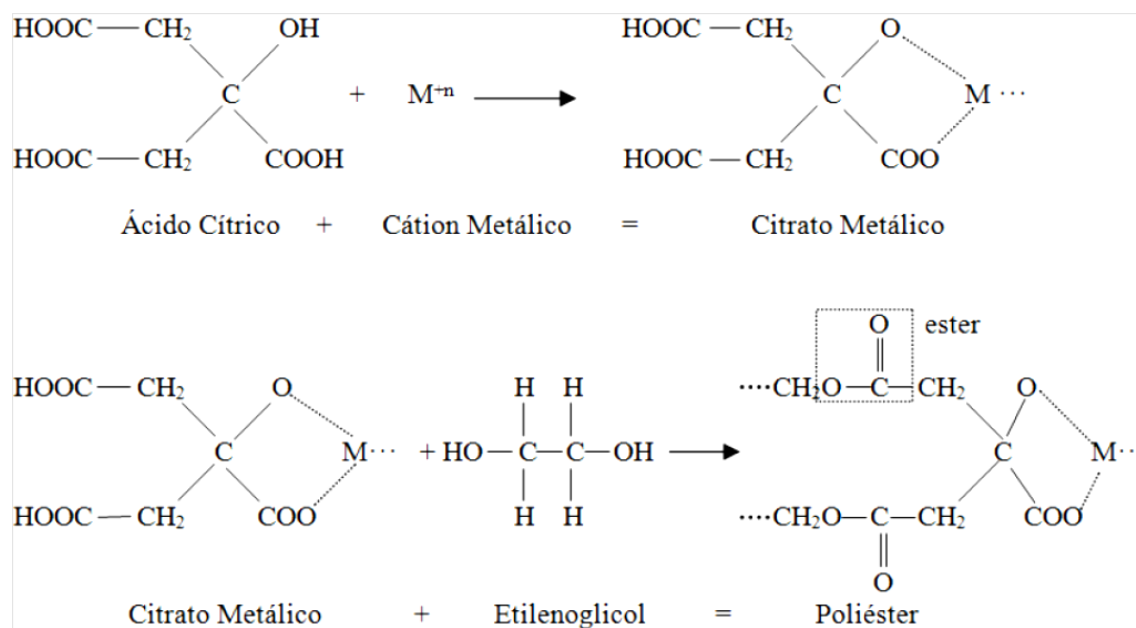


Figura 3.2: Representação esquemática das reações envolvidas na síntese pelo método Pechini [58]

As vantagens da utilização de tal método são: controle preciso da constituição, formação e estequiometria do material; formação de materiais com alta pureza e boa homogeneidade; possível redução na temperatura de calcinação em relação a outros métodos (por exemplo, reação de estado sólido); não há necessidade de utilização de um aparato experimental de alta complexidade bem como de técnicas de produção trabalhosas, sendo um método simples e feito com reagentes comuns [55, 57, 36, 59]

3.3. Sol-gel Proteico

O processo sol-gel proteico vem sendo utilizado na produção de filmes e pós-cerâmicos na Universidade Federal de Sergipe desde 1998 (Macedo, 1998, Macedo; Sasaki, 2002). Esse é um método modificado do sol-gel convencional em que se usa um precursor proteico como alternativa aos alcóxidos do método sol-gel convencional. Inicialmente usou-se a água de coco (Macedo, 1998) e a partir dessa ideia, passou-se a utilizar a gelatina comestível devido a suas concentrações bastante significativas de proteína (Meneses, 2007).

Atualmente a gelatina é um produto com uma ampla gama de utilizações, como por exemplo: cabeças de fósforo contêm gelatina, há papel fotográfico revestido de gelatina que exibe imagens superiores em relação aos papeis fotográficos tradicionais. A gelatina também é utilizada de maneira eficaz na limpeza e recuperação de edifícios contaminados com amianto⁶ e na recuperação de documentos históricos. Porém, apesar destas numerosas aplicações, nem todas as propriedades da gelatina têm sido exaustivamente estudadas [60].

O componente essencial da gelatina é a proteína, com teor entre 85 e 92%, e o restante são sais e minerais. Ela é produzida através da hidrólise parcial do colágeno, uma proteína frequente em animais e seres humanos, e composta por uma família de outras proteínas dispostas em fibras lineares. Atualmente, cerca de 27 tipos diferentes de colágeno têm sido identificados, sendo divididos em: tipo I, que ocorre largamente em tecido conjuntivo, tais como a pele, ossos e tendões; do tipo II, que ocorre praticamente de forma exclusiva em tecidos de cartilagem; tipo III é fortemente dependente da idade, podendo conter até 50% em

⁶ O aminato é uma fibra mineral natural sedosa que tem sido largamente utilizado na indústria, por suas propriedades físico-químicas, abundância e baixo custo. No entanto, desde 1970 ele é considerado como sendo uma substância cancerígena pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Fonte: <http://oglobo.globo.com/rio20/na-rocha-rastro-de-polemica-4947066>. Acessado em 06 de fevereiro de 2012.

pele muito jovem, mas, no decorrer do tempo é reduzido para 5 a 10%; outros tipos aparecem em quantidades muito baixas e em órgãos específicos [60].

O colágeno do tipo I apresenta estrutura primária, tem origem animal e é utilizado na fabricação de gelatina. É constituído por cerca de 1014 aminoácidos que são ligados em forma de cadeia, com um peso molecular de aproximadamente 100.000 g/mol. São compostos por três cadeias que formam um helicoide triplo, Figura 3.2 e Figura 3.3, das quais cerca de 33% corresponde a glicina, cerca de 22% a prolina e hidroxiprolina (Figura 3.5) e os restantes 45% são distribuídos por 17 aminoácidos diferentes [60, 36].

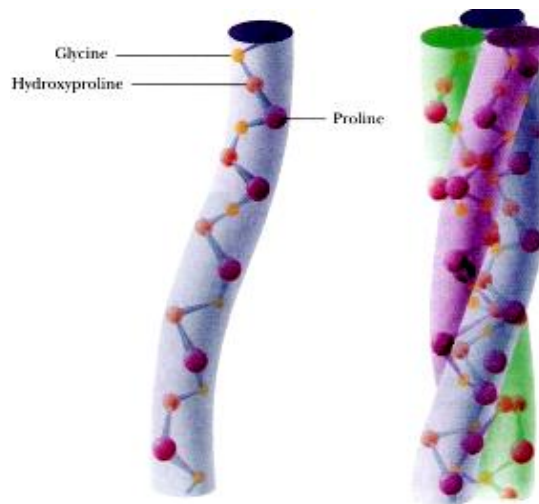


Figura 3.3: Estrutura polipeptídica do colágeno. Nota-se a glicina (amarelo), a prolina (roxo) e a hidroxiprolina (vermelho) [61].

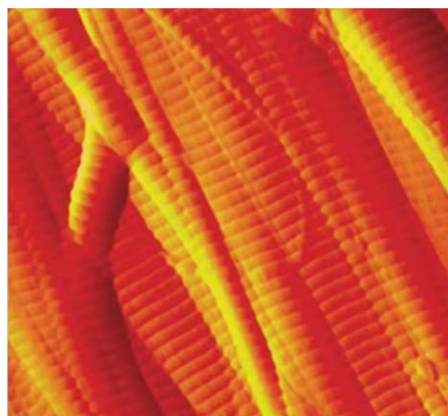


Figura 3.4: Estrutura do colágeno composto no tendão da cauda de um rato. Nota-se que é composto por fibras lineares devido à superposição de várias cadeias helicoides triplas [60].

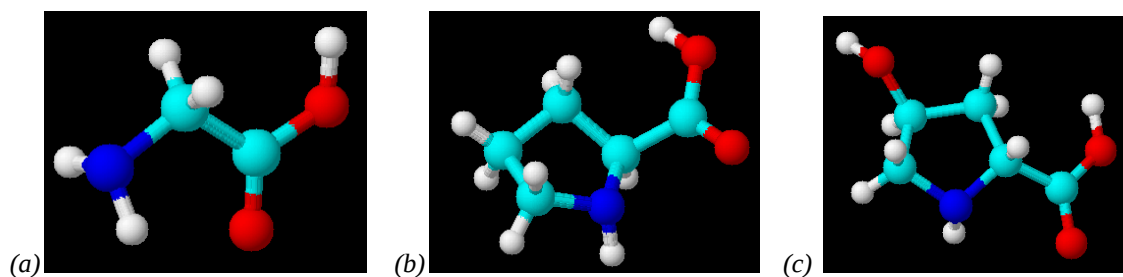


Figura 3.5: Estrutura molecular dos principais aminoácidos contidos no colágeno: (a) glicina, (b) prolina e (c) hidroxiprolina. Notam-se átomos de carbono (azul-claro), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelha) e hidrogênio (branca) [61].

A conversão do colágeno em gelatina se dá através de processos de hidrólise parcial das ligações peptídicas da estrutura original com ligações cruzadas. A viscosidade da gelatina está relacionada com a percentagem de componentes de elevado peso molecular. A distribuição desse peso é que determina o tipo e a intensidade do processo de hidrólise utilizado, gerando gelatinas do tipo A, proveniente de processos ácidos, e tem como principal matéria-prima peles suínas; ou do tipo B, proveniente de processos alcalinos, e tem como principal matéria-prima ossos ou raspas bovinas, ver Figura 3.6 [60].

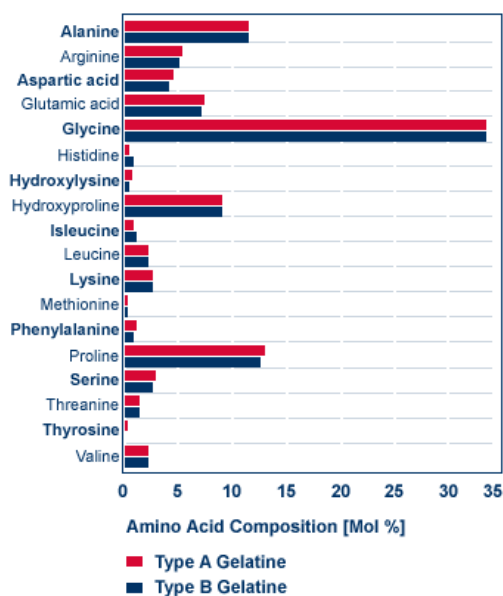


Figura 3.6: Concentração de aminoácidos presentes na gelatina dos tipos A e B [36].

Na presença de água, a gelatina forma soluções coloidais e é, tecnologicamente, considerada como sendo um hidrocolóide, esses são bastante utilizados na indústria alimentar, não tanto pelo seu valor nutritivo, mas pela sua multifuncionalidade. Tal comportamento se

deve principalmente pela sequência de aminoácidos das suas moléculas, à estrutura resultante espacial, à distribuição de massa molecular, bem como às condições tais como pH, força iônica e da reação com outros componentes [60].

As propriedades funcionais da gelatina podem ser divididas em dois grupos: um associado com a gelificação, por exemplo, a resistência do gel, o tempo de gelificação, a configuração e temperatura de fusão e a viscosidade; e outro se refere ao comportamento da superfície da gelatina, por exemplo, a formação e estabilização de espumas e emulsões, as suas propriedades adesivas [60].

4. Estado da Arte

Amostras de espodumênio têm sido analisadas quanto à composição química, mostrando poucas variações naquelas originadas em diferentes localidades⁷ [18] e a presença de metais de transição. Elaborando um estudo parecido, Svec e Anderson [62] identificaram uma porcentagem de 8,2% de ^6Li e 91,8% de ^7Li , podendo favorecer a aplicação do espodumênio para dosimetria de nêutrons térmicos devido a seção de choque de captura muito grande pelo isótopo ^6Li .

Entre outros estudos, destacam-se os que se referem às propriedades termoluminescentes do espodumênio do tipo β feitos por Brovetto *et al.* [63] e Salis [64]. O primeiro produziu amostras de β -espodumênio pelo método sol-gel e identificou picos TL em torno de 277 °C com duas bandas de emissão em 480 e 700 nm. Já o segundo, analisou amostras naturais: uma incolor, na qual identificou picos de TL em 327 °C com apenas uma banda de emissão em 600 nm; e outra esverdeada, possivelmente pela presença de Cr, na qual encontrou picos TL em 187 e 307 °C com bandas de emissão em torno de 615 nm.

Estudando amostras de LAS natural na cor lilás, Souza [16] encontrou picos de TL em torno de 145, 215, 350, 370 e 460 °C, sendo o segundo o mais proeminente. Oliveira [17] estudando o mesmo tipo de amostra encontrou picos de TL em 145, 215, 345 e 460 °C, com bandas de emissão em torno de 410 e 600 nm, além de verificar que o LAS é sensível à radiação X, emitindo um espectro de emissão de radioluminescência (RL) entre 300 e 800 nm, sendo o máximo em 600 nm. Esse resultado mostra que a banda de emissão máxima da TL e da RL são as mesmas, em 600 nm, indicando que os centros de recombinação responsáveis pela luminescência devem ser os mesmos para os dois casos.

Amostras sintéticas de β -espodumênio já foram produzidas por diversos autores pelo método sol-gel, dentre os quais Brovetto *et al.* [63], Gutierrez *et al.* [65] e Xia *et al.* [54]. Gutierrez [65] produziu vitrocerâmicas do tipo β -espodumênio e algumas foram dopadas com óxido de cério (CeO_2), com percentagens de 1 e 10%, pelo método sol-gel aquoso. Neste método a água é usada como solvente em substituição dos alcóxidos comumente usados. Eles encontraram picos termoluminescentes nos três tipos de amostras: na LAS sem dopantes,

⁷ Ver Tabela 57, página 153 de [18]

picos em torno de 200 °C; na LAS com 1% de CeO₂, picos não muito bem definidos, em torno de 200 a 300 °C; e na LAS com 10% de CeO₂, picos em torno de 200 °C e 350 °C, para diferentes taxas de dose gama

Roy *et al.* [66] obtiveram amostras de α -espodumênio através da mistura de Li₂CO₃, Al₂O₃ e H₂SiO₃ sob aquecimento em 450 °C e uma pressão de 80 MPa. Barrer e White [67] também obtiveram amostras de α -espodumênio através da mistura dos géis de Li₂O, Al₂O₃ e SiO₂, sob aquecimento de 360 °C.

Já Souza *et al.* [13] obtiveram amostras de policristais sintéticos de β -espodumênio puro e dopados com Fe²⁺ e Mn²⁺ pelo método de desvitrificação e observaram duas bandas de emissão em 400 e 600 nm, com pico de TL intenso em 180 °C. O método de desvitrificação consiste em um processo com resfriamento bastante lento para se obter um policristal, já que o resfriamento rápido de uma mistura estequiométrica de óxidos e sílica fundidos pode produzir um vidro. Utilizando-se desse mesmo método, Ferraz *et al.* [14] produziram policristais sintéticos de β -espodumênio puro e dopados com os íons Ce³⁺ ou Mn²⁺. Eles obtiveram curvas de emissão TL em 180 e 280 °C, das quais as mais intensas foram das amostras dopadas com Ce³⁺.

Também pelo método da desvitrificação, d'Amorim [68] produziu policristais sintéticos de β -espodumênio puros e dopados com Mn²⁺, Eu³⁺ e B³⁺ e pastilhas de α e β -espodumênio aglutinadas com Teflon. Na análise dos policristais, verificou-se que as amostras dopadas com Mn foram as que obtiveram os melhores resultados, com o pico de TL mais intenso em torno de 180 °C, possibilitando seu uso em dosimetria. Análises feitas com pastilhas de espodumênio+Teflon por d'Amorim *et al.* [69], mostraram que o Teflon, além de atuar como aglutinador do policristal de LAS fornecendo uma maior resistência mecânica, pode contribuir no sinal termoluminescente emitido pelas pastilhas [15].

O LAS também pode ser obtido na forma vítrea, como mostra o trabalho de Zheng *et al.* [70]. Nesse trabalho, eles obtiveram vidros de β -espodumênio puros e dopados, utilizando os seguintes reagentes (em %): 3.9Li₂O, 21.8Al₂O₃, 65.6 SiO₂, 0.5ZnO, 1.5MgO, 2TiO₂, 2.3ZrO₂, 0.6Na₂O, 0.3K₂O, 1B₂O₃ e 1.1Sb₂O₃. Os vidros foram obtidos através da fusão em forno entre 1600 e 1630 °C por 4 horas, moldados num molde pré-aquecido, recozidas a 550 °C por 1 hora, para eliminar tensões internas, seguido de diferentes tratamentos térmicos.

Vários modelos teóricos também foram desenvolvidos com o objetivo de se estudar as propriedades físico-químicas do espodumênio. Lima *et al.* [71] analisaram a estrutura

eletrônica de α -espodumênio e verificaram a existência de duas bandas largas separadas na região de valência, encontrando um gap indireto de 5,5 eV. Já Lima *et al.* [72] identificaram que os responsáveis pela maior absorção de luz incidente são as transições do O's-2p para Si-3p, e que a radiação incidente com 48 nm de comprimento de onda provoca oscilações de plasmon.

Muitos dos trabalhos aqui apresentados mostram que o LAS tem sido considerado um bom material para aplicações em dosimetria devido a sua alta sensibilidade e reprodutibilidade em respostas termoluminescentes, além de conter em sua estrutura o Li, o que pode ser usado na dosimetria de nêutrons, ainda carente de detectores eficientes. Porém a rota de síntese tradicional baseada na fusão de óxidos é inadequada para a produção devido ao surgimento de problemas para alcançar a homogeneidade de composição desejada no produto final [65] e da utilização de temperaturas elevadas [21, 68].

O processo sol-gel convencional aparece como uma alternativa na produção de diversos materiais, como por exemplo, cristais, vidros, pós-cerâmicos, filmes finos. O método é eficaz, pois em geral, utiliza temperaturas de processamento inferiores quando comparadas com aquelas usadas em métodos tradicionais [65], facilita o controle estequiométrico da porosidade, da estrutura cristalina ou mesmo do tamanho das partículas, gerando assim, cristais de alta pureza e homogeneidade [36]. Entretanto, esse método é de alto custo devido aos reagentes empregados, e sua preparação é limitada pela solubilidade dos alcoóis, o que inviabiliza o processo em larga escala, além de gerar riscos à saúde pelo fato das soluções possuírem elevado grau de toxicidade durante a calcinação [73]. Assim, uma rota de síntese alternativa é necessária para melhoria da homogeneidade do material e redução no custo do processo e da temperatura de formação. Para isso, é proposto no presente trabalho a produção de LAS pelas rotas de sol-gel proteico, com gelatina comestível, e o método Pechini.

O processo sol-gel proteico, proposto por Macedo [74], é uma rota modificada do processo convencional, em que um precursor proteico é usado em substituição ao alcóxidos. A água de coco foi o primeiro precursor proteico utilizado [74, 75], e a partir dessa ideia foi usada a gelatina comestível devido a suas concentrações bastante significativas de proteína [76]. Já o método Pechini, também conhecido como Método dos Precursores Poliméricos idealizado por Pechini [55], é baseado na formação de uma cadeia polimérica através de reações de quelatação e poliesterificação, que contém íons metálicos distribuídos de maneira uniforme [59].

5. Materiais e Métodos

No presente capítulo é feita a descrição dos materiais utilizados, métodos de preparação e procedimentos de medição, como: medidas de análise térmica (TGA/DTG/DTA) e difração de raios X (DRX), a fim de realizar a caracterização estrutural e determinar as melhores condições de síntese; medidas de microscopia eletrônica de varredura para o estudo morfológico; além de medidas para o estudo das propriedades ópticas através da termoluminescência (TL).

A produção das amostras e todas as medições foram realizadas no Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

5.1. Materiais Utilizados

No processo de preparação das amostras pelos métodos sol-gel proteico e Pechini, os materiais utilizados estão dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Tabela de reagentes e materiais utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Pureza
Nitrato de alumínio nonahidratado P.A.	$[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	Vetec 98%
Nitrato de lítio P.A.	$[\text{LiNO}_3]$	Fluka 98%
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$	Sigma Aldrich 98%
Álcool Etílico Absoluto P.A.	$[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}]$	Impex 99,8% Qhemis 99,3%
Óxido de silício (SÍLICA)	$[\text{SiO}_2]$	Sigma Aldrich 98%
Etilenoglicol	$[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$	Neon 99,5%
Ácido Cítrico Anidro P.A.	$[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7]$	Vetec 99,5%
Ácido Nítrico	$[\text{HNO}_3]$	Impex 65%
Gelatina comestível	–	Royal
Fita sensível de pH	–	Macherey Nagel, pH fixo 0-14

5.2. Preparação das amostras

A preparação das amostras foi feita por meio de dois métodos: o sol-gel proteico, que utiliza a gelatina como precursor orgânico; e o método Pechini, o qual consiste da complexação e polimerização em meio orgânico. Em ambos os métodos, as amostras foram produzidas com diferentes reagentes usados como fonte de silício: o óxido de silício (SÍLICA) e o tetraetilortosilicato (TEOS). A concentração molar para os dois métodos foi de 0,25 mol/L, variando apenas a estequiometria, devido ao uso de diferentes reagentes; e a temperatura de pré-calcinação.

5.2.1. Método Sol-gel Proteico

5.2.1.1. Produção com SÍLICA

A produção de amostras com SÍLICA como fonte de silício teve como base o trabalho de Teixeira (2010), em que foram produzidas amostras de aluminosilicato de cálcio com SiO_2 pelo método sol-gel proteico com água de coco como precursor orgânico.

Para se obter o $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, foram misturadas 1,515 g de gelatina comestível sem sabor com 20 mL de água destilada a uma temperatura de aproximadamente 70 °C e constante agitação. Em seguida, foram adicionadas 2,01 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,37 g de LiNO_3 e 0,65 g de SÍLICA. A solução foi mantida aquecida em uma temperatura de aproximadamente 200 °C por 1 h, para liberação de parte da água existente, formando um gel consistente que foi levado para a secagem em estufa a 100 °C por 48 h. Após a secagem, o xerogel formado foi moído em um almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de porcelana. Uma alíquota do xerogel foi retirada para a análise térmica e o restante foi levado para pré-calcinação a 600 °C por 2 horas, a fim de eliminar a parte orgânica do material. A Figura 5.7 mostra o fluxograma de preparação.

Alíquotas de aproximadamente 0,2 g das amostras pré-calcinadas foram retiradas para realização de diferentes calcinações em diferentes temperaturas mantidas por 2 h, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e uma taxa de resfriamento livre. Uma vez calcinadas, as amostras foram novamente moídas e peneiradas para selecionar grãos entre 150 μm (100 mesh) e 75 μm (200 mesh).

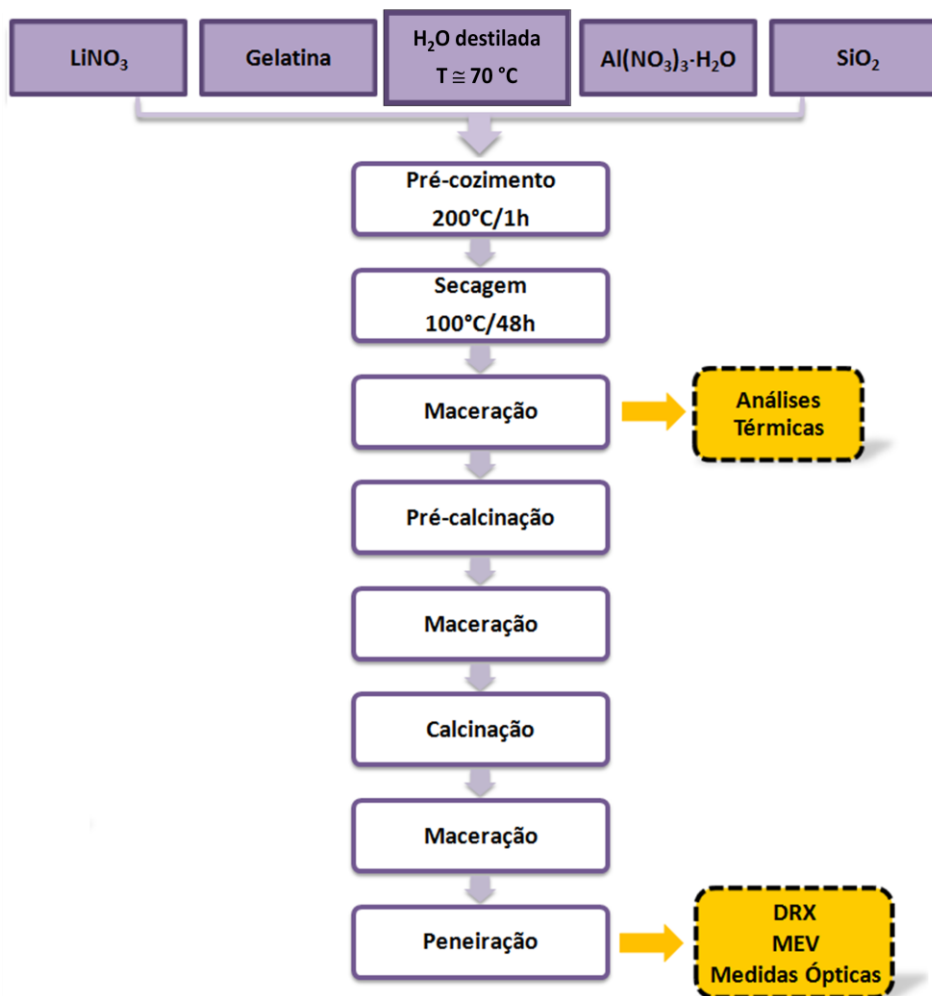


Figura 5.7: Fluxograma de preparação das amostras com SÍLICA pelo método sol-gel proteico com gelatina comestível.

5.2.1.2. Produção com TEOS

Para a preparação das amostras com o TEOS, foi feita inicialmente uma solução de 2,24 g de TEOS com ~18 mL de álcool etílico, com uma concentração molar de 0,52 mol/L cuja finalidade é dissolver o reagente de silício. Posteriormente, foi feita outra solução com 1,515 g de gelatina comestível sem sabor e 20 mL de água destilada, a uma temperatura de aproximadamente 70°C em constante agitação. Foram adicionadas, então, 2,01 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,37 g de LiNO_3 e a solução de TEOS e álcool. Em seguida, a solução final passou pelos mesmos procedimentos da produção anterior, como pode ser visto na Figura 5.8.

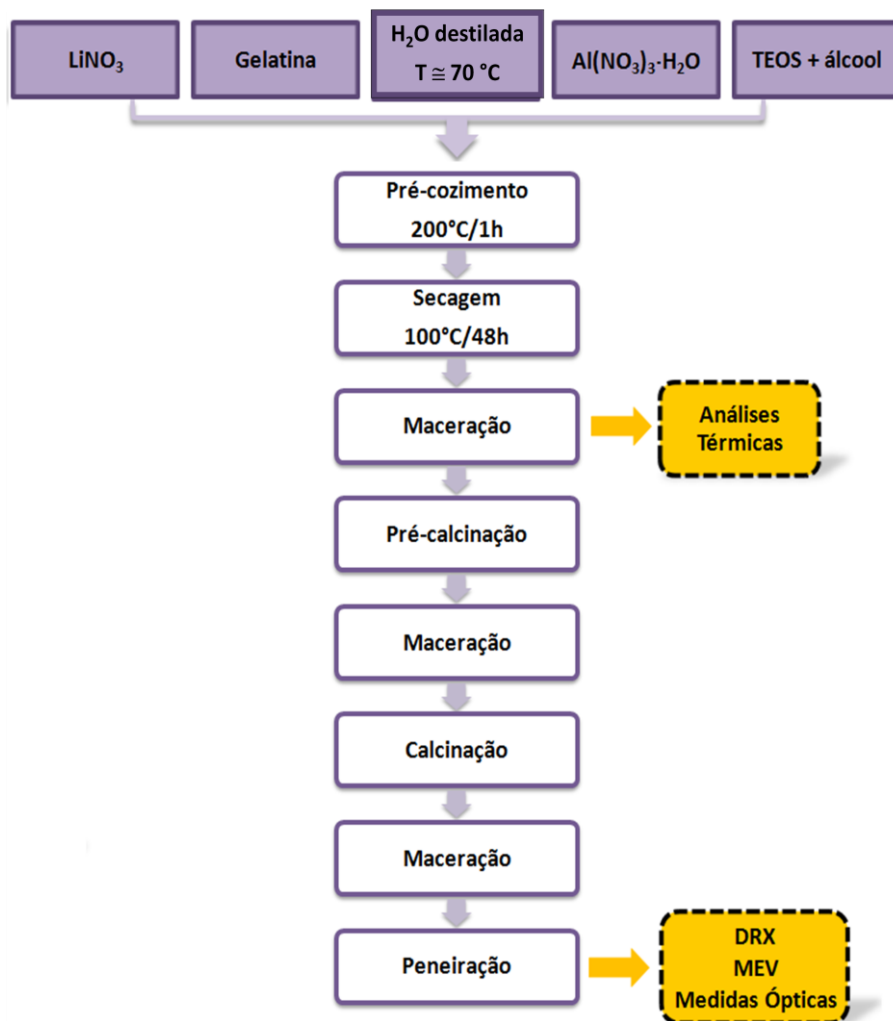


Figura 5.8: Fluxograma de preparação das amostras com TEOS pelo método sol-gel proteico com gelatina comestível.

Alíquotas de aproximadamente 0,2 g das amostras pré-calcinadas foram retiradas para realizar diferentes calcinações em diferentes temperaturas mantidas por 2 h, usando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e uma taxa de resfriamento livre. Uma vez calcinada, as amostras foram novamente moídas e peneiradas para selecionar grãos entre $150\ \mu\text{m}$ (100 mesh) e $75\ \mu\text{m}$ (200 mesh).

5.2.2. Método Pechini

5.2.2.1. Produção com SÍLICA

A produção de amostras com SÍLICA pelo método Pechini também teve como base o trabalho de Teixeira (2010). Para tal, foi preparada uma solução para cada reagente utilizado, totalizando três soluções que foram misturadas posteriormente formando uma única solução. As proporções utilizadas foram de 4:6 de etilenoglicol:reagente e a quantidade de ácido cítrico era proporcional a valência dos átomos da amostra de final, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Na primeira solução foram adicionadas 2,01 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e água destilada, em agitação constante. Foram acrescentadas 4,65 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, e, depois de dissolvido, 1,35 g de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, totalizando 20 mL de solução.

Para a segunda solução, foram colocadas 0,20 g de Li_2CO_3 em um béquer, que foram dissolvidas em HNO_3 para formação de um nitrato e água destilada, em agitação constante. Em seguida, foram acrescentadas 1,55 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, e, depois de dissolvido, 0,13 g de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, totalizando 10 mL de solução.

Para a terceira solução, 0,65 g de SÍLICA foi colocada em um béquer juntamente com água destilada, sob constante agitação. Na sequência, foram adicionadas 12,40 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, e, depois de dissolvido, 0,43 g de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, totalizando 40 mL de solução. Em seguida, foi feita a adição das outras soluções, mantendo a agitação e iniciando o aquecimento de aproximadamente 70 °C. A solução final deveria conter 70 mL de solução, para manter a concentração molar de 0,25 mol/L.

A solução final foi colocada para secar a 100°C por 24 horas para liberação de água e formação do polímero. Após a secagem, o polímero foi formado, uma alíquota foi retirada para medida de análise térmica e o restante foi levado para a pré-calcinação a 500 °C por 2 horas, para promover a quebra da cadeia polimérica. Em seguida, alíquotas de aproximadamente 0,2 g foram retiradas e levadas para calcinações em diferentes temperaturas por um tempo de 2 horas cada, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento livre. Uma vez calcinadas, as amostras foram novamente moídas e peneiradas para selecionar grãos entre 150 μm (100 mesh) e 75 μm (200 mesh). A Figura 5.9 mostra o fluxograma de preparação.

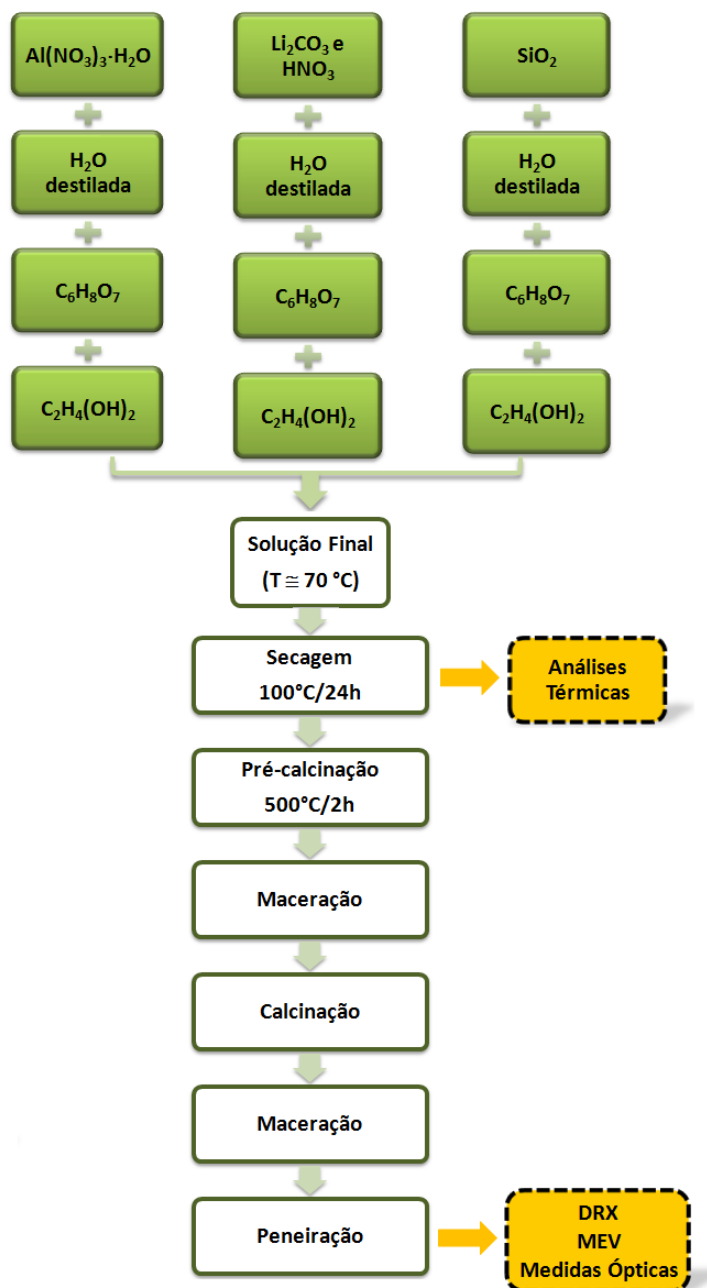


Figura 5.9: Fluxograma de preparação das amostras com SÍLICA pelo método Pechini.

5.2.2.2. Produção com TEOS

Nas amostras produzidas com TEOS, também foram preparadas soluções para cada reagente utilizado, totalizando três soluções que foram misturadas posteriormente formando uma única solução. Foram utilizadas as mesmas proporções da amostra produzida com SÍLICA, de 4:6 de etilenoglicol:reagente e a quantidade de ácido cítrico era proporcional a valência dos átomos da amostra de final, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$.

Na primeira solução foram adicionadas 2,01 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e água destilada, em agitação constante. Foram acrescentadas 4,65 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, e, depois de dissolvido, 1,35 g de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, totalizando 20 mL de solução.

Para a segunda solução, foram colocadas 0,20 g de Li_2CO_3 em um béquer, que foi dissolvido em HNO_3 para formação de um nitrato e água destilada, em agitação constante. Em seguida, foram acrescentadas 1,55 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, e, depois de dissolvido, 0,13 g de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, totalizando 10 mL de solução.

Para a terceira solução, 2,24 g de TEOS foram colocadas em um béquer juntamente com água destilada, sob agitação constante. Na sequência, foram adicionadas 12,40 g de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, e, depois de dissolvido, 1,50 g de $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, totalizando 40 mL de solução. Em seguida, foi feita a adição das outras soluções, mantendo a agitação e iniciando o aquecimento de, aproximadamente, 70 °C. A solução final deveria conter 70 mL de solução, para manter a concentração molar de 0,25 mol/L.

A solução final foi colocada para secar a 100°C por 24 horas para liberação de água e formação do polímero. Após a secagem, uma alíquota do polímero formado foi retirada para medida de análise térmica e o restante foi levado para a pré-calcinação a 500 °C por 2 horas para promover a quebra da cadeia polimérica. Em seguida, alíquotas de aproximadamente 0,2 g foram retiradas e levadas para calcinações em diferentes temperaturas por um tempo de 2 horas cada, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e taxa de resfriamento livre. Uma vez calcinadas, as amostras foram novamente moídas e peneiradas para selecionar grãos entre 150 μm (100 mesh) e 75 μm (200 mesh). A Figura 5.10 mostra o fluxograma de preparação.

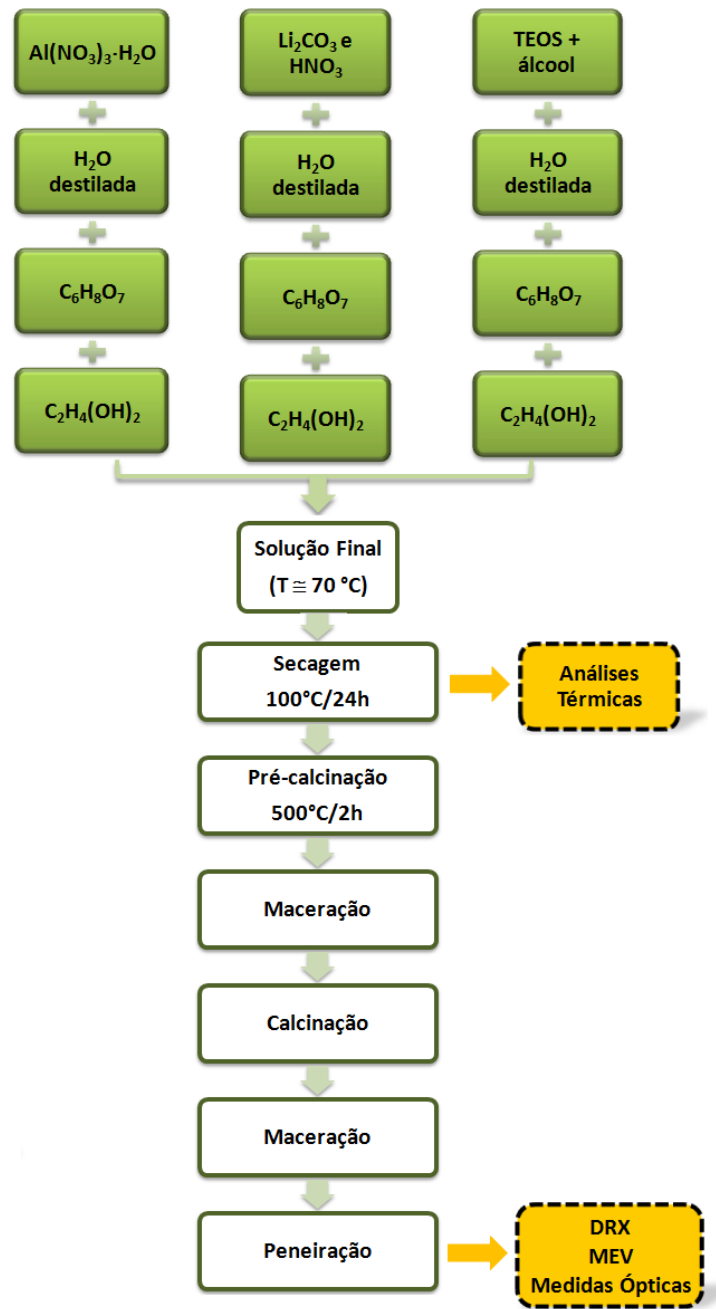


Figura 5.10: Fluxograma de preparação das amostras com TEOS pelo método Pechini.

5.3. Produção das pastilhas

Para produção das pastilhas, tanto para as amostras produzidas com SiO_2 , quanto as amostras produzidas com TEOS dos dois métodos citados anteriormente, foram utilizadas alíquotas de 0,04 g e granulometria usual para medidas ópticas entre 150 e 75 μm . Esta escolha de tamanho dos grãos torna-se muito importante para controlar a qualidade do pó utilizado nas medições, já que esse tamanho pode influenciar nos processos de emissão, absorção e difração da luz pelo material.

A fim de se ter pastilhas com maior resistência mecânica, as alíquotas foram misturadas com uma gota de PVA (na proporção de 1 g de PVA para 10 mL de água) em um almofariz de porcelana até se obter um pó homogenizado. Após a mistura, o pó foi colocado em um pastilhador de alumínio com 6 mm de diâmetro, utilizado na produção de pastilhas cerâmicas, confeccionado por usinagem convencional no Departamento de Física (DFI) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Em seguida, o pó foi prensado dentro do pastilhador com aproximadamente 90 kgf/m^2 em uma prensa hidráulica, mostrada na Figura 5, disponível no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM), do DFI.



Figura 5.5: Prensa hidráulica do DFI/UFS.

Uma vez prensadas, as pastilhas foram submetidas à sinterização, que consiste em um tratamento térmico a uma temperatura adequada o suficiente para que ocorra o desenvolvimento de contatos entre as partículas da amostra e eliminação da porosidade da mesma. O processo de sinterização utilizado neste trabalho para as pastilhas foi de 300°C por 30 minutos seguido de 400°C por 2 horas, tendo como base relatos em trabalhos anteriores desenvolvidos por [68]. Para isso, as pastilhas foram colocadas em placas de alumínio,

formando uma espécie de sanduíche, evitando possíveis deformações nas pastilhas durante o aquecimento. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto e resfriamento livre.

5.4. Fontes de Irradiação – Fontes Beta

As irradiação das amostras foram feitas com fontes de raios beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, pertencente ao Laboratório de Dosimetria das Radiações do DFI-UFS, chamada Samara, Figura 5. As fontes têm diferentes taxas que estão dispostas na Tabela 5.1. Para irradiação, as pastilhas foram colocadas em um porta amostra próprio do arranjo da fonte.

Tabela 5.1: Taxas de dose das fontes $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ do DFI/UFS.

Fonte $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	Taxa de Dose (Gy/min)
SI A6 1522	0,1395
SI A1 1510	0,0775
SI Q6 9737	0,2235

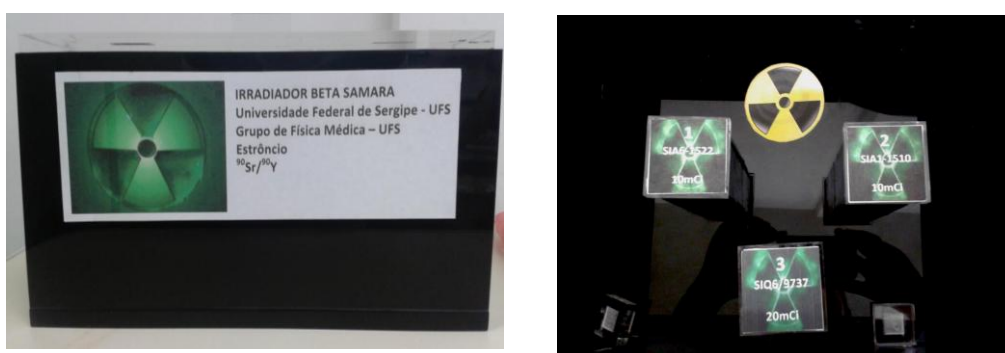


Figura 5.6: Irradiador Samara de fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, DFI/UFS. À esquerda é possível ver como as diferentes fontes estão dispostas.

5.5. Métodos Analíticos

5.5.1. Análises Térmicas

Uma alíquota dos xerogéis foi retirada para a realização da medida de análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG), com o intuito de avaliar as mudanças de propriedades físicas ou químicas em função da temperatura. As medidas foram realizadas no equipamento da TA Instruments modelo SDT 2960, com um sistema simultâneo de TG/DTA pertencente ao DFI. As amostras foram colocadas em uma barquinha de platina, submetidas a um fluxo de ar sintético de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. As curvas de TGA foram expressas em porcentagem de perda de massa; as de DTA, variação de temperatura entre amostra e a referência *versus* temperatura em °C e as de DTG, porcentagem de perda de massa *versus* temperatura em °C.

5.5.2. Difração de Raios X

Para confirmação das medidas térmicas e obtenção de informações sobre a estrutura das amostras e identificação de suas fases cristalinas, foram realizadas medidas de difração de raios X dos pós, com granulometrias menores que 75 µm. Os padrões de difração foram obtidos em um difratômetro do tipo Rigaku Ultima Plus RINT 2000/PC, com radiação angular de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) proveniente de tubo operado a 40 kV/40 mA, num intervalo de 10° a 80°, com uma velocidade de 1°/min e passo de 0,05°, em modo contínuo.

Para verificar se o material produzido foi o esperado, os picos de difração foram comparados aos padrões disponíveis no ICSD (*Inorganic Crystallography Structure Database*)⁸, sendo que tal comparação se dá através da localização dos picos de difração da amostra com os padrões de referência e suas respectivas intensidades relativas. Já para a realização do refinamento, com o objetivo de fazer uma análise quantitativa, o método usado foi o de Rietveld (REF.) através do software livre DBWSTools⁹, desenvolvido no Laboratório de Raios X da Universidade Federal do Ceará, com opção para edição de arquivo de entrada (ICF), importação de dados cristalográficos do ICSD no formato CIF.

As amostras foram calcinadas em fornos elétricos do tipo mufla, Figura 4.7, da marca EDG 1800, com dimensões internas de 15 × 10 × 20 cm, potência de 1700 W, tensão de

⁸Disponível em www.portaldapesquisa.com.br. Acessado em outubro e novembro de 2012.

⁹Disponível para download em www.fisica.ufc.br/raiosx/download.html. Acessado em setembro de 2012.

110/220 V e corrente elétrica de 15,4/7,7 A, cobrindo uma faixa de temperatura de 30 a 1200 °C. O controlador de temperatura do forno é modelo EDG3P-S, podendo programar até 3 patamares diferentes de temperatura.



Figura 5.7: Forno tipo mufla, modelo EDG-1800, do DFI/UFS.

5.5.3. Termoluminescência

As medidas foram realizadas em um equipamento TL da marca Harshaw, modelo 3500, do laboratório de Física Médica, no DFI/UFS (Figura 4.8). As medições foram realizadas com duas pastilhas diferentes para cada dose, trinta minutos após terem sido irradiadas, a temperatura ambiente e com taxa de aquecimento de 4 °C/s, como relatado por [68, 16, 17]. Esse equipamento, além de fornecer a curva de emissão TL, fornece o resultado também em quantidade de carga. Ele deve estar sempre conectado a um tubo de nitrogênio para que seja eliminado o oxigênio em torno da prancheta e evitar oxidação, o que favorece a vida útil do equipamento e melhora a reprodutibilidade das medidas TL.



Figura 5.8: Equipamento de TL Harshaw modelo 3500, do DFI/UFS.

6. Resultados e Discussões

6.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (DTA/TGA)

6.1.1. Sol-gel Proteico com SÍLICA

Na Figura 6.1 podem-se observar as curvas TGA e a DTG feitas com o xerogel preparado com SÍLICA. Tais curvas apresentam alguns patamares de perda de massa dispostos em quatro eventos térmicos principais, que ocorrem no intervalo de 20 a 600 °C. O primeiro patamar, indicado por I na Figura 6.1, se encontra no intervalo de temperatura entre 20 e 150 °C e é referente a uma perda de massa de 6,3%, correspondente à perda de água presente na amostra. No patamar II, no intervalo de 150 e 250 °C, há uma perda de aproximadamente 11,9% referente à decomposição dos nitratos utilizados para a produção do LAS-SÍLICA [76, 77, 78, 79, 80]. No patamar III, de 250 a 415 °C, acontece a maior perda de massa da amostra, cerca de 30,5%, referente à perda de matéria orgânica da gelatina através da pirólise [76, 77, 81, 82], ou seja, a ruptura de sua estrutura molecular original devido o aquecimento. Já no IV patamar, entre 450 e 600 °C, a perda de massa de aproximadamente 18,5% está possivelmente relacionada com a liberação de CO₂ [76, 77, 78, 79, 80], dando início a formação da fase desejada LiAlSi₂O₆.

Os dois últimos patamares, V e VI da Figura 6.1, evidenciados principalmente na curva DTG, mostram perdas de massa pequenas, menores que 0,5%, as quais são provavelmente associadas à liberação de oxigênio devido à formação das fases do LiAlSi₂O₆ e do SiO₂, como poderá ser visto nas análises de DRX, com picos em cerca de 665 e 1025 °C. Ao final do processo, cerca de 68% de matéria orgânica é perdida ou degradada, resultando apenas 32% de massa para o óxido formado, o LAS.

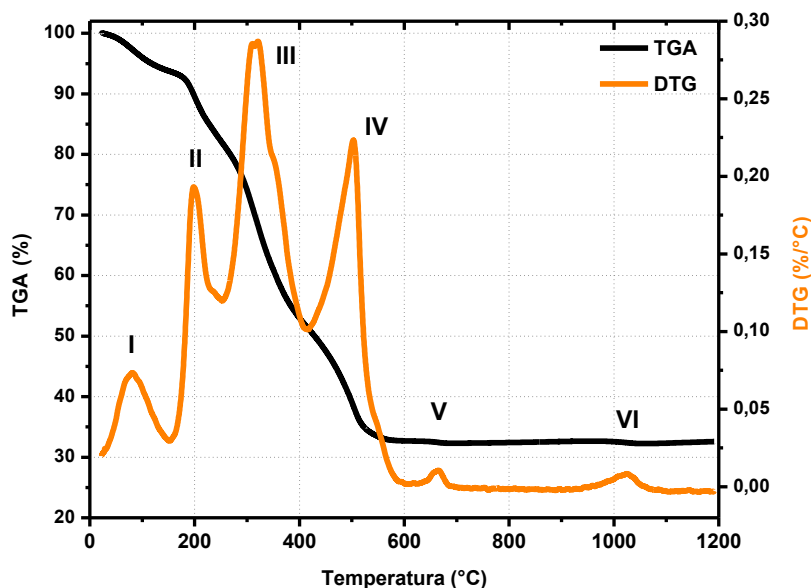


Figura 6.1: Curvas de TGA e DTG, características do xerogel ($\text{gelatina} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3 + \text{SÍLICA}$).
 Nota-se uma grande perda de massa do material disposta em quatro patamares diferentes e, uma estabilidade a partir de 600 °C, aproximadamente.

O resultado da DTA está disposto no termograma diferencial ilustrado na Figura 6.2 juntamente com a curva termogravimétrica, e pode confirmar as informações obtidas a partir Figura 6.1.

No termograma diferencial, observam-se diversos eventos térmicos que ocorrem com a amostra no decorrer da realização da medida. O primeiro evento térmico, identificado por I da Figura 6.2, se encontra no intervalo de temperatura de 20 a 100 °C. Nele se notar uma possível variação da capacidade calorífica da amostra, concordando com a curva observada na Figura 6.1, que corresponde à liberação de água. Entre 150 e 700 °C ocorrem os eventos II, III e IV mostrados na Figura 6.2. Esses processos exotérmicos estão correlacionados também com a grande perda de massa que ocorre durante o processo de formação do material desejado, e são os mesmos já relatados e ilustrados na Figura 6.1. Tais eventos (II, III e IV) estão relacionados a reações de decomposição dos nitratos, a pirólise da gelatina e a perda de matéria orgânica, juntamente com liberação de CO_2 , respectivamente.

Em torno de 670 °C há ainda outro pico exotérmico mais discreto em relação aos anteriores, que deve estar associado ao início da formação da fase cristalina do $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. É provável que o SiO_2 esteja sendo incorporado a matriz do LAS a partir desse evento devido à

transição de fase do α -quartzo para o β -quartzo [52], conforme mostra o diagrama de fases do SiO_2 na Figura 6.3. Observando o gráfico da Figura 6.3, verifica-se que essa transição ocorre a 573 °C quando a pressão é de 0 GPa, porém se a pressão for elevada para 10^{-4} GPa (ou 1 atm), a temperatura de transição aumenta, ficando próxima de 670 °C. Nota-se também que a partir de 1000 °C a curva começa a se mostrar estável até o final da medição, em 1200 °C. Teixeira [52] relata que na produção do $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ utilizando SiO_2 pelo método sol-gel proteico com água de coco, o óxido de silício é incorporado na matriz do aluminosilicato através da transição da fase de quartzo beta para o beta-tridimita, a uma temperatura de 930 °C.

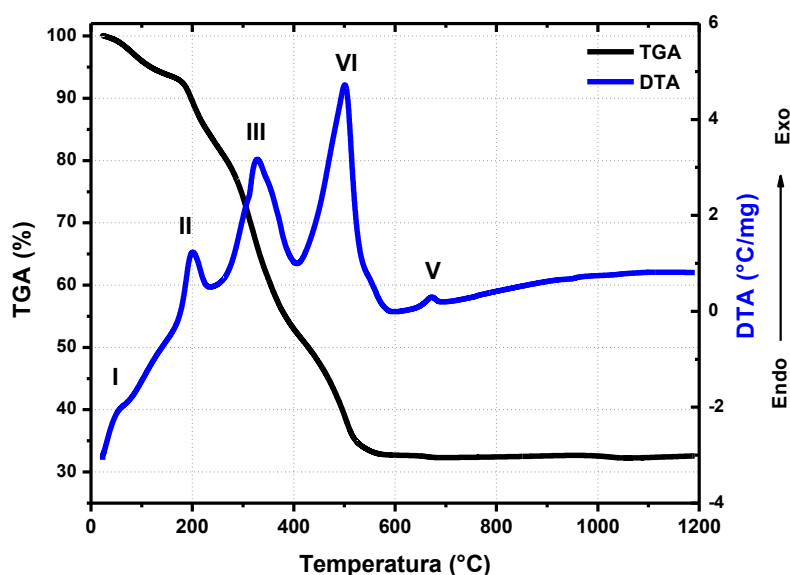


Figura 6.2: Termograma diferencial característico do xerogel ($\text{gelatina} + \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{LiNO}_3 + \text{SÍLICA}$). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Destacam-se os eventos entre 100 e 600 °C decorrentes de combustão ou degradação da matéria orgânica, e uma estabilidade a partir de 1000 °C.

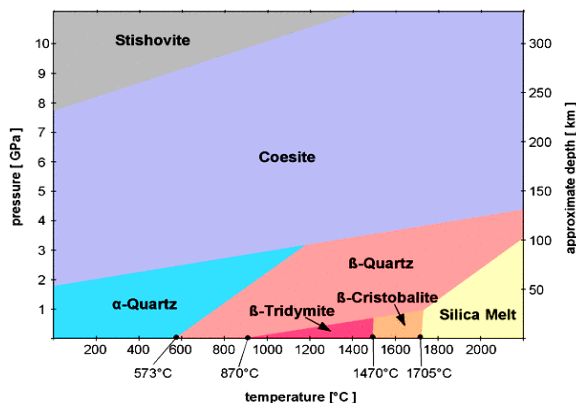


Figura 6.3: Diagrama de fases do SiO_2 entre 0 e 2200 °C e 0 e 11 GPa. Disponível em http://www.quartzpage.de/gen_mod.html.

Como nesta produção usa-se o SiO_2 como fonte de silício, é possível que em altas temperaturas aconteça o processo de reação de estado sólido contribuindo para a formação da fase do LAS através da mistura dos óxidos: SiO_2 e seus polimorfos, e as fases cristalinas obtidas a partir de 670 °C. Esse processo pode ser caracterizado, assim, como uma rota híbrida entre o sol-gel proteico e a síntese de estado sólido [52].

6.1.2. Sol-gel Proteico com TEOS

Na Figura 6.4 podem-se observar as curvas TGA e DTG feitas com o xerogel preparado com TEOS. Tais curvas apresentam alguns patamares de perda de massa dispostos em eventos térmicos principais, que ocorrem principalmente no intervalo de 20 a 600 °C, e são semelhantes aos patamares que ocorrem nas amostras preparadas com SÍLICA.

O primeiro patamar, identificado na Figura 6.4 por I, se encontra no intervalo de temperatura entre 20 e 140 °C, sendo referente a uma perda de massa de 6%, correspondente à perda de água presente na amostra. No segundo patamar, Figura 6.4 II, no intervalo de 140 e 250 °C, há uma perda de aproximadamente 11,6%, referente à decomposição dos nitratos utilizados para a produção do LAS-TEOS [76, 77, 78, 79, 80]. Esse pico se mostra mais intenso quando comparado com o pico II da Figura 6.1. Tal intensidade pode estar associada ao fato de que a produção de amostras com TEOS pelo método sol-gel proteico utiliza reagentes solúveis, que favorece a decomposição dos mesmos.

No terceiro patamar, Figura 6.4 III, de 250 a 450 °C, semelhante ao que acontece com a mostra preparada com SÍLICA, é onde ocorre a maior perda de massa da amostra, cerca de 35,2%, referente à perda de matéria orgânica da gelatina através da pirólise [76, 77, 81, 82]. No quarto patamar, Figura 6.4 IV, entre 450 e 620 °C, a perda de massa de aproximadamente 14,6% está possivelmente relacionada com a liberação de CO_2 [76, 77, 78, 79, 80], dando início a formação da fase desejada $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Um quinto patamar é ainda observado entre 600 e 700 °C, Figura 6.4 V, principalmente na curva DTG, com perda de massa de 0,35%. Ele é associado, provavelmente, à liberação de oxigênio e formação das fases do $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ como poderá ser visto nas análises de DRX. Ao final do processo, também, cerca de 68% de matéria orgânica é perdida ou degradada, resultando apenas 32% de massa para o óxido formado, o LAS.

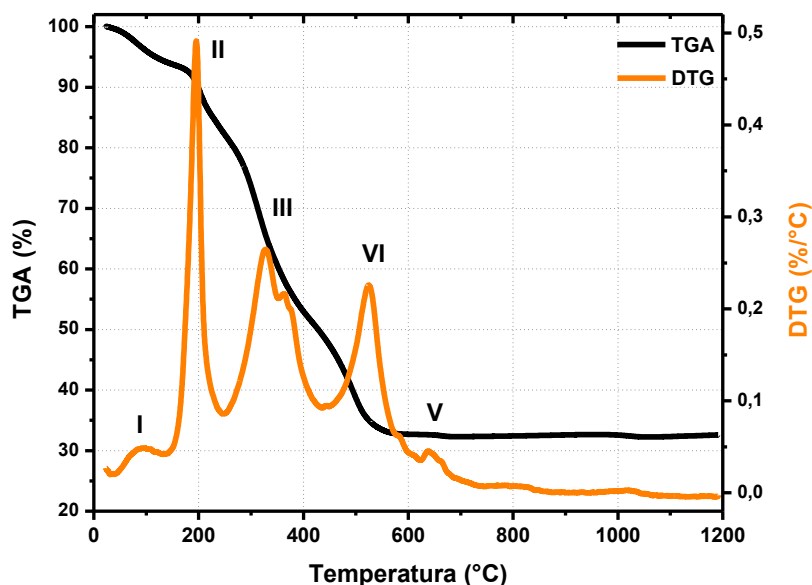


Figura 6.4: Curvas de TGA e DTG características do xerogel (gelatina+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + LiNO_3 +TEOS.). Nota-se uma grande perda de massa do material disposta em diferentes patamares e, uma estabilidade a partir de 700 °C, aproximadamente.

O resultado da DTA está ilustrado na Figura 6.5 juntamente com a curva termogravimétrica, e pode confirmar as informações obtidas a partir da Figura 6.4.

Analisando a curva DTA no intervalo de temperatura de 20 a 100 °C, Figura 6.5 evento I, pode-se notar uma possível variação da capacidade calorífica da amostra, o que concorda com o que foi observado no patamar I do gráfico da Figura 6.4. Entre 140 e 620 °C há processos exotérmicos, evidenciados nos eventos II, III e IV da Figura 6.5, relacionados com a maior perda de massa que ocorre durante o processo de formação do material desejado, ilustrado na Figura 6.4. Tais eventos (II, III e IV) estão relacionados a reações de decomposição dos nitratos, a pirólise da gelatina e a perda de matéria orgânica, juntamente com liberação de CO_2 , respectivamente.

Em torno de 640 °C há ainda outro pico exotérmico discreto, que indica a cristalização do material dando início da formação da fase cristalina do $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. A partir desse evento, é notável uma estabilização do termograma diferencial, indicando a o estabelecimento da formação de fase.

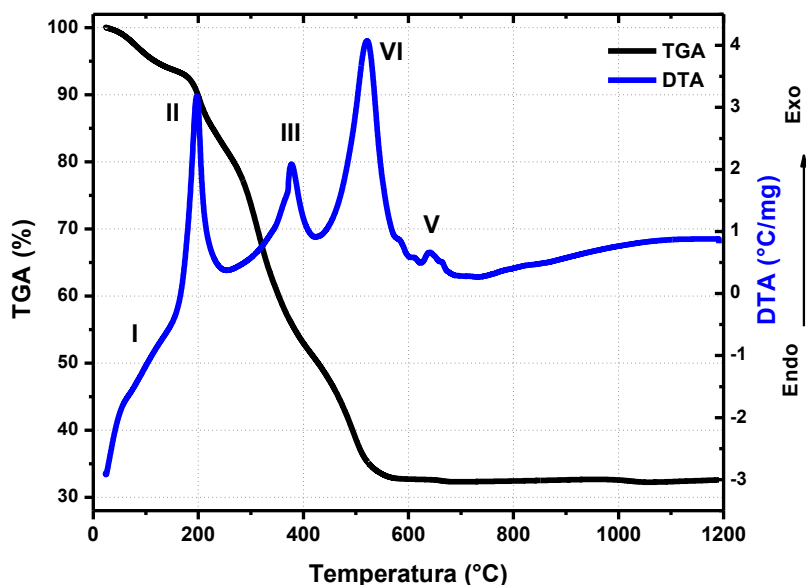


Figura 6.5: Termograma diferencial característico do xerogel (gelatina+ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + LiNO_3 +TEOS). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Destacam-se os eventos entre 100 e 600 °C decorrentes de combustão ou degradação da matéria orgânica, e uma estabilidade a partir de 1100 °C.

6.1.3. Pechini com SÍLICA

Na Figura 6.6 podem-se observar as curvas TGA e a DTG feitas com a resina preparada com SÍLICA. Tais curvas apresentam alguns patamares de perda de massa dispostos em eventos térmicos principais, que ocorrem principalmente no intervalo de 20 a 500 °C.

O primeiro patamar, correspondente a área ampliada do gráfico da Figura 6.6, que fica no intervalo de 20 a 150 °C. Ele mostra uma pequena redução na massa, de cerca de 3%, associada a perda de água existente na amostra. O segundo patamar é visto no intervalo de 150 a 300 °C como um pico acentuado e responsável pela maior perda de massa, aproximadamente 80%, que deve estar associada à evaporação dos nitratos proveniente dos ácidos utilizados na preparação [81, 83, 84]. O terceiro patamar, de 300 a 400 °C, apresenta uma perda de massa de aproximadamente 8% que pode estar relacionado à perda de matéria orgânica residual que ainda pode existir, além da liberação de CO_2 [76, 77, 78, 79, 80]. O último patamar é visto como um pico discreto em torno de 448 °C e pode estar relacionado com o início da formação de fase do LAS. Ao final do processo nota-se que o óxido (LAS)

formado na fase desejada apresenta pouco mais de 5% de massa total utilizada para realização da medida, evidenciando é essa rota apresenta uma grande perda de massa para formação do material desejado.

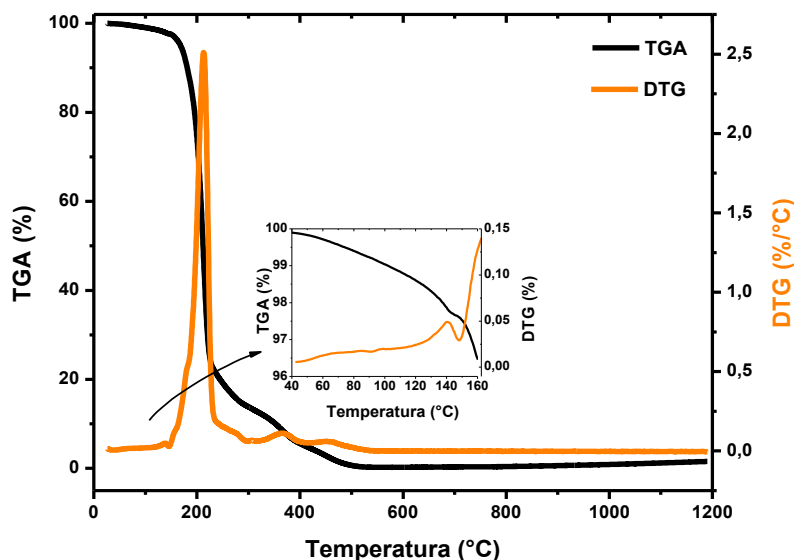


Figura 6.6: Curvas de TGA e DTG, características da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{AC} + \text{EG} + \text{SÍLICA}$). Nota-se uma grande perda de massa do material logo no primeiro evento térmico. A área ampliada indica a presença de um pico DTG relacionado à perda de água existente na amostra.

O resultado da DTA está disposto no termograma diferencial ilustrado na Figura 6.7 juntamente com a curva termogravimétrica, e pode confirmar as informações obtidas a partir Figura 6.6.

Fazendo a análise da curva DTA, tem-se que no primeiro estágio, indicado por I na Figura 6.7, há um pico endotérmico em torno de 146 °C acompanhado da perda de massa devido à eliminação de água através da reação de hidrólise [58, 59, 83, 84, 85]. Já no estágio II, podem ser vistos dois picos: um endotérmico, em 203 °C, possivelmente relacionado com a reação de condensação do processo e decomposição dos nitratos; e um exotérmico, em 238 °C, relacionado a uma reação de oxidação e combustão devido ao início da perda de matéria orgânica existente [58, 59, 83, 84, 85]. No estágio III, podem ser vistos três picos exotérmicos, relacionados a reações de oxidação e combustão, associados também à perda de matéria orgânica e consequente cristalização, iniciando a formação da fase desejada do LAS [58, 59, 83, 84, 85].

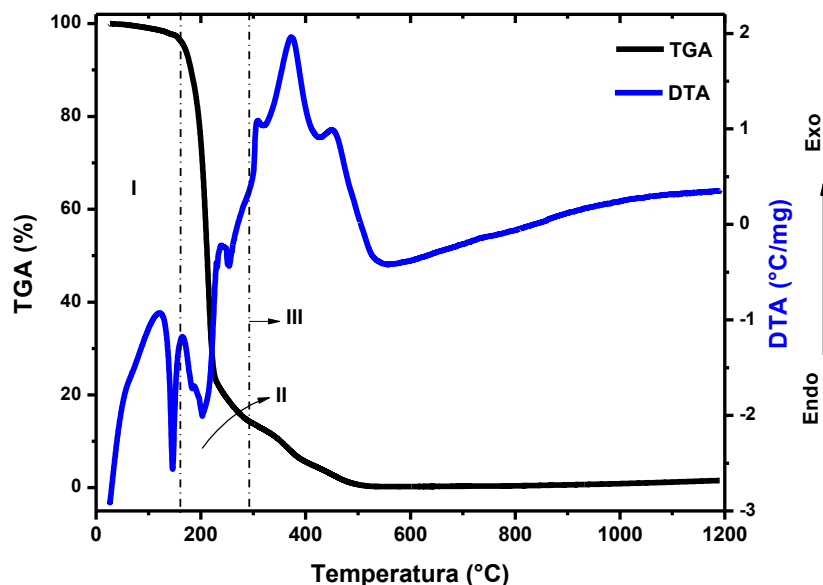


Figura 6.7: Termograma diferencial característica da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{AC} + \text{EG} + \text{SÍLICA}$). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Os estágios I, II e III mostram picos endotérmicos e exotérmicos.

6.1.4. Pechini com TEOS

Na Figura 6.8 podem-se observar as curvas TGA e a DTG feitas com a resina preparada com TEOS. Tais curvas apresentam alguns patamares de perda de massa dispostos em eventos térmicos principais, que ocorrem principalmente no intervalo de 20 a 500 °C, semelhante ao que ocorre na resina com SÍLICA.

O primeiro patamar é visto até cerca de 300 °C como um pico acentuado e responsável pela maior perda de massa, aproximadamente 83,4%, que deve estar associada à perda de água existente na amostra e evaporação dos nitratos provenientes dos ácidos utilizados na preparação [58, 59, 83, 84, 85]. Outro patamar, que pode ser observado no intervalo em torno de 300 a 500°C, apresenta uma perda de massa de aproximadamente 13,1%, que pode estar relacionada à perda de matéria orgânica, liberação de CO_2 e inicia a formação de fase do LAS [76, 77, 78, 79, 80]. Ao final do processo, o óxido (LAS) formado na fase desejada apresenta pouco mais de 3% de massa total utilizada para realização da medida, evidenciando é essa rota apresenta uma grande perda de massa para formação do material desejado.

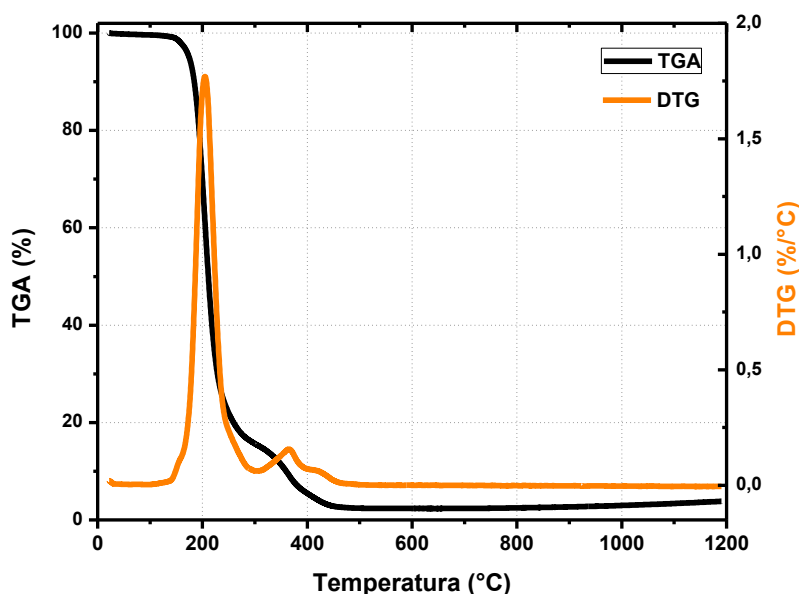


Figura 6.8: Curvas de TGA e DTG características da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{AC} + \text{EG} + \text{SÍLICA}$). Nota-se uma grande perda de massa do material logo no primeiro evento térmico.

O resultado da DTA está disposto no termograma diferencial ilustrado na Figura 6.9 juntamente com a curva termogravimétrica, e pode confirmar as informações obtidas a partir Figura 6.8.

Na curva DTA pode-se observar que no primeiro estágio, indicado por I na Figura 6.9, há um pico endotérmico em torno de 213 °C acompanhado da perda de massa, já relatada, devido às reações de hidrólise e condensação, possivelmente associadas à perda de água da amostra e decomposição dos nitratos. No estágio II pode ser visto um pico exotérmico discreto, em 293 °C, relacionado a reações de oxidação e combustão devido ao início da perda de matéria orgânica existente. Há ainda outro pico exotérmico também relacionado a reações de oxidação e combustão e associado à perda de matéria orgânica e consequente cristalização, dando início ao processo de formação da fase desejada do LAS.

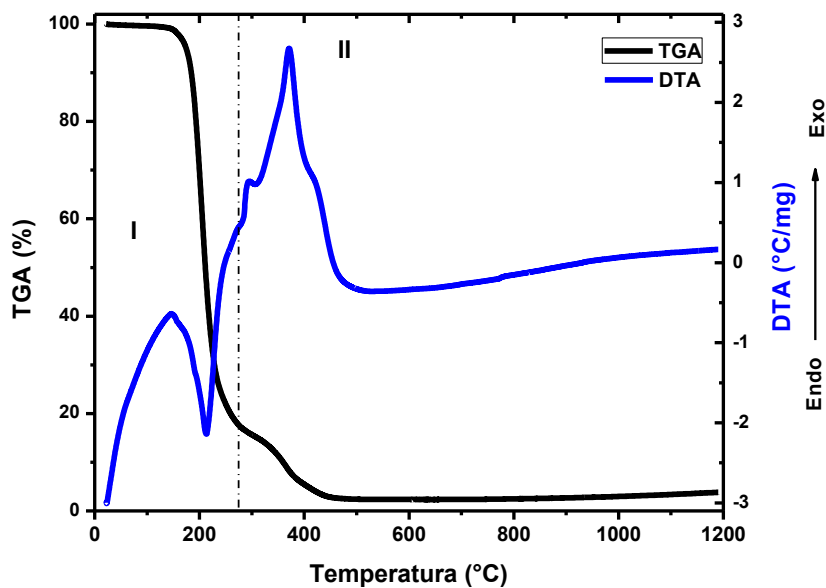


Figura 6.9: Termograma diferencial característico da resina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{HNO}_3 + \text{AC} + \text{EG} + \text{TEOS}$). Nota-se aqui a ocorrência de eventos térmicos. Os estágios I e II evidenciam picos endotérmicos e exotérmicos, respectivamente.

A Tabela 6.1 mostra o resumo dos eventos térmicos que ocorrem nas amostras durante as medições. Pode-se notar que nas amostras feitas com os mesmos métodos os processos associados aos eventos térmicos ocorrem quase nas mesmas temperaturas.

Tabela 6.1.: Classificação dos eventos térmicos relacionados com a ocorrência de possíveis processos. Os eventos da análise DTA estão dispostos em exotérmicos (EX) e endotérmicos (EN).

	TGA/DTG e temperatura (°C)	Possível processo associado	DTA/TGA e temperatura (°C)	Possível processo associado
Sol-gel proteico SÍLICA	I – 20 a 150	Perda de água;	I – 20 a 100	Variação da capacidade calorífica
	II – 150 a 250	Decomposição dos nitratos;		
	III – 250 a 415	Perda de matéria orgânica (Pirólise da gelatina);	II – 200 (EX)	Reações de decomposição dos nitratos, pirólise da gelatina e perda de matéria orgânica;
	IV – 450 a 600	Liberação de CO ₂ ;	III – 327 (EX)	
	V – 600 a 700	Início da formação do LAS.	IV – 500 (EX)	
			V – 670 (EX)	Início da formação do LAS.
Sol-gel proteico TEOS	I – 20 a 140	Perda de água;	I – 20 a 100	Variação da capacidade calorífica
	II – 140 a 250	Decomposição dos nitratos;		
	III – 250 a 450	Perda de matéria orgânica (Pirólise da gelatina);	II – 197 (EX)	Reações de decomposição dos nitratos, pirólise da gelatina e perda de matéria orgânica;
	IV – 450 a 620	Liberação de CO ₂ ;	III – 376 (EX)	
	V – 620 a 700	Início da formação do LAS.	IV – 519 (EX)	
			V – 640 (EX)	Início da formação do LAS.
Pechini SÍLICA	I – 20 a 150	Perda de água;	I – 146 (EN)	Reação de hidrólise com perda de água;
	II – 150 a 300	Evaporação dos nitratos provenientes dos ácidos;	II – 203 (EN)	Reação de condensação e decomposição dos nitratos;
	III – 300 a 400	Perda de matéria orgânica residual;	II – 238 (EX)	Reação de oxidação e combustão devido à perda de matéria orgânica;
	IV – 448	Início da formação do LAS.	III – 307 (EX)	Reações de oxidação e combustão, devido à perda de matéria orgânica e cristalização. Iniciando a formação do LAS.
			III – 371 (EX)	
			III – 448 (EX)	
Pechini TEOS	I – 20 a 300	Perda de água e evaporação dos nitratos provenientes dos ácidos;	I – 213 (EN)	Reações de hidrólise e condensação, devido à perda de água e decomposição dos nitratos;
	II – 300 a 500	Perda de matéria orgânica residual e início da formação do LAS.	II – 293 (EX)	Reações de oxidação e combustão devido à perda de matéria orgânica. Cristalização que inicia a formação do LAS.
			II – 370 (EX)	
			II – 415 (EX)	

6.2. Difração de Raios X (DRX)

Tendo como base as informações obtidas a partir das medidas de análise térmica, as temperaturas de calcinação das amostras puderam ser estabelecidas. A medida de DRX foi realizada com o objetivo de complementar as informações estruturais das amostras, bem como identificar a formação de fases cristalinas e as temperaturas de calcinação para obter informações sobre a evolução estrutural da mesma.

6.2.1. Gelatina e Xerogéis

A Figura 6.10 mostra o padrão dos xerogéis produzidos com SÍLICA e TEOS após a secagem a 100 °C/24 h, e da gelatina utilizada na produção das amostras. Nota-se que todos os três padrões de DRX são de materiais tipicamente amorfos. No entanto, o xerogel produzido com SÍLICA apresenta um pico referente ao SiO_2 [2], confirmando que o mesmo não é solúvel no meio em que se encontra.

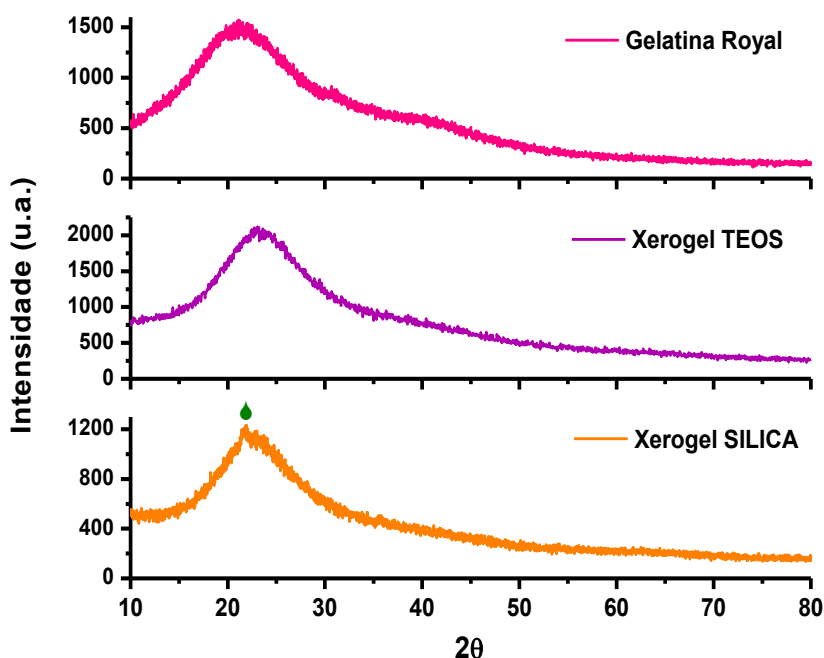


Figura 6.10: Difratoograma da gelatina Royal utilizada e dos xerogéis produzido com TEOS e SÍLICA. Pode-se observar a presença de um pico cristalino no xerogel produzido com SÍLICA referente ao SiO_2 [2].

Tendo como base as análises térmicas discutidas anteriormente, foi realizada uma pré-calcinação a 600 °C/2 h para que pudesse ser eliminada grande parte da matéria orgânica existente e posterior calcinação em temperaturas mais altas. No xerogel pré-calcinado produzido com TEOS é possível notar picos cristalinos discretos que estão relacionados com SiO_2 [2], como mostra a Figura 6.11. Já no xerogel produzido com SÍLICA, também na Figura 6.11, pode-se observar a presença de picos cristalinos do Al_2O_3 [3] e da fase β -espodumênio [8]; resultado da incorporação do SiO_2 na matriz do LAS formando o óxido desejado. No entanto, ainda há matéria orgânica residual devido à presença de um fundo amorfo em torno do intervalo em 2θ de 10 a 40°.

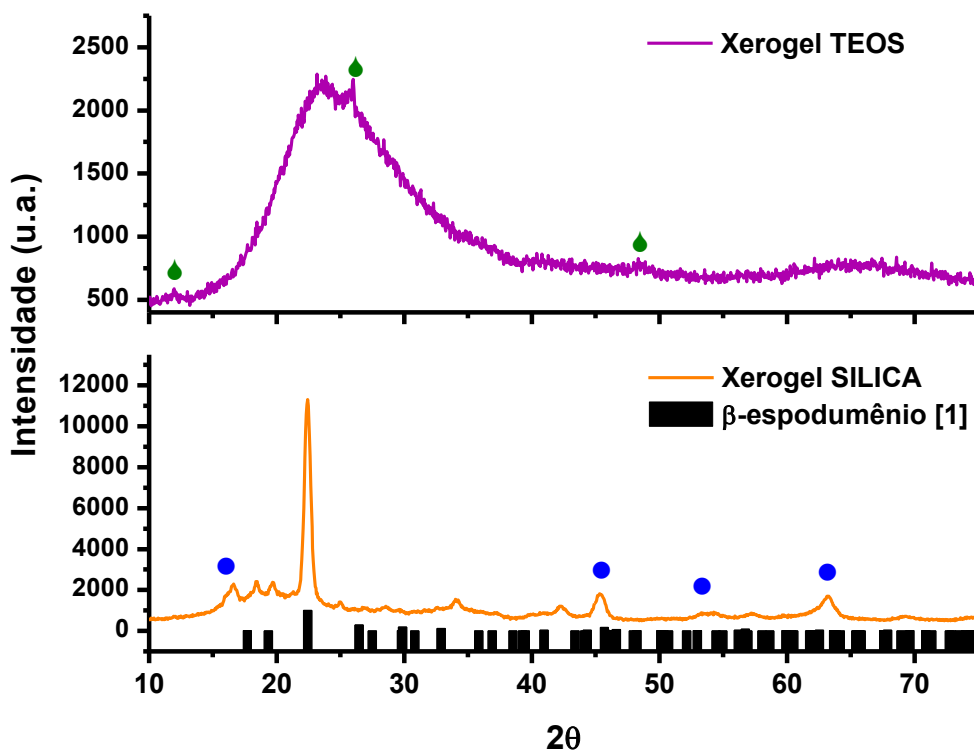


Figura 6.11: Difratoograma dos xerogéis produzidos com TEOS e SÍLICA e pré-calcinado a 600 °C/2 h. Notam-se padrões cristalinos de: β -espodumênio [1], ◆ SiO_2 [2], ● Al_2O_3 [3] .

6.2.2. Resinas

Tendo como base as análises térmicas discutidas anteriormente nas Seções 6.1.3 e 6.1.4, foi realizada uma pré-calcinação a 500 °C/2 h, mostrada na Figura 6.12, para que pudesse ser eliminada grande parte da matéria orgânica existente e posterior calcinação em temperaturas mais altas. Na Figura 6.12 pode ser visto o difratograma da resina produzida com TEOS e com SÍLICA. Nela é possível notar que a amostra produzida com TEOS apresenta um comportamento típico de materiais amorfos e picos cristalinos discretos que estão relacionados com SiO_2 [2], semelhante ao que acontece com o xerogel produzido com TEOS. Já na amostra produzida com SÍLICA, é possível notar a existência de picos cristalinos referentes a precursores óxidos originados durante o processo de produção, que são: LiAlO_2 [4], LiAlSiO_4 [5], Al_2O_3 [6], e Al_2SiO_5 [7]. Observa-se também um fundo ainda amorfo, indicando que ainda há matéria orgânica na amostra.

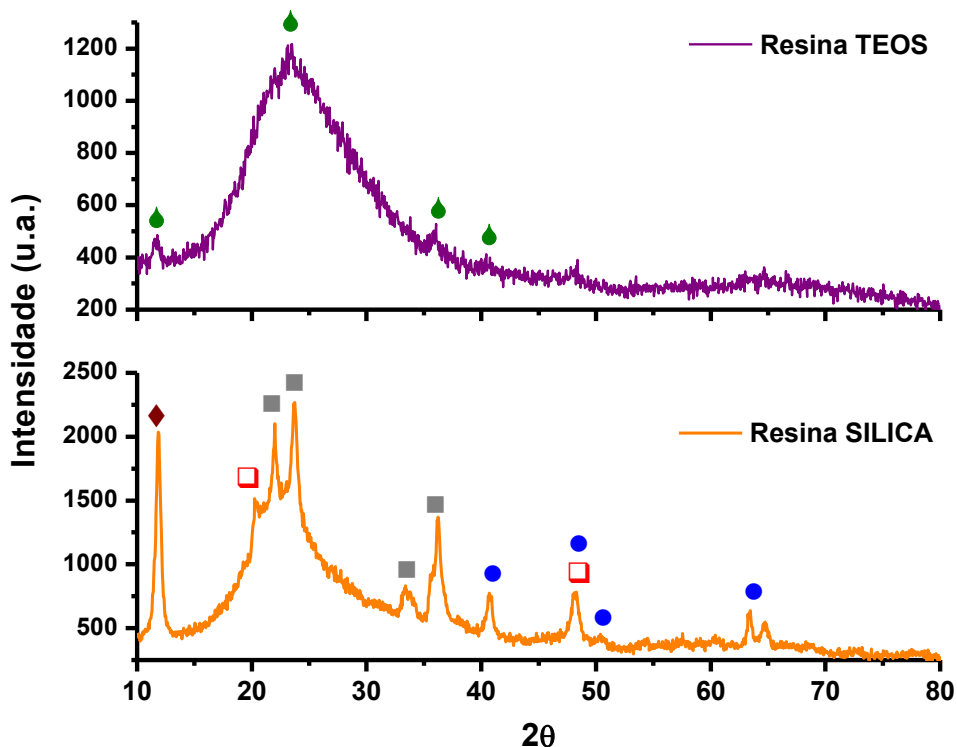


Figura 6.12: Difratograma das resinas produzidas com TEOS (roxo) e SÍLICA (laranja) pré-calcinadas a 500 °C/2 h. Nota-se padrões cristalinos relacionados a: SiO_2 [2], LiAlO_2 [4], LiAlSiO_4 [5], Al_2O_3 [6], e Al_2SiO_5 [7].

Após verificar que as amostras pré-calcinadas a 500 °C/2 h apresentaram um fundo amorfo bastante considerável, fez-se, então, uma nova pré-calцинаção a 600 °C/2 h para verificar o comportamento das amostras, cujos difratogramas são ilustrados na Figura 6.13. Nela pode-se notar que a resina produzida com TEOS e pré-calcinada a 600 °C/2 h apresenta a fase dos LAS desejada, do tipo β -espodumênio [8], porém um fundo amorfo ainda está presente na amostra. Além disso na Figura 6.13, é observado o início da formação da fase β -espodumênio [8], porém o SiO_2 ainda não foi totalmente incorporado na matriz do LAS. Observa-se também a presença de um fundo bastante amorfo e de fases cristalinas minoritárias de óxidos precursores: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [9] e SiO_2 [2].

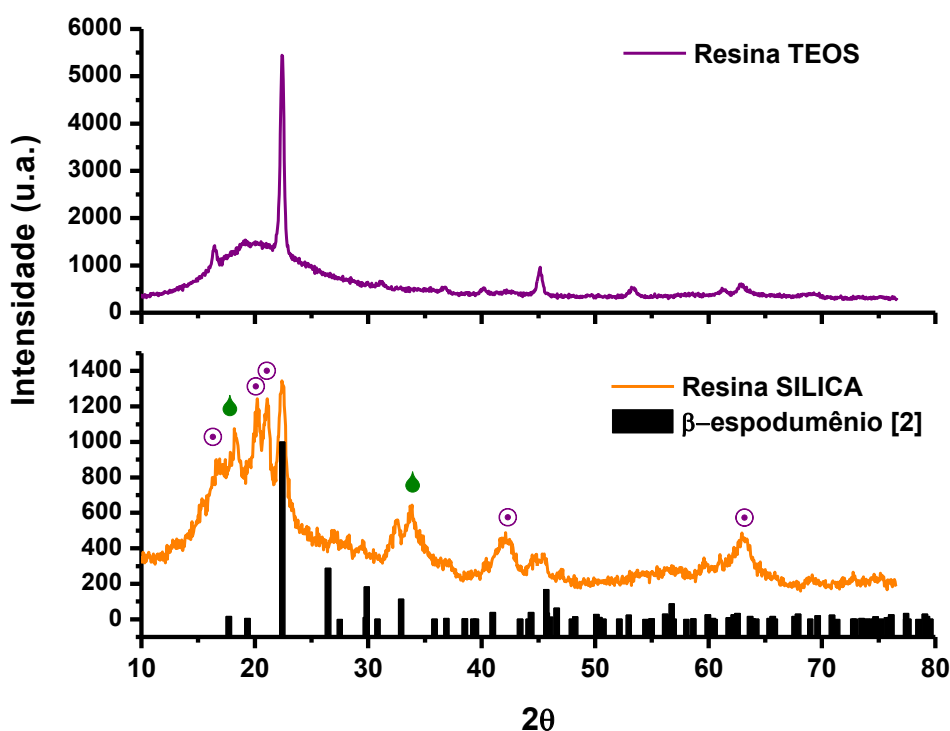


Figura 6.13: Difratograma das resinas produzidas com TEOS e SÍLICA, pré-calcinadas a 600 °C/2 h. Nota-se padrões cristalinos relacionados a: β -espodumênio [8], $\odot$ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [9] e $\blacklozenge$ SiO_2 [2].

6.2.3. Método sol-gel proteico

6.2.3.1. Amostras produzidas com SÍLICA

Tendo como base as informações obtidas a partir das medidas de análise térmica, apresentadas nas Figuras 6.1 e 6.2, as temperaturas de pré-calcinação e de calcinação da amostra produzida com SÍLICA puderam ser estimadas a fim de obter maiores informações sobre sua evolução estrutural. As análises térmicas mostraram que a formação de fases cristalinas do material se inicia em torno de 700 °C após a liberação de praticamente toda a matéria orgânica da amostra.

A Figura 6.11 comprova o que foi discutido nas medidas de análises térmicas e mostra que nessa temperatura ainda há matéria orgânica residual a ser eliminada em torno de 670 °C. Assim, o xerogel foi pré-calcinado a 700 °C a fim de ser eliminada praticamente toda a matéria orgânica que existe na amostra. Posteriormente foram feitas calcinações em temperaturas de 800 °C a 1100 °C, todas mantidas no patamar por duas horas.

A Figura 6.14 mostra os resultados dos padrões de DRX para as diferentes temperaturas de calcinação e o padrão de difração do LAS do tipo β -espodumênio proposto por Clarke e Spink¹⁰ [8] para comparação. Há também padrões de difração para as fases minoritárias: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ¹ [11] e Al_2O_3 ¹ [10].

Observa-se que a fase desejada do LAS está presente desde a primeira temperatura analisada (600 °C/2 h), no entanto na Figura 6.14 fica evidente a presença de outras fases minoritárias não relacionadas com a fase esperada e a ausência do fundo amorfo que aparece com a pré-calcinação a 600 °C/2 h, na Figura 6.11. Tais fases minoritárias indicam que o método sol-gel proteico viabiliza, além da produção do LAS na fase β -espodumênio, a produção de óxidos precursores para esse material. Esses óxidos se encontram nas temperaturas de calcinação de 700 °C/2 h, 800 °C/2 h e 900 °C/2 h, como mostra a Figura 6.14.

No padrão de difração da amostra calcinada a 900 °C/2 h, Figura 6.14, pode-se observar uma redução da presença dos óxidos precursores ocasionada pela redução de picos de difração associados àqueles, o que indica uma melhor mistura entre os reagentes, mas ainda sem formação de fase única do LAS. Isso implica que uma reação de estado sólido acontece ao longo do tratamento térmico, a qual mostra que uma rota híbrida acontece entre o método sol-gel proteico e a síntese de estado sólido para o material produzido com SiO_2 [52].

¹⁰ Disponível em: <http://www.portaldapesquisa.com.br>.

A fase única do LAS do tipo β -espodumênio é obtida na calcinação a 1000 °C/2 h e é mantida na calcinação a 1100 °C/2 h.

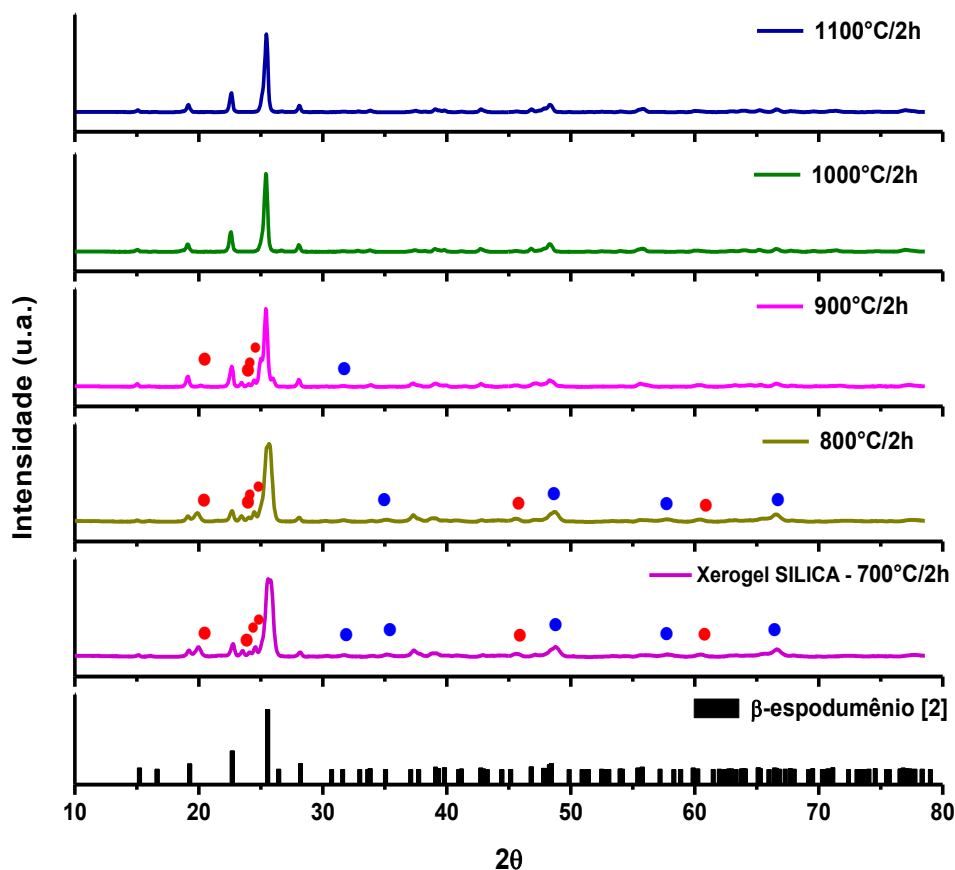


Figura 6.14: DRX das amostras de LAS produzidas com SÍLICA. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8]; Al_2O_3 , [10]; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, [11].

6.2.3.2. Amostras produzidas com TEOS

Na amostra produzida com TEOS pelo método sol-gel proteico, as medidas térmicas, Figuras 6.4 e 6.5, mostraram que a formação do LAS é iniciada em torno de 640 °C. O difratograma da Figura 6.11 ilustra que abaixo da temperatura indicada pelas análises térmicas (640 °C), a amostra exibe um comportamento típico de material amorfo, com picos cristalinos bastantes discretos referentes ao SiO_2 . Com base nisso, a temperatura de pré-calcinação foi determinada em 700 °C, análogo ao que foi feito para as amostras produzidas com SÍLICA; e as temperaturas de calcinação foram também de 800 °C a 1100 °C.

Na Figura 6.15 observa-se que a fase cristalina desejada foi encontrada para todas as temperaturas de calcinação. Nas calcinações de 700 e 1100 °C ocorreu a presença de fase

minoritária de SiO_2 , e a fase única pode ser encontrada nas temperaturas de 800 a 1000 °C, o que confirma os resultados obtidos nas medidas de análise térmica do material.

Em 1100 °C a presença do SiO_2 pode ser devido a amostra ter sido submetida a calcinação em atmosfera aberta. Isso implica uma grande disponibilidade de oxigênio que pode ser incorporado na matriz do LAS por causa da agitação térmica durante a calcinação.

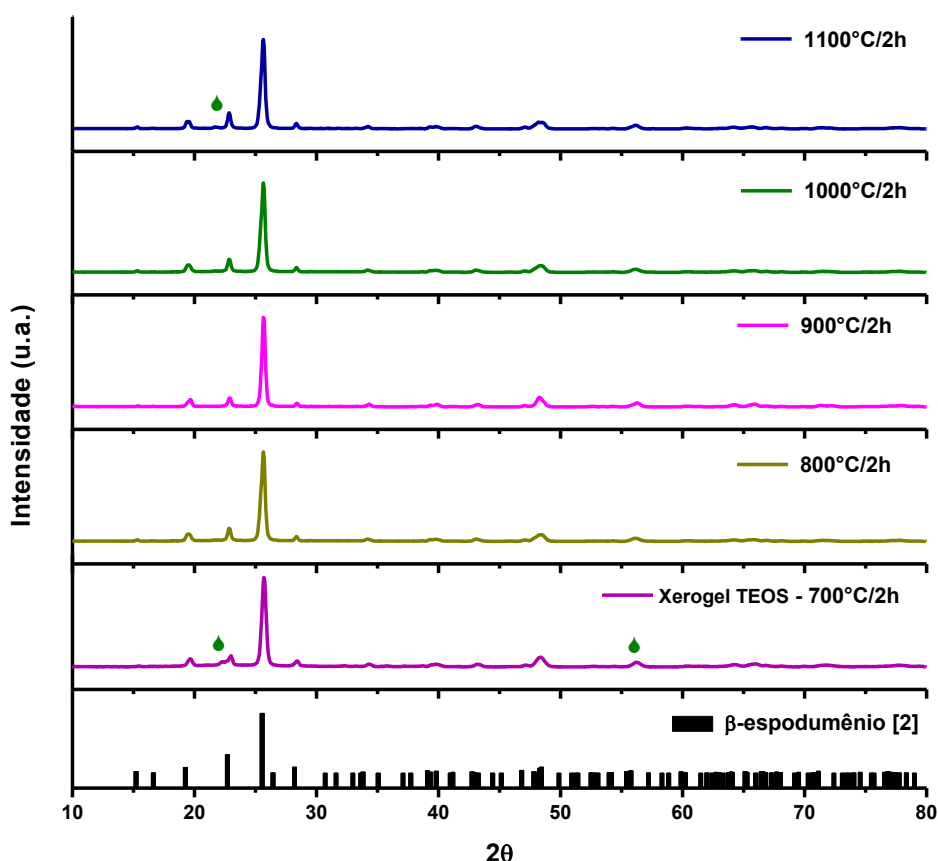


Figura 6.15: DRX das amostras de LAS produzidas com TEOS. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8] e de SiO_2 [12].

Fazendo uma comparação entre a amostra produzida por SÍLICA (Figura 6.14) e a produzida por TEOS (Figura 6.15), pode-se perceber que a temperatura de calcinação em que é obtida a fase cristalina única do LAS do tipo β -espodumênio é menor na amostra produzida com TEOS, visto que a fase única é obtida em 800 °C/2 h. Isso se deve ao fato de que essas amostras são produzidas com reagentes solúveis no método sol-gel proteico, favorecendo a formação da fase única em uma temperatura mais baixa.

6.2.4. Método Pechini

6.2.4.1. Amostras produzidas com SÍLICA

Na amostra produzida com SÍLICA pelo método Pechini, as medidas térmicas, Figuras 6.6 e 6.7, mostraram que o início da formação do LAS deve acontecer em torno de 600 °C. O difratograma da Figura 6.12 mostra que até 500 °C a amostra exibe um fundo amorfo, com picos cristalinos referentes a presença de precursores óxidos. Já o difratograma da Figura 6.13 mostra o aparecimento da fase desejada do LAS, a presença de precursores óxidos e um fundo amorfo, indicando a existência de matéria orgânica. Significa dizer que o SiO₂ ainda não foi incorporado na matriz do LAS e que, a partir de 600 °C, pode ocorrer mistura dos óxidos a fim de formar uma fase única.

Com base nisso, foi estipulada a temperatura de pré-calcinação como sendo de 700 °C; e as temperaturas de calcinação de 800 °C a 1100 °C. A Figura 6.16 mostra os resultados dos padrões de DRX para as diferentes temperaturas de calcinação e o padrão de difração do LAS do tipo β -espodumênio proposto por Clarke e Spink [8] para comparação. Há também padrões de difração para as fases minoritárias: Li₂Si₂O₅ [11] e Al₂SiO₅ [7].

Observa-se que a fase desejada do LAS está presente desde a primeira temperatura analisada (600 °C/2 h, Figura 6.13), porém a essa temperatura ainda há presença de um fundo amorfo bastante significativo. No entanto com uma pré-calcinação a 700 °C/2 h, Figura 6.16, fica evidente a ausência do fundo amorfo e a presença de precursores óxidos expostos em outras fases minoritárias não relacionadas com a fase esperada. Tais fases minoritárias indicam que a reação pelo método Pechini também viabiliza além da produção do LAS na fase β -espodumênio a produção de óxidos precursores para esse material, assim como foi descrito para a amostra produzida com SÍLICA pelo método sol-gel proteico. Esses óxidos são encontrados nas amostras produzidas com temperaturas de calcinação de 700 °C/2 h, 800 °C/2 h e 900 °C/2 h, como mostra a Figura 6.17.

No padrão de difração da amostra calcinada a 900 °C/2 h, Figura 6.19, pode-se observar o aparecimento de mais um precursor óxido, o que indica a ocorrência de mistura entre os reagentes, mas ainda sem formação de fase única do LAS. Isso favorece a hipótese de uma rota híbrida, descrita anteriormente, também no método Pechini com amostras produzidas com SiO₂ [52]. A fase única do LAS do tipo β -espodumênio é obtida na calcinação a 1000 °C/2 h e é mantida na calcinação a 1100 °C/2 h, semelhante ao que acontece com a amostra de SÍLICA produzida pelo método sol-gel.

Considerando a hipótese da rota híbrida, pode-se afirmar que, para a amostra de SÍLICA produzida pelo método Pechini, há também ocorrência de transição de fase do α -quartzo para o β -quartzo, conforme mostra o diagrama de fases do SiO_2 na Figura 6.3, fazendo com que o óxido seja incorporado na matriz do LAS.

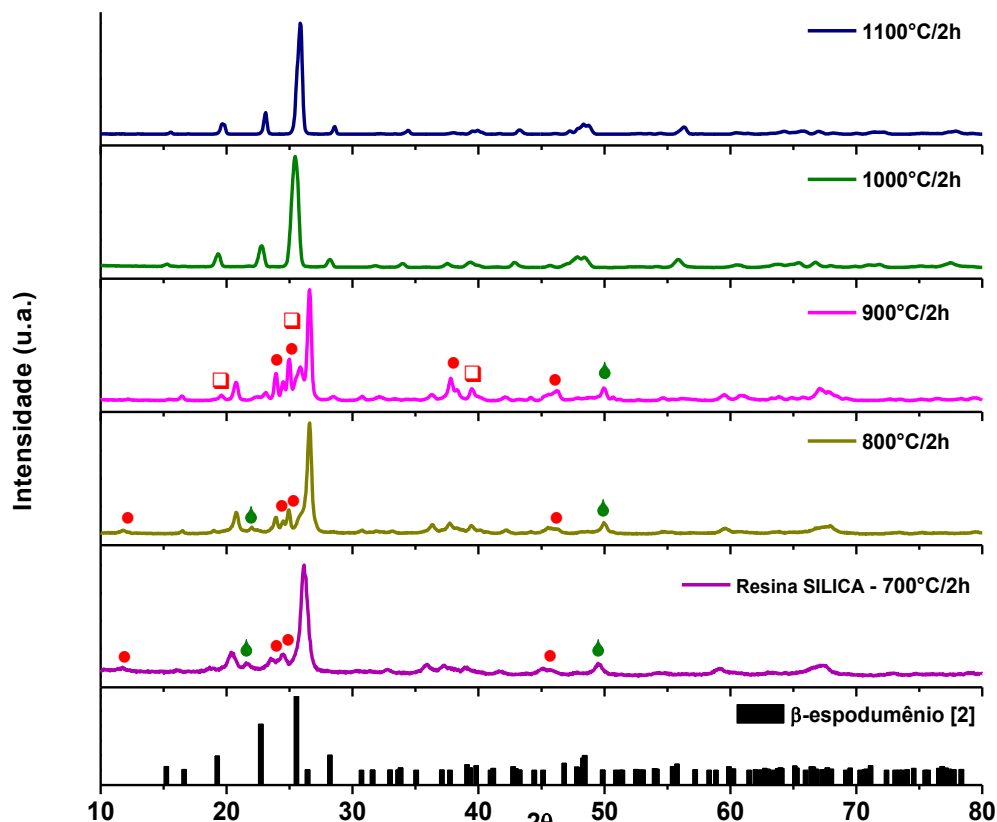


Figura 6.16: DRX das amostras de LAS produzidas com SÍLICA. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8]; $\bullet$ $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, [11]; $\blacklozenge$ SiO_2 [12] e $\square$ Al_2SiO_5 [7].

6.2.4.2. Amostras produzidas com TEOS

Na amostra produzida com TEOS pelo método Pechini, as medidas térmicas, Figuras 6.8 e 6.9, mostraram que o início da formação do LAS deve acontecer em torno de 600 °C. O difratograma da Figura 6.12 mostra que a 500 °C a amostra exibe um comportamento típico de material amorfo, com picos cristalinos bastantes discretos referentes ao SiO_2 . Na Figura 6.13 o difratograma mostra a fase dos LAS desejada, porém um fundo amorfo ainda está presente na amostra. Assim, foi estabelecida que a temperatura de pré-calcinação é também, 700 °C; e as temperaturas de calcinação foram também de 800 °C a 1100 °C.

A fase desejada do LAS já se encontra presente para amostras produzidas com TEOS desde a calcinação a 600 °C/2 h, como mostra a Figura 6.13. Na Figura 6.17 os resultados dos

padrões de DRX podem ser vistos para as diferentes temperaturas de calcinação, bem como o padrão de difração do LAS do tipo β -espodumênio proposto por Clarke e Spink [8] para comparação.

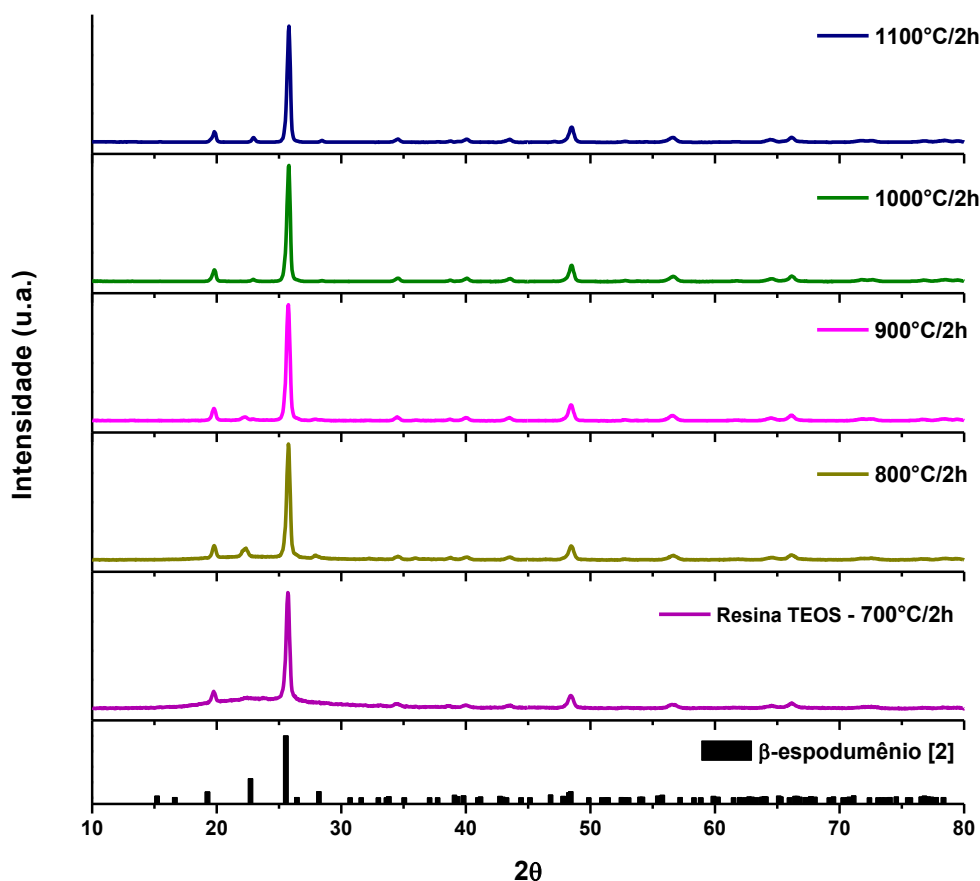


Figura 6.17: DRX das amostras de LAS produzidas com TEOS. Os padrões de DRX são de: β -espodumênio [8].

No difratograma da resina produzida com TEOS e calcinada a 700 °C/2 h pode-se ver que ainda há resíduo de matéria orgânica no intervalo de 10 a 40° (em 2θ), o que provoca o fundo amorfo. O mesmo acontece com a amostra calcinada a 800 °C/2 h de maneira mais sutil, ver Figura 6.18, evidenciando que o aumento da temperatura leva a perda da matéria orgânica, como foi visto nas medidas de análises térmicas. Somente a partir da amostra calcinada a 900 °C/2 h é que se obtêm o LAS na fase única, β -espodumênio.

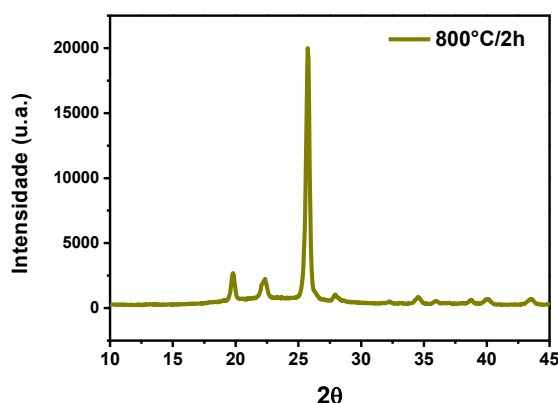


Figura 6.18: Difratoograma da amostra de $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ produzidas com SiO_2 . Área ampliada para visualização da parte amorfa ainda existente.

Fazendo uma comparação entre a amostra produzida por SÍLICA (Figura 6.18) e a produzida por TEOS (Figura 6.19), ambas pelo método Pechini, pode-se perceber que a temperatura de calcinação em que é obtida a fase cristalina única do LAS do tipo β -espodumênio é menor na amostra produzida com TEOS, visto que a fase única é obtida a partir de 700 °C/2 h, porém somente a partir de 900 °C/2 h é que se tem a fase única na ausência de um fundo amorfo. Isso se deve ao fato de que os reagentes utilizados na produção das amostras de TEOS são solúveis no método Pechini, favorecendo a formação da fase única em uma temperatura mais baixa do que quando comparado com a amostra produzida com SÍLICA pelo mesmo método.

Um comparativo também pode ser feito entre as amostras produzidas de ambos os métodos. As temperaturas de formação de fase única do LAS para todas as quatro amostras estão dispostas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Identificação da temperatura de formação de fase única do LAS para os métodos Pechini e sol-gel proteico.

Temperatura de formação de fase do LAS		
Método Sol-gel Proteico	SÍLICA	1000 °C
	TEOS	800 °C
Método Pechini	SÍLICA	1000 °C
	TEOS	900 °C

A partir da Tabela 6.2 pode-se perceber que ambos os métodos (Pechini e sol-gel proteico) são eficientes para a produção de LAS utilizando um reagente não solúvel durante o processo, o SiO_2 . Quanto às amostras preparadas com TEOS, que se trata de um reagente solúvel no meio das soluções de ambos os métodos, as temperaturas de formação de fase do LAS tendem a ser menores do que quando comparadas com as amostras produzidas com SÍLICA. Para essas amostras, os dois métodos de produção foram eficientes também, porém no método sol-gel proteico a amostra é obtida com fase única do LAS em uma temperatura 100 °C mais baixa que a amostra preparada com o método Pechini. Isso leva a crer que o método sol-gel proteico, do ponto de vista da temperatura de formação da fase única, é mais eficaz para a produção de amostras usando TEOS como fonte de silício. Isso não significa dizer que o método Pechini seja uma rota ineficiente, apenas que a temperatura de formação é 100 °C mais alta, para as amostras com TEOS.

Outro comparativo pode ser feito com as amostras de LAS produzidas pelo método da desvitrificação por Souza [16] e d'Amorim [68]. Souza [16] produziu amostras do LAS variando a temperatura de calcinação, tempo de permanência e controlando o resfriamento. A amostra foi feita usando reagentes sólidos nas seguintes proporções: 57,75% de SiO_2 , 24,50% de Al_2O_3 e 17,75% de Li_2CO_3 . A fase única do β -espodumênio foi obtida através da seguinte produção: fusão a 1450 °C/4 h e resfriamento com uma taxa constante durante 20 horas até temperatura ambiente. Já d'Amorim [68] produziu amostras de LAS também na fase β -espodumênio através da fusão dos mesmos reagentes precursores utilizados por [16]. Assim, foi realizada a fusão dos reagentes a 1475 °C/4 h, seguido de resfriamento lento distribuído em três partes: de 1475 °C até 1000 °C com taxa de resfriamento de 10 °C/h; de 1000 °C até 500 °C, taxa de 28 °C/h; e de 500 °C até a temperatura ambiente com resfriamento livre.

Com base nas informações acima, pode-se montar uma tabela a fim de comparar as condições de produção das amostras. A Tabela 6.3 mostra as temperaturas em que se obtém a fase única na produção de LAS. Observa-se que as temperaturas em que o LAS é formado são menores nas amostras produzidas pelos métodos Pechini e Sol-gel proteico, sendo o último o que apresenta a menor temperatura de formação na amostra feita com TEOS, a 800 °C/2 h. Considerando apenas a importância da redução de temperatura na formação de um material, é possível afirmar que as amostras produzidas pelo método sol-gel proteico utilizando o TEOS como fonte de silício, é o mais indicado para se obter LAS na fase β -espodumênio.

Além disso, o método da desvitrificação apresenta algumas desvantagens com relação a produção de materiais policristalinos, dentre elas o fato que se trata de uma síntese de estado

sólido com resfriamento bastante lento. Isso faz com que a mistura dos reagentes precursores seja de suma importância para a produção, visto que uma má homogeneização pode levar a formação de fases cristalinas não desejadas [68]. No entanto, a produção por esse método não apresenta consideráveis perdas de massa durante a produção, o que ajuda nos custos de produção.

Já o método sol-gel proteico e o Pechini tem como principal desvantagem a grande perda de massa da amostra durante a produção. No entanto em ambos os métodos o tempo de produção é bastante reduzido quando comparado com o método da desvitrificação, o que favorece a produção em escala industrial. Levando em conta os custos para a produção de policristais, o método que se apresenta como sendo o de menor custo é o método sol-gel proteico, pois necessita de reagentes baratos para a sua produção, quando comparado com o Pechini e desvitrificação. Sendo assim, pode-se afirmar que o método que se mostrou mais vantajoso para a produção do LAS foi o sol-gel proteico utilizando a gelatina comestível como precursor orgânico.

Tabela 6.3: Identificação da temperatura de formação de fase única do LAS para os métodos Pechini, Sol-gel Proteico e Desvitrificação.

	Temperaturas de formação de fase do LAS		Resfriamento
Método Sol-gel Proteico	SÍLICA	1000 °C/2 h	Livre
	TEOS	800 °C/2 h	Livre
Método Pechini	SÍLICA	1000 °C/2 h	Livre
	TEOS	900 °C/2 h	Livre
Método da desvitrificação	Souza [16]	1450 °C/4 h	Taxa constante durante 20 h
	d' Amorim [68]	1475 °C/4 h	10 °C/h
			28 °C/h
			Livre

6.3. Refinamento Rietveld

A fim de realizar uma comparação baseada em uma análise mais precisa das amostras produzidas pelos dois métodos, foi realizado o refinamento Rietveld dos seus difratogramas. Para isso, as amostras foram escolhidas visando sua utilização nas medidas de TL. As amostras foram escolhidas tendo com base a temperatura de formação da fase única e a sua coloração. Para os casos de luminescência é desejável que as amostras apresentem uma coloração branca para evitar uma possível auto-absorção da luz emitida pela amostra. Sendo assim, as amostras escolhidas para realização das medidas TL estão dispostas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Disposição das amostras escolhidas para realização das medidas de TL.

	Impressão de Coloração		Temperatura escolhida
Método Sol-gel Proteico	TEOS	Branca	1000 °C/2 h
	SÍLICA	Branca	1000 °C/2 h
Método Pechini	TEOS	Cinza Claro	1100 °C/2 h
	SÍLICA	Branca	1100 °C/2 h

Nas Figuras 6.19 a 6.22, estão dispostos os gráficos do refinamento realizado para as amostras escolhidas. Em todos os casos foi utilizado para a realização do refinamento o padrão do β -espodumênio de [8]. É verificado que o ajuste de refinamento se deu de forma satisfatória confirmando a fase única, β -espodumênio, e o sucesso das rotas utilizadas na produção de LAS.

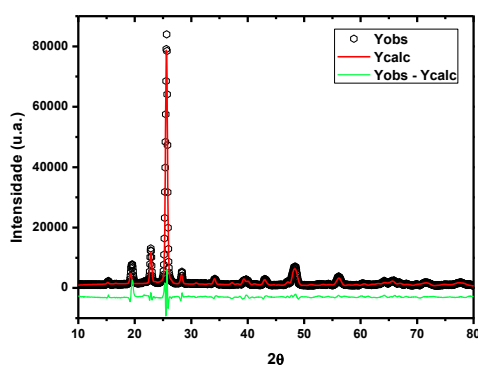


Figura 6.19: Refinamento da amostra produzida com TEOS pelo método sol-gel proteico.

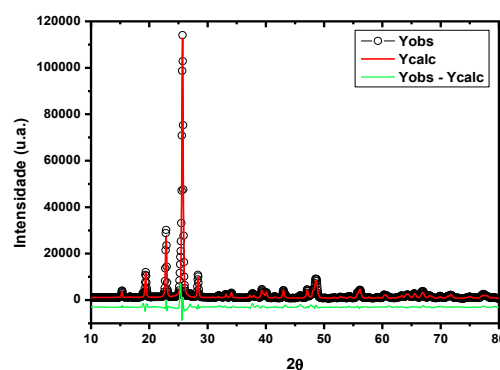


Figura 6.20: Refinamento da amostra produzida com SÍLICA pelo método sol-gel proteico.

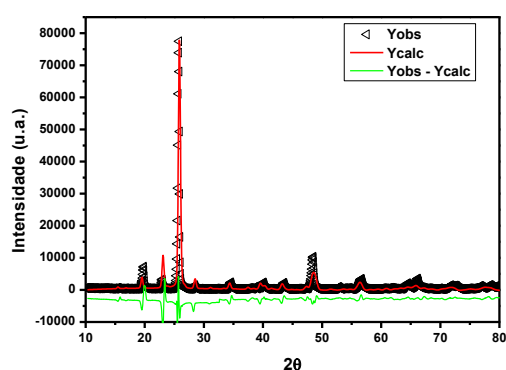


Figura 6.21: Refinamento da amostra produzida com TEOS pelo método Pechini.

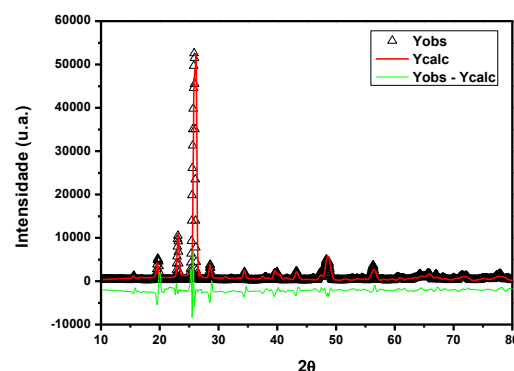


Figura 6.22: Refinamento da amostra produzida com SÍLICA pelo método Pechini.

A partir do refinamento, podem-se obter informações sobre a estrutura cristalina do material, tais como parâmetros de rede e volume da célula unitária. Essas informações estão dispostas na Tabela 6.5 e confirmam que todas as amostras apresentam fase única do tipo β -espodumênio, de estrutura tetragonal.

Tabela 6.5: Disposição dos parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de LAS produzidas e do padrão do LAS utilizado, na fase β -espodumênio.

	Grupo Espacial	Parâmetros de rede							Volume da célula unitária
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	α	β	γ		
Padrão de Clarke e Spink [8]	P 43 21 2	7.534(5)	7.534(5)	9.158(9)	90°	90°	90°	519,82	
TEOS por sol-gel proteico	P 43 21 2	7.50(4)	7.50(4)	9.08(4)	90°	90°	90°	512,104 (±0,036)	
SÍLICA por sol-gel proteico	P 43 21 2	7.49(4)	7.49(4)	9.03 (4)	90°	90°	90°	511,08 (±0,24)	
TEOS por Pechini	P 43 21 2	7.51(4)	7.51(4)	9.05(4)	90°	90°	90°	506,69 (±0,062)	
SÍLICA Pechini	P 43 21 2	7.52(4)	7.52(4)	9.07(4)	90°	90°	90°	513,68 (±0,38)	

Na Tabela 6.5 pode-se verificar que a fase desejada de β -espodumênio com estrutura tetragonal foi encontrada, bem como informações de parâmetros de rede e volume da célula unitária. As informações se mostraram satisfatórias quando analisada os parâmetros de rede

das células unitárias, os quais coincidem com os do padrão utilizado [8] dentro da faixa de incerteza. Porém o mesmo não é visto para os resultados do volume da célula unitária, os quais se mostraram menores que o volume do padrão utilizado e não coincidiram entre si. Isso pode ser atribuído ao tamanho da célula unitária que deve ser diferente em cada uma das amostras preparadas, porém essa suposição precisa ser melhor analisada através de cálculos para estipular os valores do tamanho as partículas.

6.4. Curvas de Emissão TL

Antes de dar início a explanação dos resultados e discussões das curvas de emissão TL, cabe dizer que a posição dos picos TL e suas intensidades podem variar conforme a amostra usada ou a existência de erros sistemáticos na avaliação da temperatura pelo equipamento, dentre outros fatores.

As curvas de emissões termoluminescentes foram obtidas das amostras depois de irradiadas em doses distintas.

6.4.1. Método Sol-gel Proteico

6.4.1.1. Amostras produzidas com TEOS

A Figura 6.23 mostra as curvas TL da pastilha produzida com TEOS pelo método sol-gel proteico e irradiada com doses que vão de 1 a 5 Gy. A amostra apresenta picos TL pouco intensos, mesmo quando absorve doses baixas de irradiação. Na Figura 6.23 pode-se observar a presença de picos TL quando a amostra é irradiada com uma dose equivalente a 1 Gy. Nesta mesma figura observa-se a presença de vários picos TL sobrepostos em 215, 221, 227, 235 e 242 °C para a amostra irradiada com 5 Gy.

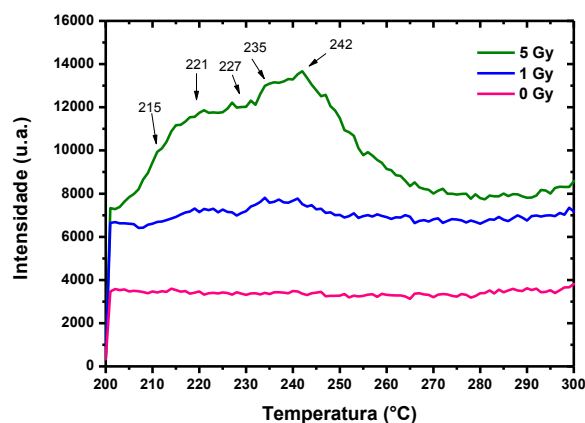


Figura 6.23: Curva de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método sol-gel proteico. As pastilhas foram irradiadas com 1 e 5 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

A Figura 6.24 mostra curvas de emissão TL em doses de 10 a 50 Gy. Um pico TL bastante proeminente pode ser visto quando a amostra é irradiada com uma dose de 40 Gy em torno de 243 °C, e mais dois picos menos intensos em 294 e 298 °C. Quando irradiada com 30 Gy pode-se notar a presença de picos sobrepostos que geram uma banda de emissão que vai de 243 °C até 258 °C. Na curva em torno de 20 Gy há picos sobrepostos em 242 °C e um ombro em 233 °C. Pode-se perceber que o pico em torno de 243 °C cresce com o aumento da dose, exceto na pastilha irradiada com 50 Gy, a qual mostra um pico TL de intensidade mais baixa que os outros em torno de 251 °C. A Figura 6.25 mostra a curva de dose-resposta. Ela indica que a intensidade do pico TL aumenta com a dose absorvida.

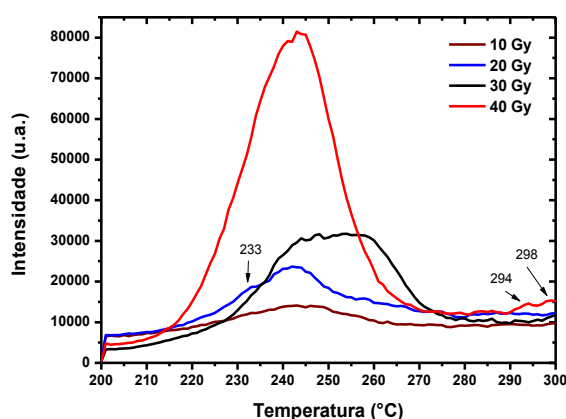


Figura 6.24: Curvas de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método sol-gel proteico. As pastilhas foram irradiadas com doses de 10 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

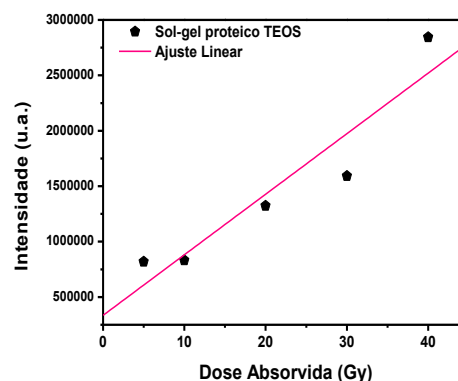


Figura 6.25: Curvas de dose-resposta da pastilha de TEOS pelo método sol-gel proteico com doses de 5 a 40 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

6.4.1.2. Amostras produzidas com SÍLICA

A Figura 6.26 mostra as curvas TL da amostra produzida com SÍLICA pelo método sol-gel proteico, irradiada com doses que vão de 5 a 50 Gy. Na emissão TL relacionada com a dose de 50 Gy, pode ser observado dois picos sobrepostos bastante intensos em 277 °C e 284 °C, podendo haver ainda mais. Quando irradiada com 40 Gy pode-se notar a presença de picos sobrepostos em 295 °C e um ombro em 259 °C. É possível notar que a intensidade TL cresce com o aumento da dose absorvida, como mostra o gráfico da curva dose-resposta na Figura 6.27.

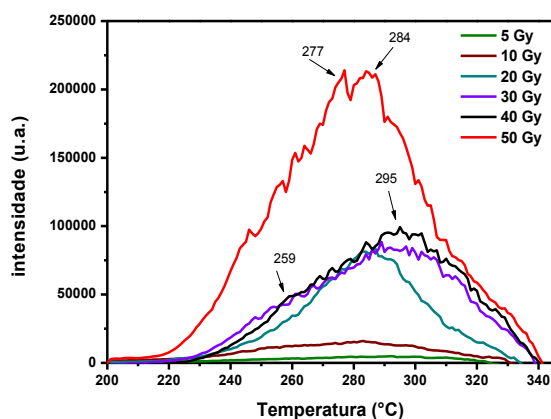


Figura 6.26: Curvas de emissão TL da pastilha de SÍLICA pelo método sol-gel proteico. As pastilhas foram irradiadas com doses de 5 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

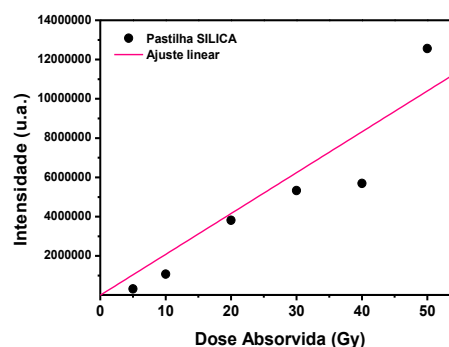


Figura 6.27: Curvas de dose-resposta da pastilha de SÍLICA pelo método sol-gel proteico com doses de 5 a 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

6.4.2. Método Pechini

6.4.2.1. Amostras produzidas com TEOS

A Figura 6.28 mostra as curvas TL da pastilha produzida com TEOS pelo método Pechini e irradiada com doses que vão de 1 a 5 Gy. Observa-se novamente que as pastilhas de LAS são bastante sensíveis à radiação, visto que emite um pico TL quando irradiado com dose de 1 Gy, semelhante ao que acontece nas amostras produzidas pelo método sol-gel proteico. Diversos picos sobrepostos podem ser vistos na pastilha irradiada com 5 Gy. Estes estão dispostos nas seguintes temperaturas: 233, 243, 262, 281, 293 e 311 °C, sendo que o mais proeminente em torno de 293 °C.

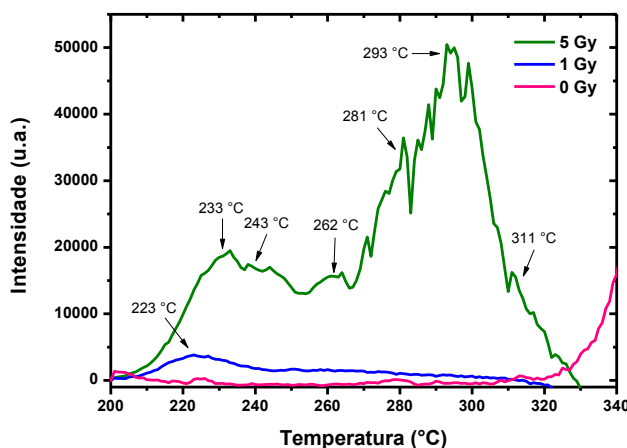


Figura 6.28: Curvas de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método Pechini. As pastilhas foram irradiadas com doses de 1 e 5 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Diversos picos sobrepostos também podem ser encontrados nas curvas TL para doses de 10 a 50 Gy. A pastilha irradiada com 50 Gy apresenta a curva TL com diversos picos em: 231, 257, 261, 268, 280 e 304 °C. A pastilha irradiada com dose de 40 Gy apresenta picos em 220 °C e 251 °C, sobrepostos por outros. Na curva TL para as doses de 20 e 30 Gy, há picos em 222 °C e 259 °C. Um crescimento de intensidade TL com o aumento da dose absorvida pode ser observado nos picos em torno de 231 °C e 257 °C. No gráfico de dose-resposta pode ser observado que a intensidade TL cresce com o aumento da dose absorvida, ver Figura 6.30.

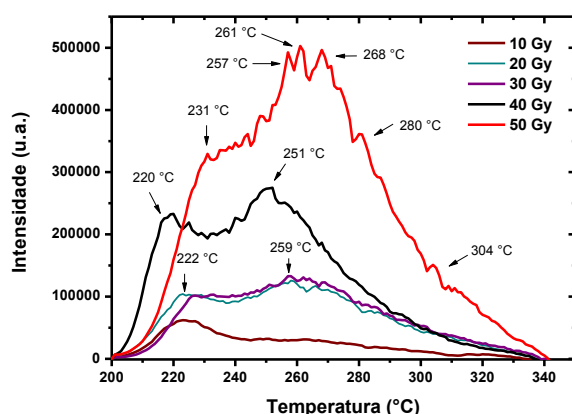


Figura 6.29: Curvas de emissão TL da pastilha de TEOS pelo método Pechini. As pastilhas foram irradiadas com doses de 10 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

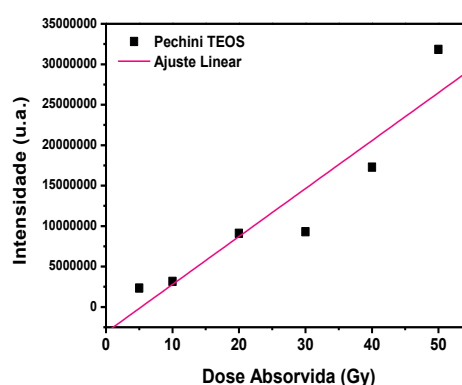


Figura 6.30: Curvas de dose-resposta da pastilha de TEOS pelo método Pechini com doses de 5 a 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

6.4.2.2. Amostras produzidas com SÍLICA

No gráfico da Figura 6.31 as curvas de emissão TL da pastilha produzida com SÍLICA pelo método Pechini e irradiada com doses que vão de 5 a 50 Gy. Na curva TL relacionada com a dose de 50 Gy, observa-se a presença de picos sobrepostos bastante intensos sendo o mais proeminente em 274 °C, ocorrendo ainda outros em 251, 294 e 290 °C. Na curva relacionada com a dose de 40 Gy pode-se notar a presença de picos sobrepostos em 256, 275 e 288 °C. É possível através do gráfico da Figura 6.32 que a intensidade TL cresce com o aumento da dose absorvida.

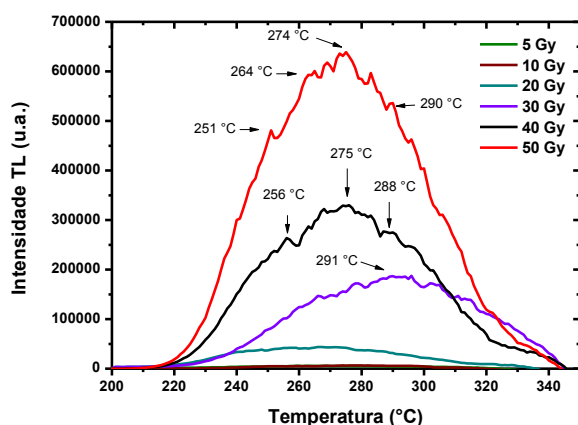


Figura 6.31: Curvas de emissão TL da pastilha de SÍLICA pelo método Pechini. As pastilhas foram irradiadas com doses de 5 e 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

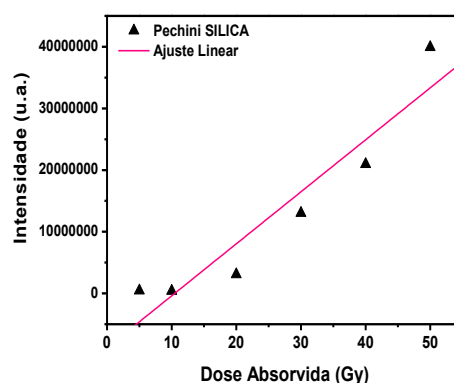


Figura 6.32: Curvas de dose-resposta da pastilha de SÍLICA pelo método Pechini com doses de 5 a 50 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

As curvas de dose-resposta das pastilhas servem para realizar uma avaliação mais precisa dos comportamentos dos picos de emissão TL em função da dose absorvida. Elas foram obtidas a partir da integração da área abaixo de cada curva, com isso, pode-se obter o gráfico da resposta TL em função da dose absorvida.

Nas curvas de dose-resposta das pastilhas mostram, de maneira geral, que a resposta TL está proporcional com a taxa de dose absorvida pelo material, indicando que a intensidade TL aumenta com o aumento da dose absorvida pela amostra. Isso implica que a intensidade da emissão TL aumenta com o aumento da temperatura, ou seja, quanto maior for a temperatura maior será a quantidade de energia cedida para a amostra o que gera uma maior probabilidade de recombinação do par elétron-buraco.

Vale ressaltar que Souza *et al.* [13] obtiveram um pico bastante intenso em 180 °C de amostras de LAS na fase β -espodumênio. Ferraz *et al.* [14] produziram policristais sintéticos de β -espodumênio puro com curvas de emissão TL em 180 e 280 °C. Já d'Amorim [68]

produziu policristais sintéticos de β -espodumênio com curvas de emissão em torno de 130 °C. Todas essas amostras foram irradiadas com fontes gama.

6.4.3. Curva de comparação das intensidades TL

A fim de estabelecer uma comparação entre as amostras para verificar qual amostra é mais sensível a radiação foi colocado em um gráfico as intensidades de todas as amostras com a dose escolhida de 40 Gy. A Figura 6.33 mostra o gráfico das intensidades das amostras produzidas. Nela pode-se observar que as amostras produzidas pelo método Pechini são mais sensíveis à radiação que as amostras produzidas pelo método sol-gel proteico. Isso se deve possivelmente ao fato de que a produção pelo método Pechini apresenta uma homogeneidade no material produzido maior do que o método sol-gel proteico.

Verificando os difratogramas das amostras (Figuras 6.14 a 6.17), pode-se observar que as amostras produzidas pelo método Pechini apresentam uma maior estabilidade no produto final, podendo também influenciar na intensidade TL. Isto é, na Figura 6.15 da amostra produzida com TEOS, observa-se que a temperatura de 1100 °C a fase minoritária do SiO_2 volta a aparecer, o que indica que o material formado apresenta uma certa instabilidade na manutenção de sua rede cristalina. O mesmo não acontece com a amostra produzida com TEOS pelo método Pechini, a fase desejada se mantém constante até a última temperatura medida, 1100 °C. Para as amostras produzidas com SÍLICA a fase desejada se forma em ambos os métodos a 1000 °C, a diferença entre elas pode estar na homogeneidade influenciando a intensidade TL. Outro fato que pode estar influenciando na intensidade TL é o tamanho da partícula, porém esse será melhor investigado em trabalhos futuros.

A Figura 6.34 apresenta as curvas de dose-resposta das amostras produzidas com TEOS e SÍLICA por ambos os métodos com dose de 10 a 40 Gy. Elas confirmam os resultados extraídos da Figura 6.33, de que as amostras produzidas pelo método Pechini são mais sensíveis à radiação do que as amostras produzidas pelo método sol-gel proteico. Pode-se observar também que em todas as amostras a intensidade aumenta com o aumento da dose absorvida, principalmente nas amostras produzidas pelo método Pechini. Porém na amostra produzida com SÍLICA por esse método, o aumento da intensidade em função da dose fica mais evidente e é a que apresenta a maior intensidade na curva TL, como mostra também a Figura 6.33. Isso pode ser justificado mais uma vez, pelo fato de que o método Pechini pode

apresentar uma melhor homogeneidade na produção das amostras de LAS, porém isso precisa ser mais investigado com medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

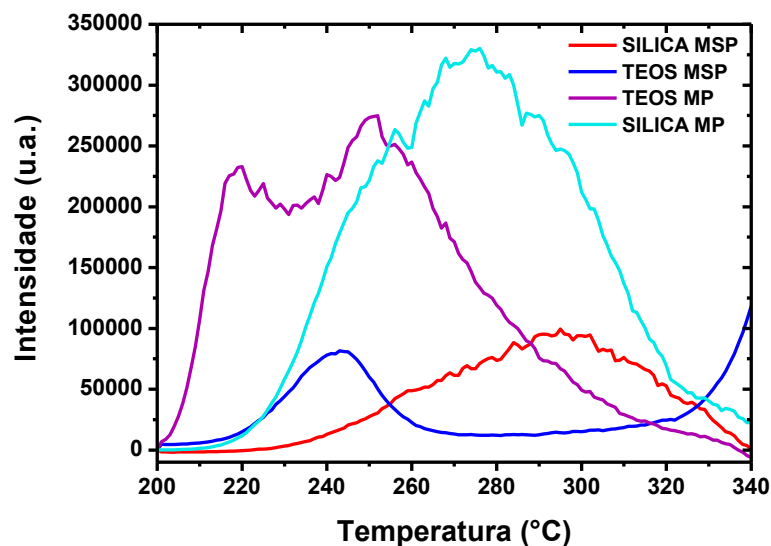


Figura 6.33: Curvas de emissão TL das pastilhas de SÍLICA e TEOS produzidas pelos métodos sol-gel proteico (MGP) e pelo Pechini (MP). As pastilhas foram irradiadas com dose de 40 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

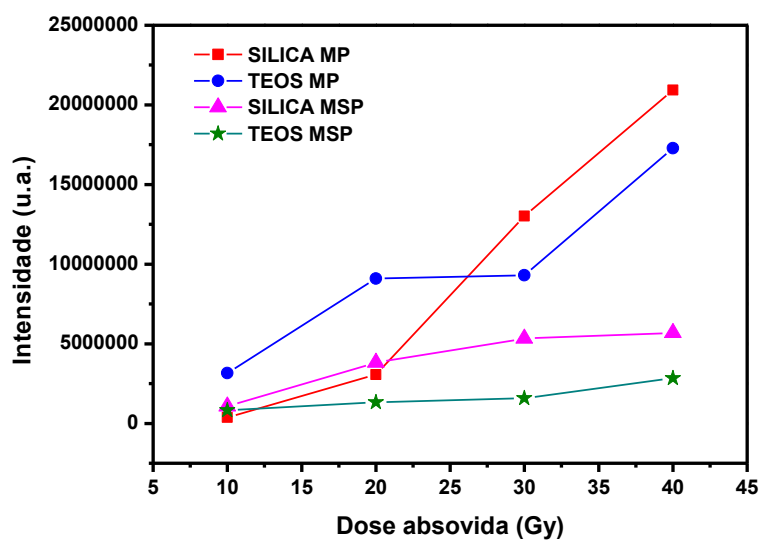


Figura 6.34: Curvas de dose-resposta das pastilhas de SÍLICA e TEOS produzidas pelos métodos sol-gel proteico (MGP) e pelo Pechini (MP). As pastilhas foram irradiadas com dose de 10 a 40 Gy numa fonte beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

7. Conclusões

7.1. Considerações Finais

No presente capítulo serão abordadas as considerações finais sobre os resultados e discussões apresentados no capítulo anterior e a viabilidade dos métodos de produção do LAS.

A produção e caracterização do LAS por novas rotas de produção é a parte mais importante e motivou o presente trabalho. De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que a produção do LAS pelos métodos abordados (Sol-gel proteico e Pechini) foi bem sucedida e demonstra o sucesso das técnicas em produzir amostras desejadas na fase β -espodumênio.

Tanto no método do sol-gel proteico quanto no método Pechini promoveram uma redução na temperatura de formação do LAS quando comparados com o método da desvitrificação [14, 17, 16, 13, 15] ou o método sol-gel convencional [65, 63, 54].

Ambos os métodos se mostraram como rotas viáveis e simples na produção de óxidos. Porém, o método sol-gel proteico apresenta a menor temperatura de formação do LAS na fase desejada, 800 °C/2 h, com a amostra feita com TEOS. Considerando apenas a importância da redução de temperatura na formação de um material, é possível afirmar que as amostras produzidas pelo método sol-gel proteico utilizando o TEOS como fonte de silício é o mais indicado para se obter LAS na fase β -espodumênio, além de ser um método de baixo custo econômico e baixo impacto ambiental por causa do uso de precursores orgânicos.

Ambos os métodos apresentaram como principal desvantagem a grande perda de massa da amostra durante a produção. No entanto, apresentam uma vantagem em relação ao tempo de formação do material, que é bastante reduzido quando comparado com o método da desvitrificação [14, 17, 16, 13, 15], favorecendo a produção em escala industrial.

Por meio das medidas térmicas (TGA/DTG/DTA) foi possível confirmar a grande perda de massa das amostras no intervalo de 20 a 600 °C. As amostras produzidas pelo método Pechini foram as que mais sofreram perda de massa. Através do refinamento, pode-se verificar que foi encontrada a fase desejada de β -espodumênio com estrutura tetragonal. Podem-se verificar também informações de parâmetros de rede e volume da célula unitária.

Essas informações se mostraram satisfatórias, visto que os valores se igualam com os do padrão utilizado [8] no segundo algarismo significativo.

Todas as amostras apresentam picos de emissão TL sobrepostos e mostram que as pastilhas de LAS por ambos os métodos são sensíveis a radiação beta, apresentando picos discretos a partir de dose equivalente a 1 ou 5 Gy.

Na amostra produzida com TEOS pelo sol-gel proteico o principal pico é verificado na em torno de 243 °C. Na amostra produzida com SÍLICA também pelo sol-gel proteico, há dois picos intensos em 277 °C e 284 °C, os quais se encontram sobrepostos por outros. Para as amostras produzidas pelo método Pechini tem-se que as amostras com TEOS apresentam picos em torno de 257, 261 e 268 °C; e as com SÍLICA, em 274 °C.

As amostras produzidas com SÍLICA pelo método Pechini apresentaram maior intensidade nas curvas de emissão TL bem como uma maior intensidade em função da dose absorvida. Isso mostra que essas amostras são provavelmente mais homogêneas que as produzidas pelo método sol-gel proteico.

7.2. Perspectivas Futuras

- Realizar medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para poder observar a homogeneidade e calcular o tamanho das partículas das amostras produzidas por ambos os métodos.
- Descrever o processo de emissão de luz do LAS, investigar a dependência energética das curvas de resposta das intensidades TL e avaliar a estabilidade das curvas de resposta TL. Excitar as amostras com raios gama e verificar as emissões TL.
- Realizar medidas de emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE), luminescência opticamente estimulada (LOE) e radioluminescência (RL) para investigar o comprimento de onda em que ocorrem as emissões.
- Produzir o material com diferentes dopantes pelos métodos sol-gel proteico e Pechini.

Referências

- [1] A. F. LIMA, Estudo teórico das propriedades eletrônicas e ópticas do espodumênio natural ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2007.
- [2] HEYDEMANN, *Beitr. Mineral. Petrogr.*, vol. 10, p. 242, 1964.
- [3] ROOKSBY, *X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay*, p. 264, 1951.
- [4] .. BARRY e e. al, *J. Mater. Sci.*, vol. 5, p. 117, 1970.
- [5] P. NORBY, *Zeolites*, vol. 10, p. 193, 1990.
- [6] L. JUNGFU, O. DEGTYAREVA, C. PREWITT, P. DERA, N. SATA, E. GREGORYANZ, H. M. e R. HEMLEY, “Crystal structure of a high-pressure/high-temperature phase of alumina by in situ X-ray diffraction,” *Nature Materials* , vol. 3, pp. 389-393, 2004.
- [7] W. H. TAYLOR e W. W. JACKSON, *Proc. R. Soc. London*, vol. 119, n. Ser. A, p. 132, 1928.
- [8] P. T. CLARKE e J. M. SPINK, “Crystal structure of beta spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-II}$,” *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 130, n. 4-6, pp. 420-426, 1969.
- [9] R. SMITH, A. ARAGON-PINA, M. VILLAFUERTE-CASTREJON, R. HOWIE e A. WEST, *Acta Crystallogr.*, vol. 46, n. Sec. C, p. 363, 1990.
- [10] L. SMRCOK, V. LANGER, M. HALVARSSON e S. RUPPI, “A new Rietveld refinement of kappa- (Al_2O_3) ,” *Zeitschrift fuer Kristallographie*, vol. 216, pp. 409-412, 2001.
- [11] F. LIEBAU, “Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps $\text{Am}(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$. I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,” *Acta Crystallographica*, vol. 14, pp. 389-395, 1961.
- [12] H. ARNOLD, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, vol. 117, p. 467, 1962.
- [13] S. O. SOUZA, G. M. FERRAZ e S. WATANABE, “Effects of Mn and Fe impurities on the TL and EPR properties of artificial spodumene polycrystals under irradiation,” *Nucl. Instr. and Meth. Physical Review B*, vol. 218, pp. 259-263, 2004.
- [14] G. M. FERRAZ, J. R. B. PAIÃO, S. WATANABE e S. O. SOUZA, “Synthetic spodumene polycrystals as a TL dosimetric material,” *Radiation Measurements*, vol. 43,

pp. 387-391, 2008.

- [15] R. A. P. O. d'AMORIM, M. I. TEIXEIRA, S. O. SOUZA e L. V. E. CALDAS, "Physical, morphological and dosimetric characterization of the Teflon agglutinator to thermoluminescent dosimetry," *Journal of Luminescence*, vol. 136, pp. 186-190, 2013.
- [16] S. O. SOUZA, *Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita*, São Paulo: Universidade de São Paulo, 2002.
- [17] R. A. P. OLIVEIRA, *Estudo da Luminescência do Cristal de Espodumênio*, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2009.
- [18] W. A. DEER, R. A. HOWIE e J. ZUSSMAN, *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, Longman: Harlow, 1992.
- [19] J. R. CLARK, D. E. APPLEMAN e J. J. PAPIKE, "Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements," *mineralogical Society of America*, vol. 2, pp. 31-50, 1969.
- [20] P. T. CLARK e J. M. SPINK, "Crystal structure of beta spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-II}$," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 130, n. 4-6, pp. 420-426, 1969.
- [21] C. T. LI e D. R. PEACOR, "Crystal structure of $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6\text{-II}$ (β -spodumene)," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 126, n. 1-3, pp. 46-65, 1968.
- [22] V. A. IOFFE e Z. N. ZONN, "Growth of single crystals of β -eucryptite and β - and γ -spodumene," *Soviet Physics - Crystallography*, vol. 15, n. 2, pp. 342-343, 1970.
- [23] R. P. W. SCOTT, "Physical Chemistry Resources, book 5: Thermal Analysis," [Online]. Available: www.physicalchemistryanalysis.com. [Acesso em 10 Novembro 2012].
- [24] G. V. RODRIGUES e O. MARCHETTO, "Análises Térmicas," [Online]. Available: www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733. [Acesso em 06 Novembro 2012].
- [25] M. IONASHIRO e I. GIOLITO, "Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos resultados em Análises Térmicas," [Online]. Available: www.abratec.com.br. [Acesso em 01 Novembro 2012].
- [26] F. J. HOLLER, D. A. SKOOG e S. R. CROUCH, *Princípios de Análise Instrumental*, 6ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [27] P. GABBOTT, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing, 2008.

- [28] P. J. HAINES, Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [29] V. K. PEACHARSKY e P. Y. ZAVALIY, Fundamentals of Powder Diffraction and Strutural Characterization of Materials, 2ª ed., Springer, 2009.
- [30] E. OKUNO e E. M. YOSHIMURA, Física das Radiações, 1ª ed., Oficina de Textos, 2010.
- [31] W. L. BRAGG, The development of x-ray analysis, D. C. PHILLIPS e H. LISPON, Eds., Londres: Dover Publications, 1975.
- [32] M. ALONSO e E. J. FINN, Física: um curso universitário, São Paulo: Edgard Blücher, 1972.
- [33] H. M. RIETVELD, “A Profile Refinement Method for Necear and Magnetic Structures,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, pp. 65-71, 1969.
- [34] R. A. YOUNG, The Rietveld Method, Internacional Union of Crystallography Monographs on Crystallography/Oxford Univerty Press, 1993.
- [35] G. WILL, The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, Springer, 2006.
- [36] A. O. G. MAIA, Sinterização de Nanopartículas de NiO por gelatina comestível, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2005.
- [37] R. A. S. T. S. M. P.-S. C. O. YOUNG, “DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Reitveld refinement with PC and mainframe computers,” *J. Appl. Cryst.*, vol. 28, pp. 366-367, 1995.
- [38] D. CURIE, Luminescence in Crystals, Nova Iorque: John Wiley e Sons Inc., 1963.
- [39] N. TOMCZAK, D. JÁNCZEWSKI, M. HAN e G. J. VANCISO, “Designer polymer-quantum dot architectures,” *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 393-430, 2009.
- [40] C. FURETTA, Handbook of Thermoluminescence, World Scientific Publishin Co. Pte. Ltd., 2003.
- [41] L. H. V. VLACK, Princípios de Ciência dos Materiais, São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 2000.
- [42] S. W. S. McKEEVER, Thermoluminescence of Solids, Cambridge University Press, 1988.
- [43] V. PAGONIS, G. KITIS e C. FURETTA, Numerical and Pratical exercises on

Thermoluminescence, Springer, 2006.

- [44] N. W. ASHCROFT e N. D. MERNIN, Física do Estado Sólido, São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- [45] C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, 7 ed., John Wiley and Sons, Inc., 1996.
- [46] S. S. CAMPOS, Avaliação de Materiais para Aplicação em Dosimetria Retrospectiva, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2009.
- [47] A. B. ANDRADE, Mecanismo de emissão luminescente do cintilador BaY₂F₈ dopado com Pr³⁺, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- [48] E. I. ADIROVITCH, *Le Journal de Physique et le Radium*, vol. 15, p. 705, 1956.
- [49] L. C. OLIVEIRA, Estudo do tempo de vida dos picos termoluminescentes do quartzo de Xingó e da hidroxiapatita sintética, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2005.
- [50] W. GEFFCKEN e E. BERGER, “Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser”. Alemanha Patente 736.411, 1939.
- [51] R. S. HIRATSUKA, C. V. SANTILLI e S. H. PULCINELLI, “O processo sol-gel: uma visão físico-química,” *Química Nova*, vol. 18, n. 2, pp. 170-180, 1995.
- [52] V. C. TEIXEIRA, Produção e Caracterização de aluminossilicatos luminescentes para aplicações industriais, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2010.
- [53] J. C. BRINKER e G. SCHERER, Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, San Diego: Academic Press, 1989.
- [54] L. XIA, G. WEN, L. SONG e X. WANG, “Sol-gel synthesis and crystallization behavior of β -spodumene,” *Journal of Sol-gel Science Technology*, vol. 52, pp. 134-139, 2009.
- [55] M. P. PECHINI, “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor”. Estados Unidos da América Patente 3.330.697, 1967.
- [56] D. A. KUMAR, S. SELVASEKARAPANDIAN, H. NITHYA, J. LEIRO e Y. MASUDA, “Effect of calcium doping on LaCoO₃ prepared by Pechini method,” *Powder Technology*, vol. 235, pp. 140-147, 2013.
- [57] D. C. M. RODRIGUES, Síntese de filmes finos do sistema PMN-PT pelo Método dos Precursores Óxidos, Ilha Solteira, São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 2009.
- [58] J. C. A. SANTOS, Estudo do comportamento PTCR em cerâmicas de BCT dopadas com

íons terras raras, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2012.

- [59] F. A. A. JESUS, Desenvolvimento e caracterização de filmes cintiladores de germanato de bismuto, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2011.
- [60] R. SCHRIEBER e H. GAREIS, *Gelatine Handbook. Theory and industrial practice.*, Wiley-VCH, 2007.
- [61] A. M. L. MEDEIROS, Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do Método Sol-gel Proteico, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [62] H. J. SVEC e A. R. J. ANDERSON, “The absolute abundance of lithium isotopes in natural sources,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 29, n. 6, pp. 633-641, 1965.
- [63] P. BROVETTO, V. MAXIA, M. SALIS, G. SPANO, M. LUCCO-BORLERA e D. Mazza, “Thermoluminescence experiments to study lattice defects in aluminosilicates,” *Nuovo Cimento D*, vol. 15, n. 7, pp. 1017-1022, 1993.
- [64] M. SALIS, “Lattice defects in natural α -spodumene,” *Nuovo Cimento D*, vol. 17, n. 6, pp. 649-651, 1995.
- [65] O. GUTIERREZ, E. OSORIO, C. G. PAUCAR, R. COGOLLO e C. Z. HADAD, “Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics,” *Journal of Luminescence*, vol. 129, pp. 836-839, 2009.
- [66] R. ROY, D. ROY e E. F. OSBORN, “Compositional and stability relationships among the lithium alumino-silicates, eucryptite, spodumene and petalite,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 33, pp. 152-159, 1950.
- [67] R. M. BARRER e E. A. D. WHITE, “The hydrothermal chemistry of silicates. Part I. Synthetic lithium aluminosilicates,” *Journal of the Chemical Society*, pp. 1267-1278, 1951.
- [68] R. A. P. O. d'AMORIM, Caracterização de Detectores de Radiação de Espodumênio, São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, 2012.
- [69] R. A. P. O. d'AMORIM, M. I. TEIXEIRA, S. O. SOUZA, J. M. SASAKI e L. V. E. CALDAS, “Influence of Teflon agglutinator on TLD spodumene pellets,” *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 266-269, 2012.
- [70] W. ZHENG, J. CHENG, H. LI, J. QUAN e L. SHI, “Structure and Properties of the Lithium Aluminosilicate Glasses with Yttria Addition,” *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, vol. 22, n. 2, pp. 362-366, 2007.
- [71] A. F. LIMA, S. O. SOUZA e M. LALIC, “Electronic and optical properties of spodumene gemstone: A theoretical study,” *Optical Materials (Amsterdam)*, vol. 30, pp.

1048-1051, 2008.

- [72] A. F. LIMA, S. SOUZA e M. LALIC, “Theoretical analysis of optical characteristics of the alpha spodumene in ultraviolet region,” *Optical Materials (Amsterdam. Print)*, vol. 31, pp. 1478-1482, 2009.
- [73] C. J. BRINKER e G. W. SCHERER, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academia Press, 1990.
- [74] M. A. MACEDO, “Processo de fabricação de camadas finas óxidas utilizando a água de coco processada (ACP)”. Brasil Patente 9804719-1, 1998.
- [75] M. A. MACEDO e J. M. SASAKI, “Processo de fabricação de pós nanoparticulados”. Brasil Patente 0203876-5, 2002.
- [76] C. T. MENESES, W. H. FLORES, F. GARCIA e J. M. SASAKI, “A simple route to the synthesis of high-quality NiO nanoparticles,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 9, pp. 501-505, 2007.
- [77] J. ALMEIDA, C. MENESES, A. MENEZES, R. JARDIM e J. SASAKI, “Synthesis and characterization of NiMn₂O₄ nanoparticles using gelatin,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. 304-307, 2008.
- [78] A. d. MENEZES, C. REMÉDIOS, J. SASAKI, L. d. SILVA, J. GOES, P. JARDIM e M. MIRANDA, “Sintering of nanoparticles of (alfa)-Fe₂O₃ using gelatin,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 1091-1094, 2007.
- [79] N. A. S. NOGUEIRA, E. B. d. SILVA, P. M. JARDIM e J. M. SASAKI, “Synthesis and characterization of NiAl₂O₄ nanoparticles obtained through gelatin,” *Materials Letters*, vol. 61, p. 4743–4746, 2007.
- [80] R. S. SILVA e Z. S. MACEDO, “Al₂O₃-based pigments synthesized by a new proteic sol-gel method,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 103, pp. 587-590, 2011.
- [81] M. R. CESÁRIO, D. A. MACEDO, R. M. P. B. OLIVEIRA, P. M. PIMENTEL, R. L. MOREIRA e D. M. A. MELO, “The synthesis, thermal stability, crystal structure and spectroscopic study of La_{0.80}Sr_{0.20}MnO₃ powder obtained by the modified Pechini’s method,” *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 12, n. 1, pp. 102-105, 2011.
- [82] E. CHIELLINI, P. CINELI, E. G. FERNANDES, E. S. KENAWY e A. LAZZERI, *Biomacromolecules*, vol. 2, p. 806, 2001.
- [83] R. S. SILVA, M. I. B. BERNARDI e A. C. HERNANDES, “Synthesis of non-agglomerated Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders by a modified polymeric precursor

- method,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 42, pp. 173-179, 2007.
- [84] F. A. A. JESUS, R. S. SILVA e Z. S. MACEDO, “Synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ceramic scintillators by the polymeric precursor method,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 100, pp. 537-541, 2010.
- [85] D. V. SAMPAIO, J. C. A. SANTOS, Z. S. MACEDO e R. S. SILVA, “Síntese de BaTiO_3 e $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ pelo método sol-gel proteico,” *Scientia Plena*, vol. 5, n. 11, 2009.
- [86] B. BAUMGARTNER e G. MUELLER, “Framework distortion by large ions in $\text{MA}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ aluminosilicates with keatite,” *European Journal of Mineralogy*, vol. 2, pp. 155-162, 1990.
- [87] T. HATAKEYAMA e L. ZHENHAI, *Handbook of thermal analysis*, Inglaterra: John Wiley e Sons, 1998.
- [88] T. S. NERES, S. J. MATOS, L. M. JESUS, R. S. SILVA, J. F. CARVALHO, D. R. ARDILA e L. B. BARBOSA, “Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,” *Scientia Plena*, vol. 8, n. 3, 2012.