



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P2CEM)

ELIANE PINHEIRO DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TERMOLUMINESCENTE DE CERÂMICAS DE
 $MgAl_2O_4:Ca$ SINTERIZADAS A LASER**

SÃO CRISTÓVÃO
FEVEREIRO DE 2021

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S586s Silva, Eliane Pinheiro da
Síntese e caracterização termoluminescente de cerâmicas de $MgAl_2O_4:Ca$ sinterizadas a laser / Eliane Pinheiro da Silva ; orientador Mário Ernesto Giroldo Valerio. - São Cristóvão, 2021.
64 f.: il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)
– Universidade Federal de Sergipe, 2021.

1. Ciência dos materiais. 2. Ligas de alumínio. 3. Sinterização. 4. Termoluminescência. 5. Radiação – Dosimetria. I. Valerio, Mário Ernesto Giroldo orient. II. Título.

CDU 66.017

“Síntese e Caracterização Termoluminescente de cerâmicas de
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Ca}$ sinterizadas a laser.”

Eliane Pinheiro da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio



Prof. Dr. Ronaldo Santos da Silva



Profa. Dra. Zélia Soares Macedo

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

Fevereiro/2021

“Não é o que o mundo reserva para você, mas o que você traz para o mundo”

Anne With an E

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe Lucileide por todo carinho e compreensão. Ao meu padrasto Romualdo e minha irmã Raiane. O incentivo de vocês foi essencial nessa caminhada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio pela oportunidade de realizar este trabalho, e confiança que me foi dada. Também quero agradecer ao meu Coorientador Prof. Dr. Ronaldo Santos Silva por todo apoio, orientação e conhecimento que me foi passado nesses anos. Saibam que sem a ajuda de vocês nada disso seria possível!

Ao meu namorado Elenilton, pela paciência e amor nos momentos mais difíceis. A minha sogra Raimunda que sempre me incentivou.

Quero agradecer de forma especial as minhas amigas Dani, Karol e Bárbara por todas as conversas e palavras de incentivo. A companhia de vocês e dos demais amigos do mezanino foi de suma importância para a realização desse trabalho.

Ao pessoal do grupo de nanomateriais funcionais, por todas as discussões construtivas e ajuda. Ao Centro multiusuário de nanotecnologia da UFS e ao departamento de Física do IFSP.

Agradeço aos professores do DFI e P2CEM por todos os ensinamentos.

Ao CNPq, CAPES e FAPITEC pelo apoio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo da Dissertação apresentada ao P2CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.).

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO TERMOLUMINESCENTE DE CERÂMICAS DE MgAl₂O₄:Ca SINTERIZADAS A LASER

Eliane Pinheiro da Silva

Fevereiro/2021

Orientador: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

RESUMO

Neste trabalho, cerâmicas de MgAl₂O₄ dopados com cálcio foram sinterizados a laser e caracterizadas visando sua aplicação em dosimetria termoluminescente. Os pós foram sintetizados por meio do método de precursores poliméricos e calcinados a 1000 °C/2h. Para a sinterização, os pós calcinados foram conformados por prensagem uniaxial (90 kgf) em corpos cilíndricos de aproximadamente 4 mm de diâmetro 1,2 mm de espessura, e sinterizados utilizando um laser de CO₂ como principal fonte de aquecimento. Os corpos cerâmicos sinterizados apresentaram densidade relativa entre 91 e 95%, aumentando com o aumento da concentração de Ca. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia eletrônica de varredura e Termoluminescência (TL). Os resultados de DRX confirmaram a formação da fase cristalina única para todas as amostras. A curva de emissão TL do MgAl₂O₄ dopado com 1 mol% de Ca apresentou um único pico centrado em 170°C com o sinal variando linearmente em função da dose de radiação na faixa de 0,2 – 5Gy e decaimento de 20 %, 1000 min após cessada a excitação.

Palavras chaves: Aluminato de magnésio, sinterização a laser, termoluminescência, dosimetria.

Abstract of Master dissertation presented to P2CM/UFS as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc).

**SYNTHESIS AND THERMOLUMINESCENT CHARACTERIZATION OF
MgAl₂O₄:Ca LASER-SINTERED CERAMICS**

Eliane Pinheiro da Silva

February/2021

Advisors: Prof. Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio

Department: Materials Science and Engineering

ABSTRACT

In this work, calcium-doped MgAl₂O₄ ceramics were laser-sintered and characterized aiming their application for thermoluminescent dosimetry. The powders were synthesized by the polymeric precursor method and calcined at 1000 °C/2h. For sintering, the calcined powders were conformed by uniaxial pressing (90 kgf) in cylindrical bodies, approximately 4 mm in diameter and 1.2 mm thick, and sintered using a CO₂ laser as the main heating source. The sintered ceramic bodies showed a relative density from 91 to 95%, increasing as the Ca concentration increased. The samples were characterized by the X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermoluminescence (TL) techniques. The XRD results confirmed the formation of the single crystalline phase for all samples. The TL glow curve of the MgAl₂O₄ doped with 1 mol% Ca showed a single peak centered at 170 °C with the signal varying linearly as a function of the radiation dose in the range from 0.2 - 5Gy and a 20% decay, 1000 min after ceased the excitation.

Keywords: Magnesium aluminate, laser sintering, thermoluminescence, dosimetry.

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	13
1.1 INTRODUÇÃO.....	13
1.2 OBJETIVO GERAL	15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 LUMINESCÊNCIA	16
2.2 TERMOLUMINESCÊNCIA.....	17
2.3 MODELOS TERMOLUMINESCENTES	18
2.4 MÉTODOS DE ANÁLISE DA EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE.....	22
2.4.1 MÉTODO DA SUBIDA INICIAL.....	22
2.4.2 MÉTODO DOS AQUECIMENTOS PARCIAIS.....	23
2.4.3 MÉTODO DA POSIÇÃO DO PICO.....	24
2.4.4 MÉTODO DA FORMA DO PICO.....	24
2.5 SINTERIZAÇÃO	26
2.6 ALUMINATO DE MAGNÉSIO	27
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1 SÍNTESE - MÉTODO DE PECHINI	31
3.2 SINTERIZAÇÃO A LASER	33
3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	35
3.4 MEDIDAS DE DENSIDADE	37
3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	38
3.6 MEDIDAS DE TERMOLUMINESCÊNCIA	38
4 RESULTADOS	40
4.1 SÍNTESE DOS PÓS de $MgAl_2O_4$	40
4.2 SINTERIZAÇÃO A LASER E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL.....	41
4.3 CARACTERIZAÇÃO TERMOLUMINESCENTE	44

4.4 ESTUDO CINÉTICO DA CURVA DE EMISSÃO TL.....	48
5 CONCLUSÕES	54
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Modelo de bandas de energia considerando a presença de um único centro de aprisionamento (T_c) e um único centro de recombinação (centro-F) [50]	19
Figura 2.2: Representação esquemática das curvas de T_m em função de T_s para primeira (B) e segunda ordem (C). As colunas relacionam o número de picos existentes com o formato da curva ($T_m \times T_s$). Adaptado de [43]	23
Figura 1.1: Características geométricas de um único pico TL.....	25
Figura 2.4: Curva esquemática de densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização. Adaptado pela autora [57]	27
Figura 2.5: Representação esquemática da estrutura do $MgAl_2O_4$ [64]	29
Figura 2.6: Diagrama de fase do sistema $MgO-Al_2O_3$ [62]	30
Figura 3.1: Esquema ilustrativo do processo de síntese do $MgAl_2O_4$ pelo método dos precursores poliméricos.....	32
Figura 3.2: Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado para sinterização das amostras de $MgAl_2O_4$ [71]	34
Figura 3.3: Rampa utilizada no processo de sinterização a laser com a distância da lente a amostra de 18,5cm.....	35
Figura 3.4: Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.....	36
Figura 4.1: Pós de MAO após a pré calcinação a $600^\circ C/5h$	40
Figura 4.2: Imagens de MEV da cerâmica MAO_1 da superfície (a) e da seção transversal (b).....	42
Figura 4.3: Difratomogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a laser em todas as composições estudadas, separadas de acordo com a concentração de cálcio.....	44

Figura 4.4: Curvas de emissão TL da amostra MAO_1 para doses absorvidas variando de 0,1 a 5 Gy, obtidas sob taxa de aquecimento de 1°C/s.....	45
Figura 4.5 Área sob a curva de TL (integral da intensidade) em função da dose. O ajuste linear foi feito considerando a equação $Y = mX$ e o coeficiente de regressão foi de 0,9999.....	46
Figura 4.6: (a) Curvas de emissão TL da cerâmica MAO_1 e (b) área sob as curvas de emissão TL da Figura 6a, normalizada, em função do tempo de armazenamento após cessada a irradiação beta a 100 mGy.....	47
Figura 4.7: Curva de $T_m \times T_{stop}$ da cerâmica sinterizada a laser irradiada com uma dose de 100mGy. As medidas foram feitas em passos de 5 °C.....	50
Figura 4.8: Curva da energia de ativação em função da temperatura obtida pelo método de subida inicial na amostra MAO_1 irradiada com 5 Gy.....	52
Figura 4.9: $\ln(I/n^b)$ vs $1/kT$ para o pico de emissão TL das cerâmicas de MAO_1 obtidas pelo método das áreas e ajustada para diversos valores de ordem cinética b	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Valores para as constantes da equação 2.12 para o caso de ordem geral.....	25
Tabela 2.2: Propriedades do espinélio MAO estequiométrico [65]	29
Tabela 3.1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de $MgAl_2O_4$	31
Tabela 4.1: Relação entre a concentração do dopante e a densidade relativas das cerâmicas...	43
Tabela 4.2: Resultados da energia de ativação pelo método de Chen.....	49

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O crescente avanço do desenvolvimento tecnológico estimula a busca por materiais que possuam propriedades que permitam aplicações em diversas áreas [1]. Neste contexto, o aluminato de magnésio (MgAl_2O_4 – MAO) figura como um material importante para novas aplicações tecnológicas. Pertencente à família dos compostos que cristalizam na estrutura do espinélio, o MAO, no formato de cerâmica, possui excelentes propriedades, tais como estabilidade estrutural e química, boa transmissão óptica, resistente à radiação de alta energia e à corrosão, alto ponto de fusão e boa resistência a abrasão [2-4]. Tais características fazem que o MAO seja considerado um excelente material para aplicações ópticas, eletrônicas, catálise, sensores, cerâmica refratária, dielétrico para microondas, capacitor cerâmico, nanotecnologia, interfaces e heteroestruturas para novas aplicações eletrônicas [5-14].

O interesse por este material surgiu na década de 1970 como uma opção de material de construção para usinas termonucleares e outros ambientes que ficassem expostos à radiação de maneira contínua, devido à sua estrutura, não sofrer amorfização pela incidência da radiação. Dessa forma ao longo das últimas quatro décadas os efeitos da radiação sobre o espinélio MAO tem sido amplamente estudados e inúmeros trabalhos foram publicados sobre suas propriedades luminescentes para aplicações em dosimetria [15-21]. Uma vez que materiais sintéticos são usados para a determinação da dose de radiação ionizante recebida no ambiente assim como em atividades médicas e industriais; com a vantagem de síntese controlada, composição química precisa, e apresentar altos níveis de reprodutibilidade.

Os materiais cerâmicos apresentam diversas aplicações, principalmente por serem versáteis e possuírem diversas propriedades, à vista disso, várias metodologias foram consolidadas para a síntese do MAO, dentre elas podemos citar os métodos: sol-gel [22], Pechini [23,24], combustão em solução [25-30], hidrotermal [31] e co-precipitação [32]. O primeiro método relatado na literatura e o mais utilizado comercialmente para a síntese do MAO

é a reação no estado sólido (RES). Neste método, os óxidos de partida MgO e Al₂O₃ são misturados mecanicamente em proporção estequiométrica e em seguida, aquecidos a altas temperaturas promovendo os processos difusivos e a consequente formação do MgAl₂O₄. Este método apresenta algumas desvantagens, tais como as altas temperaturas de reação, a introdução de impurezas durante o processo de moagem, baixa homogeneidade química e obtenção de pós com tamanho de grãos da ordem de 2 – 20 µm [2]. Com intuito de contornar essas desvantagens, outros métodos de produção têm sido empregados, como por exemplo, o método de combustão [33], o método sol-gel [34] e o método Pechini [35]. Em particular, o método Pechini (que será utilizado no presente trabalho) chama a atenção devido a seu baixo grau de complexidade durante o preparo da amostra, possibilidade de obtenção de partículas nanométricas, utilização de baixas temperaturas de calcinação, alto grau de homogeneidade e a não utilização de reagentes excessivamente dispendiosos ou condições específicas para o processamento [36].

Por outro lado, quando se deseja obter um corpo compacto e com rigidez mecânica é preciso submeter o pó obtido a um processo de compactação e posterior sinterização. Convencionalmente, a sinterização é feita utilizando um forno resistivo, entretanto métodos não convencionais vêm sendo utilizados cada vez com maior frequência. Dentre eles, um método que tem apresentado bons resultados é o de sinterização a laser [37-39]. Nesse processo, um laser de CO₂ é utilizado como principal fonte de aquecimento para a sinterização. As principais vantagens deste método são: a rapidez no processamento; a possibilidade de utilização de elevadas taxas de aquecimento e resfriamento (cerca de 2000°C/min); a não utilização de cadinhos, diminuindo assim o risco de contaminação; e a possibilidade de sinterização de materiais com alto ponto de fusão [40, 41].

1.2 OBJETIVO GERAL

Essa dissertação teve como objetivo a caracterização termoluminescente de cerâmicas de MgAl_2O_4 (MAO) produzidas pelo método de Pechini, dopadas com diferentes concentrações de Ca e sinterizadas a laser.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Especificamente visou-se:

- A produção de pós de MAO dopados com diferentes concentrações de Ca, pelo método dos precursores poliméricos;
- A produção de cerâmicas de MAO:Ca utilizando a técnica de sinterização a laser e convencionalmente em forno elétrico;
- A caracterização estrutural e microestrutural dos pós e cerâmicas produzidas;
- A caracterização termoluminescente das cerâmicas produzidas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 LUMINESCÊNCIA

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética devido à absorção de energia de uma fonte externa. A radiação emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, entretanto, pode ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho [42,43]. É importante ressaltar que o comprimento de onda da luz emitida é característico do material luminescente [44].

São vários os fenômenos luminescentes, sendo estes por sua vez categorizados de acordo com o estímulo prévio utilizado. Quando o material é estimulado por meio de calor compreende-se que há uma emissão termoluminescente, ou seja, a luminescência observada foi a partir da estimulação por temperatura. Quando essa estimulação é feita por fótons com comprimentos de onda específicos, e o material não foi previamente irradiado, dá-se o nome de fotoluminescência que é o fenômeno comumente reportado. Além destes, existe a eletroluminescência que utiliza como estímulo corrente elétrica, radioluminescência que utiliza radiação ionizante, dentre outros [43].

A resposta temporal do sistema emissor foi, por muito tempo, o principal critério para classificação dos fenômenos luminescentes. Mackeever afirma que, após cessada a excitação, se o tempo de decaimento (τ) for $\tau < 10^{-8}$ s, o fenômeno é caracterizado como fluorescência, e para o tempo de decaimento $\tau > 10^{-8}$ s, o fenômeno é caracterizado como fosforescência. Atualmente, denomina-se fluorescência o processo de emissão que envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade ou mesmo spin total [43]. A fosforescência, por outro lado, é o processo que envolve estados de multiplicidades ou de spin total diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade ou mesmo spin total são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades diferentes são proibidas. Como consequência, a fosforescência pode estar

relacionada com tempos de vida que vão desde milissegundos até horas, enquanto a fluorescência tem tempo de vida curto, da ordem de pico ou nanossegundos [45].

Uma outra forma de se produzir atrasos na emissão luminescente de um material logo após o estímulo é considerar que o processo de excitação gera portadores de cargas que ao se recombinarem produzem luminescência. Se os portadores de cargas ficarem armazenados em estados metaestáveis, haverá atraso na recombinação e, esse processo é conhecido na literatura por luminescência persistente.

O processo de luminescência é o resultado de três etapas: i) o processo de conversão, em que a energia da radiação incidente é convertida em pares elétron-buraco. ii) O processo de transferência em que a energia de recombinação do par elétron-buraco é transferida para os íons luminescentes. iii) O processo de emissão em que o íon luminescente retorna do estado excitado para o estado fundamental [46].

2.2 TERMOLUMINESCÊNCIA

Diferentemente da incandescência, em que a cor da luz emitida guarda relação direta com a temperatura da amostra, a termoluminescência (TL) depende das características microscópicas dos defeitos presentes no material. A presença de impurezas ou defeitos pontuais em um cristal introduz níveis de energia permitidos dentro da banda proibida, e esses defeitos podem atuar como armadilhas, capturando cargas (elétrons ou buracos) produzidas durante a incidência de radiação [47].

Segundo a Teoria das Bandas de Energia descrita na Física da Matéria Condensada, existe um intervalo energético, chamado Banda Proibida, entre a Banda de Valência (BV) e a Banda de Condução (BC). A BV é formada pela sobreposição das camadas de valência dos átomos formadores da rede cristalina e BC é o estado ou energia no qual o elétron se encontra totalmente dissociado de um núcleo específico [48].

A emissão termoluminescente é ocasionada pelo aquecimento de um material que tenha absorvido previamente certa quantidade de energia radioativa, e que é armazenada na forma de cargas (elétrons ou buracos) aprisionadas em níveis energéticos metaestáveis que ocupam a banda proibida, sendo está a configuração das bandas de energia de materiais isolantes. Materiais cerâmicos artificiais, obtidos em condições controladas de ambiente e composição, também podem exibir este fenômeno, desde que apresentem as condições já citadas.

Durante a fase da irradiação, elétrons da BV são excitados atingindo a BC. A maioria destes elétrons volta quase que instantaneamente para a BV através de decaimentos por fônons, gerando aquecimento no material ou por fótons, gerando a luminescência. Parte destes elétrons, no entanto, podem ser retidos em níveis de energia metaestáveis na banda proibida, gerados por impurezas e defeitos na estrutura do sólido. De acordo com a profundidade da armadilha em relação à BC os elétrons podem ficar presos por tempos indefinidos. Neste caso, a desestabilização do elétron capturado com a posterior recombinação com o buraco pode ser conseguida com o aumento da temperatura. Se ao aumentarmos continuamente a temperatura da amostra e o processo de recombinação elétron-buraco ocorrer com emissão de fótons, diz-se que esta emissão é a termoluminescência, que significa a emissão de luz por estímulo térmico. Desta forma, pode se inferir que a quantidade de luz que é emitida durante o processo TL deve ser proporcional ao número de elétrons originalmente capturados que, por sua vez, deve ser proporcional à quantidade de irradiação recebida pelo material [43].

2.3 MODELOS TERMOLUMINESCENTES

O tratamento físico e matemático da TL foi desenvolvido por Randall e Wilkins em 1945 e por Garlick e Gibson em 1948. Os modelos são tradicionalmente conhecidos e envolvem a cinética de primeira e de segunda ordem [49].

O modelo de Randall-Wilkins que descreve o processo da TL de primeira ordem compreende um tipo de armadilha (T_C) e um só tipo de centro de recombinação (C_R) como ilustrado na Figura 2.1. A probabilidade (p) de os portadores de carga (elétrons ou buracos) serem liberados das armadilhas é função da temperatura (T) e está relacionada à energia (E) necessária para que os elétrons superem a barreira de potencial que os mantém presos pela relação expressa na equação 2.1.

$$p = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.1)$$

Sendo s é o fator de frequência (s^{-1}), E é a energia de ativação ou profundidade da armadilha (eV), k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (K).

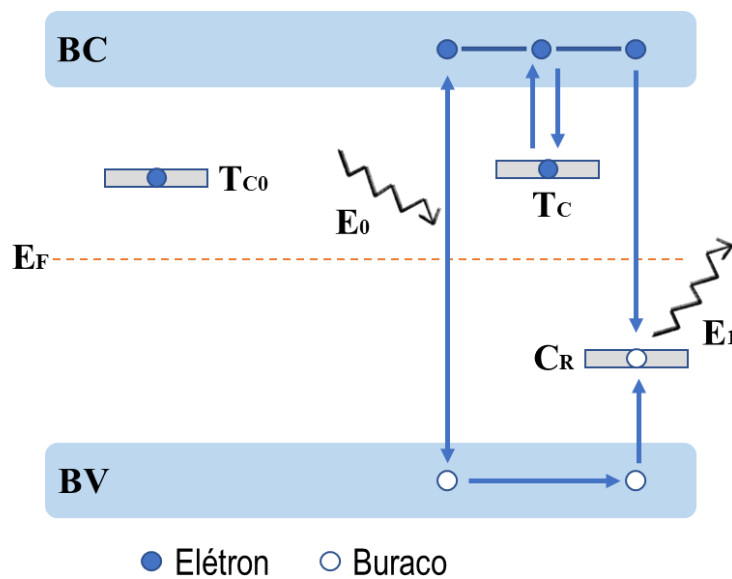


Figura 2.1: Modelo de bandas de energia considerando a presença de um único centro de aprisionamento (T_C) e um único centro de recombinação (C_R). Adaptado pela autora [50].

À medida que a temperatura aumenta, a probabilidade de os elétrons presos serem liberados e de ocorrer recombinação com os buracos, torna-se maior. A intensidade da

termoluminescência em função do tempo $I(t)$ é proporcional à taxa de recombinação dos elétrons e buracos em C_R e é dada pela equação 2.2.

$$I(t) = I_0 \exp(-pt) \quad (2.2)$$

Onde I_0 é a intensidade inicial no tempo $t = 0$.

Se os elétrons e buracos liberados sob o aquecimento não forem novamente armadilhados e se todos eles recombinarem radiativamente, ou seja, com emissão de luz, a intensidade $I(T)$ será proporcional à taxa de liberação de elétrons e será dada pela equação 2.3 de Randall-Wilkins [44,49].

$$I(T) = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (2.3)$$

Onde n_0 , é o número total de elétrons presos na armadilha no instante $t = 0$ e β é a taxa de aquecimento, ou seja, $\beta = dT/dt$ e $T(t) = T_0 + \beta t$.

A intensidade da luz emitida em função da temperatura (equação 2.3) resulta na curva de TL, de um pico simples, caracterizado pelo valor próprio de E e de s . Significa que ao aquecer um material termoluminescente que obedece a cinética de primeira ordem, a partir de uma certa temperatura, a intensidade da luminescência $I(T)$ aumenta, atinge a máxima em T_m e, então, diminui até o esgotamento dos elétrons presos na armadilha T , dando uma curva na forma de um pico.

No modelo de TL de segunda ordem proposto por Garlick e Gibson, em 1948, foi considerado que o rearmadilhamento era dominante, de forma que a probabilidade de os elétrons serem rearmadilhados é muito maior que a probabilidade de recombinação, ou seja, isso significa que os elétrons termicamente estimulados podem ser várias vezes rearmadilhados antes de recombinar no centro luminescente [47]. Eles consideraram a probabilidade de um elétron que escapou da armadilha se recombinar com o centro luminescente como sendo dada pela equação 2.4.

$$\frac{m}{(N-n)+m} = \frac{n}{N} \quad (2.4)$$

Em que N é a concentração de armadilhas, n é a concentração de elétrons nas armadilhas e m é a concentração de centros de recombinação. Assim, podemos escrever a emissão termoluminescente como sendo.

$$I = -\frac{dn}{dt} = \frac{n^2}{N} s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.5)$$

O decaimento fosforescente em uma temperatura fixa é dado pela solução da equação 2.5 e é representada por:

$$I = \frac{n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N \left[1 + \frac{sn_0}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]^2} \quad (2.6)$$

Se há uma variação constante da temperatura, $\beta = dT/dt$, a solução da equação 2.5 é dada pela equação 2.7.

$$I = \frac{n_0^2 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)}{N \left[1 + \frac{sn_0}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT'}\right) dT'\right]^2} \quad (2.7)$$

Garlick e Gibson observaram que: para valores fixo de s , n_0 e β a temperatura em que ocorre a emissão máxima é proporcional a E ; se E e n_0 permanecem constantes a temperatura de máximo varia com s e β . A área sob a curva TL, ao contrário do caso em que o rearmadilhamento é desprezível, é proporcional ao número de elétrons inicialmente armadilhados (n_0). A forma da curva da TL que envolve a cinética de segunda ordem é aproximadamente simétrica, com a metade superior do pico levemente maior que a parte inferior [51].

2.4 MÉTODOS DE ANÁLISE DA EMISSÃO TERMOLUMINESCENTE

Um dos principais objetivos de realizar medidas termoluminescentes é extrair dados da curva TL e usar esses dados para calcular alguns parâmetros associados com o processo de transferência de carga no material. Os principais parâmetros que podem ser obtidos são a profundidade das armadilhas (E), o fator de frequência (s) e a ordem cinética (b). Nas seções seguintes serão apresentados alguns desses métodos.

2.4.1 Método da subida inicial

Esse método foi pela sugerido primeira vez por Garlick e Gibson (1948) e baseia-se no fato de que a parte inicial da curva TL possui uma dependência exponencial com a temperatura de acordo com a seguinte expressão [47].

$$I(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Em que A é uma constante que depende da ordem cinética, E é a profundidade da armadilha e k é a constante de Boltzmann. Um gráfico de $\ln(I(T))$ em função do inverso da temperatura nos dá uma reta com coeficiente angular $(-E/k)$. Este método fornece então uma forma de obter o valor de E . Por meio de sucessivos aquecimentos Souza et al [52], propuseram a representação de um gráfico de E versus T . Dessa forma é possível detectar o número de picos em uma curva TL e determina a distribuição de energia de ativação associada a cada pico [53].

A grande vantagem desse método é que ele pode ser aplicado, para obtenção da profundidade da armadilha, independentemente da ordem cinética envolvida no processo termoluminescente. É importante ressaltar que esse método pode somente ser aplicado quando a curva TL é bem definida e separada de outros picos. Além disso, para que a equação 2.8 possa ser usada a quantidade de elétrons inicialmente armadilhado deve ser praticamente independente da temperatura [43].

2.4.2 Método dos aquecimentos parciais

O método dos aquecimentos parciais consiste no aquecimento, a uma taxa constante, de uma amostra previamente irradiada, até uma temperatura T_s inferior a temperatura de máximo da curva. Em seguida a amostra é rapidamente resfriada e reaquecida, usando a mesma taxa, até que toda emissão TL do material ocorra. A temperatura de máximo do primeiro pico é anotada. Em seguida a amostra é novamente irradiada e o processo descrito acima é repetido várias vezes usando valores crescentes de T_s [43].

Após realizar as medidas TL, é feita uma curva de T_m versus T_s que dependendo do formato pode nos dá informação sobre a ordem cinética e o número de picos existente. **Na Erro! Fonte de referência não encontrada.**, temos a forma da curva $T_m \times T_s$ para picos de primeira ordem (B) e segunda ordem (C) dependendo do número de picos existentes: (a) único pico; (b) vários picos separados; (c) uma distribuição contínua de picos.

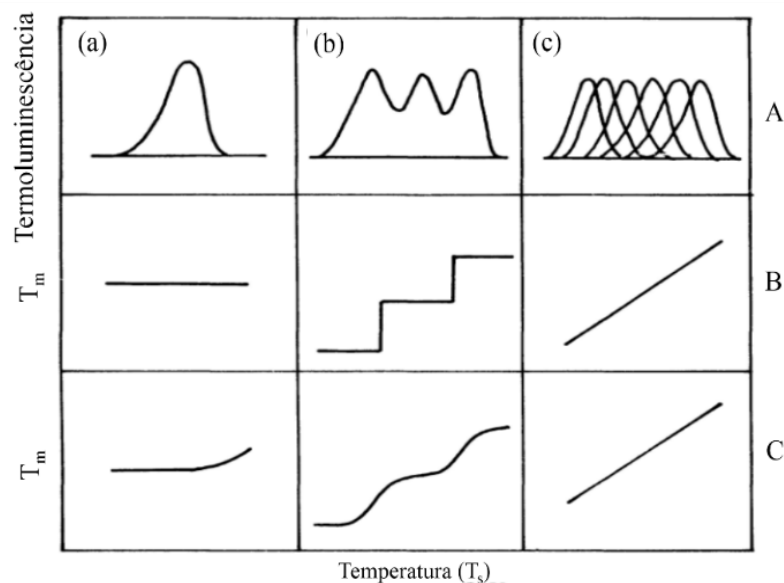


Figura 2.2: Representação esquemática das curvas de T_m em função de T_s para primeira (B) e segunda ordem (C). As colunas relacionam o número de picos existentes com o formato da curva ($T_m \times T_s$). Adaptado de [43].

2.4.3 Método da posição do pico

Este método permite obter o valor da energia de ativação através da posição do pico, ou seja, da temperatura em que ocorre o máximo da curva TL. A posição de máximo, para o caso de cinética de primeira ordem, é obtida diferenciando a equação (2.3) com relação a temperatura e igualando-a a zero. A equação (2.9) mostra que, para uma dada armadilha, T_m se desloca para temperaturas maiores quando a taxa de aquecimento aumenta. Além disso, a temperatura de máximo é independente do número de elétrons inicialmente armadilhados.

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.9)$$

Tomando o logaritmo da equação (2.9) obtém-se:

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \ln\left(\frac{sk}{E}\right) + \frac{E}{kT_m} \quad (2.10)$$

Fazendo um gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função de $1/T_m$ obtém-se uma reta com coeficiente angular E/k e coeficiente linear $\ln(sk/E)$. Então, desse gráfico, é possível obter o valor de E e s .

Chen e Winer encontraram uma expressão para o caso de uma cinética de ordem geral derivando essa expressão com relação a temperatura e igualando a zero [54]. Eles encontraram a seguinte equação:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \left[1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right] \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (2.11)$$

em que o termo entre colchetes pode ser considerado como sendo aproximadamente constante.

Assim, o gráfico de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ em função de $1/T_m$ nos dá novamente uma reta com coeficiente angular E/k .

2.4.4 Método da forma do pico

Grossweiner foi o primeiro a propor um método baseado na forma do pico da curva TL para cinética de primeira ordem, mas foi Chen em 1969, quem obteve uma expressão mais precisa para obter o valor da energia E para qualquer ordem cinética [55].

Esse método baseia-se no fato de que a forma do pico depende fortemente da ordem cinética. Para um dado pico há uma temperatura de máximo (T_m), e duas temperaturas (T_1 e T_2) relacionadas com metade da intensidade máxima da curva TL, como representado na Figura 2.1.

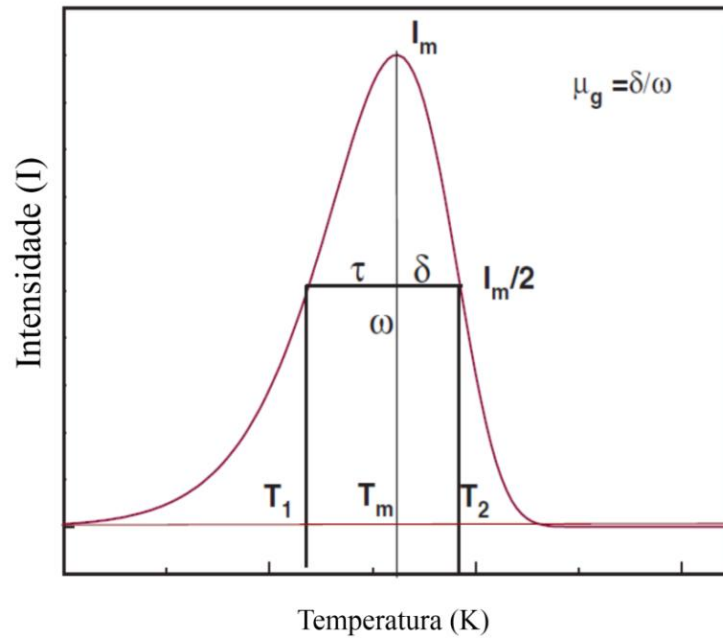


Figura 2.1: Características geométricas de um único pico TL.

A expressão obtida por Chen baseia-se nos parâmetros geométricos propostos por Halperin e Braner (1960), $\omega = T_2 - T_1$, $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ e $\mu_g = \delta/\omega$, e é dada por:

$$E = c_\gamma (kT_m^2 / \gamma) - b_\gamma (2kT_m) \quad (2.12)$$

em que $\gamma = \omega$, τ ou δ . Os valores das constantes c_γ e b_γ podem ser obtidos usando as relações da Tabela 2.1 [54].

Tabela 2.1: Valores para as constantes da equação 2.12 para o caso de ordem geral.

Γ	c_γ	b_γ
T	$1,51 + 3(\mu_g - 0,42)$	$1,58 + 4,2(\mu_g - 0,42)$
Δ	$0,976 + 7,3(\mu_g - 0,42)$	0,0
Ω	$2,52 + 10,2(\mu_g - 0,42)$	1,0

2.5 SINTERIZAÇÃO

A sinterização é um processo amplamente conhecido e utilizado desde os primórdios da civilização. Acredita-se que os primeiros produtos sinterizados tenham sido tijolos aquecidos com o objetivo de aumentar a sua resistência. Também há relatos da utilização desse processo pelos Incas para a sinterização de joias de ouro/platina e pelos egípcios para a sinterização de metais e cerâmicas por volta do ano 3000 a.c [56]. No entanto, foi somente após a década de 1940 que a sinterização foi estudada cientificamente. Desde então, desenvolvimentos notáveis em ciência de sinterização têm sido realizados [57].

Sinterização é uma técnica de processamento utilizada para a produção de materiais e componentes de metal e/ou pós cerâmicos com densidade controlada através da aplicação de energia térmica [57]. Em muitos casos, a sinterização é acompanhada pela densificação do material, na qual as partículas se atraem e se comprimem para eliminar os poros, por meio de processos difusivos. Existem, no entanto, situações em que ocorre expansão, ou que as dimensões do corpo cerâmico se mantêm constantes.

O processo de sinterização pode ser dividido em dois tipos: sinterização de estado sólido e sinterização de fase líquida. Na sinterização por fase sólida, material é transportado sem que haja qualquer tipo de líquido na estrutura. A difusão é o mecanismo básico presente no processo de sinterização. Devido às partículas de pós terem uma alta área superficial, a energia livre presente nestes pós é alta. No início do processo de sinterização, a movimentação atômica é elevada. Ao final do ciclo de sinterização, a movimentação é mais lenta e a difusão em estado sólido controla a densificação, em termos de movimentação atômica. Os poros são grandes acúmulos de vacâncias (vazios), logo os mecanismos de sinterização são avaliados a partir da movimentação de vacâncias, as quais determinam a densificação do material [58].

De uma maneira geral, a cinética de sinterização é subdividida em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como parte do processo no

qual ocorre o arredondamento das partículas, havendo a formação de pescoços ou de contornos entre eles, com pouco crescimento de grão e significativa redução na área superficial livre e na porosidade. No segundo estágio ocorre acentuado aumento dos grãos, e contração dos poros contribuindo para densificação [57]. Já o estágio final é caracterizado pela redução de poros residuais e crescimento de grãos, com pouca ou nenhuma densificação. Na figura 2.4 é ilustrada uma curva típica de densificação ressaltando os estágios através do tempo de sinterização.

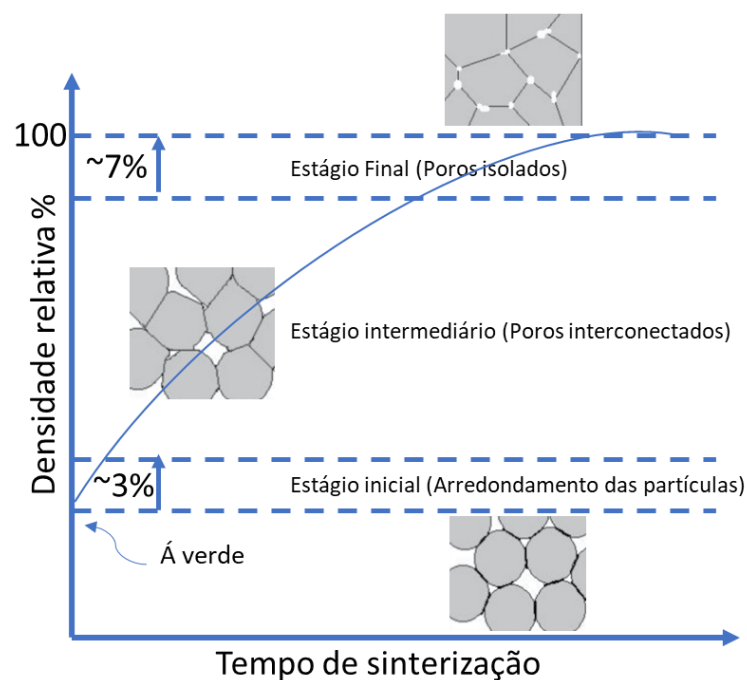


Figura 2.4: Curva esquemática de densificação de um pó compactado em função do tempo de sinterização. Adaptado pela autora [57]

2.6 ALUMINATO DE MAGNÉSIO

O espinélio com fórmula química dada por $MgAl_2O_4$ é um mineral natural. Cristais de espinélio apresentam simetria cúbica bem desenvolvida, são incolores ou pigmentados, transparentes, brilhantes ou turvos, nos quais se observam com frequência a formação geminada [59]. O MAO é um material que apresenta uma combinação de propriedades de grande interesse tecnológico, tais como alto ponto de fusão ($2135^{\circ}C$), alta resistência ao ataque químico, boa

resistência mecânica à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, alta resistência ao choque térmico, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas [60].

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB_2O_4 , onde “A” representa um cátion metálico divalente como Mg, Fe, Zn, Mn, Ni, Co, V, e Cu, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico, e “B” representa um cátion metálico trivalente como Al, Fe, e Cr, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica [61]. Podemos classificar como espinélio, mais de 200 compostos individuais e sistemas. [62].

A estrutura cristalina do $MgAl_2O_4$ é cúbica, pertencendo ao grupo espacial $Fd3m$ com oito unidades AB_2O_4 em uma célula unitária. Os íons de oxigênio formam quase sempre um arranjo cúbico perfeito empacotado com os íons metálicos distribuídos ao longo de posições resultantes de coordenação quatro e seis do oxigênio. O número máximo de possíveis sítios tetraédricos e octaédricos são 64 e 32, respectivamente. No $MgAl_2O_4$ (Figura 2.5), oito íons Mg^{2+} são distribuídos em posições $8a$, e os dezesseis íons Al^{3+} nas posições $16d$. Apenas 1/8 dos sítios tetraédricos são ocupados por íons Mg^{2+} e 1/2 dos sítios octaédricos são ocupados pelos íons Al^{3+} . A estrutura do espinélio MAO tem grande potencial para acomodar um número de outros tipos de cátions divalentes e trivalentes, permitindo derivações da estequiometria e formação de solução sólida. Os cátions divalentes e trivalentes são usualmente limitados para aqueles com raio de 0,044 - 0,100 nm, de tal forma que possam ser acomodados em sítios tetraédricos e octaédricos [63].

O aluminato de magnésio pode ser sintetizado por meio de diferentes vias químicas, tais como reação em estado sólido, co-precipitação, técnicas sol-gel, combustão assistida, sínteses mecanoquímicas e Spray pirólise por pulverização ultrassônica (PSPU), utilizando-se como matérias primas iniciais os óxidos, hidróxidos, carbonatos e outros reagentes químicos

que contenham os íons Mg^{2+} , Al^{3+} e O^{2-} [2]. A Tabela 2.2 lista algumas propriedades típicas do MAO estequiométrico [65].

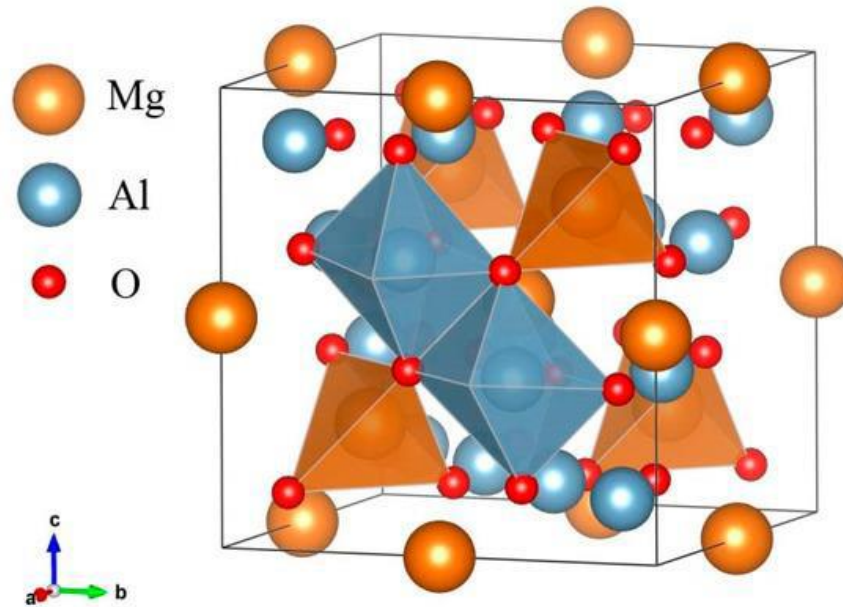


Figura 2.5: Representação esquemática da estrutura do $MgAl_2O_4$ [64].

Tabela 2.2: Propriedades do MAO estequiométrico [65].

PROPRIEDADES	
Ponto de fusão ($^{\circ}C$)	2135 $^{\circ}C$
Expansão térmica ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	100 $^{\circ}C$ - 5,6
	500 $^{\circ}C$ - 7,6
	1000 $^{\circ}C$ - 8,4
	1500 $^{\circ}C$ - 10,2
Condutividade térmica(W/mK)	25 $^{\circ}C$ - 15
	100 $^{\circ}C$ - 13
	500 $^{\circ}C$ - 8
	1000 $^{\circ}C$ - 5
Densidade ($g \cdot cm^{-3}$)	3,58
Módulo de elasticidade (GPa)	240 - 284
Resistencia a flexão (MPa)	25 $^{\circ}C$ 110 - 245
	1400 $^{\circ}C$ 8 - 10
Dureza (GPa)	15

O diagrama de fases do sistema $MgO-Al_2O_3$ é apresentado na Figura 2.6. Observe a existência de dois pontos eutéticos neste diagrama, separados por uma fase intermediária,

que corresponde ao aluminato de magnésio. Para temperaturas na faixa de 1000°C, é possível obter o aluminato de magnésio estequiométrico, o qual apresenta cerca de 28,2% em massa de MgO e 71,8% em massa de Al₂O₃. Com o aumento da temperatura, no entanto, a estequiometria da fase aluminato de magnésio varia consideravelmente, até atingir a temperatura de 2135°C, onde ocorre a sua fusão [66].

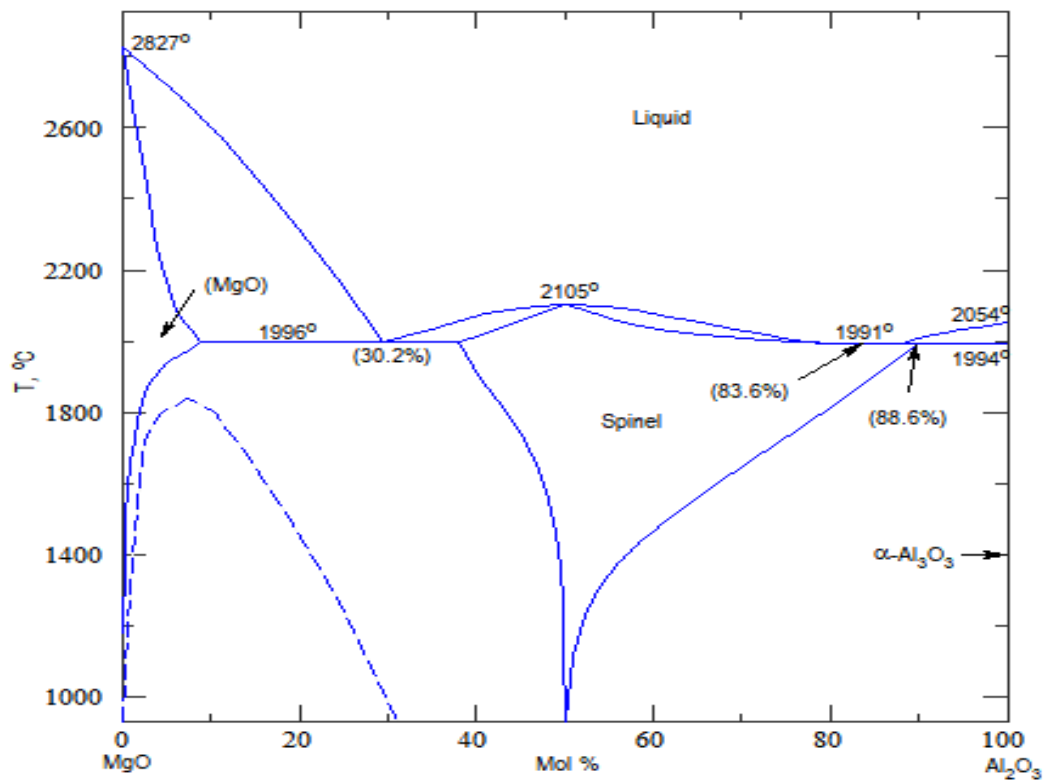


Figura 2.6: Diagrama de fase do sistema MgO-Al₂O₃ [62].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE - MÉTODO DE PECHINI

Para a produção dos pós foi utilizado o método de Pechini, também conhecido como método dos Precursores polimérico. Este método consiste na formação de um quelato entre um ácido hidrocarboxílico e um cátion metálico (M). Na sequência um poliálcool é adicionado, dando início assim à reação de poliesterificação entre o quelato e o poliálcool, e finalmente a polimerização é alcançada ao aquecer a solução. Desse modo, são formadas cadeias orgânicas com íons metálicos dispersos homogeneamente [36,67,68].

Neste trabalho o ácido cítrico (AC) numa proporção molar de AC:M de 3:1 foi empregado como ácido carboxílico e o poliálcool utilizado foi o etilenoglicol (EG) numa proporção em massa de AC:EG de 3:2. Este método foi escolhido por proporcionar boa homogeneidade dos íons, alto controle de pureza, além de apresentar baixo custo quando comparado com outros métodos de síntese. Relatos na literatura sobre sua eficácia na produção de alguns aluminatos também foram levados em consideração [67,69,70].

Os precursores utilizados para a síntese dos pós estão listados na Tabela 3.1. O processo de produção iniciou-se com a preparação do poliéster de magnésio e de alumínio separadamente. Para isso os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Marte AY220) nas seguintes proporções estequiométricas $Mg_{1-X}Ca_XAl_2O_4$ onde $X= 0,001, 0,005, 0,01, 0,02$ e $0,05$.

Tabela 3.1: Relação dos precursores usados para a preparação dos pós de $MgAl_2O_4$.

Nome	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	99,5	Neon
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	99,5	Dinâmica
Cloreto de Magnésio	$MgCl_2.6H_2O$	99	Neon
Cloreto de Alumínio	$AlCl_3.6H_2O$	99	Fluka
Cloreto de Cálcio	$CaCl_2.2H_2O$	99	Sigma Aldrich

Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma que resume o processo de obtenção do MAO pelo método Pechini. Preparação do poliéster de magnésio: Inicialmente o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada ($\sim 0,1$ g/mL) e em seguida foi adicionado lentamente o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após a completa dissolução, foi adicionado o etilenoglicol. Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente.

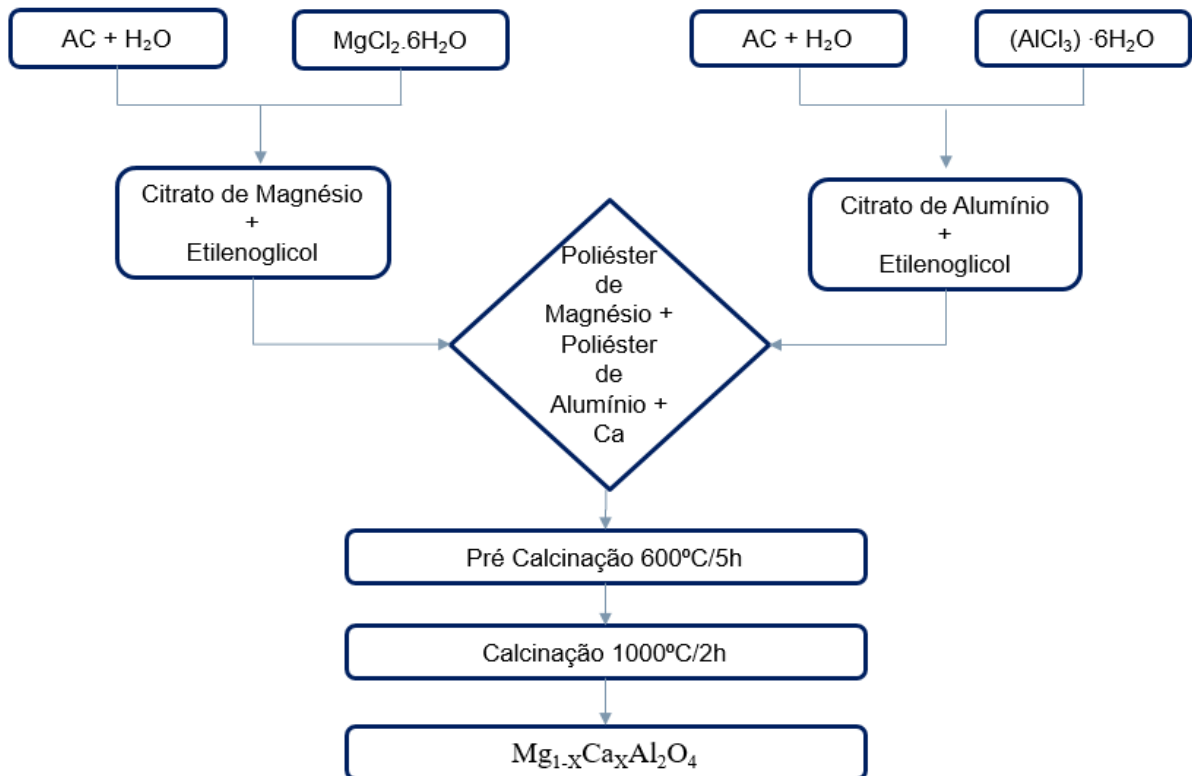


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do processo de síntese do MgAl_2O_4 pelo método dos precursores poliméricos.

Preparação do poliéster de alumínio: Igualmente ao processo anterior, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada ($\sim 0,1$ g/mL), na sequência o cloreto de alumínio foi adicionado à solução e após a sua total dissolução foi acrescentado o dopante de acordo com a concentração desejada. Durante todo o processo a solução foi mantida sob agitação à temperatura ambiente.

Posteriormente os poliésteres de magnésio e alumínio foram misturados em um único béquer e a solução foi homogeneizada e aquecida à temperatura de 120°C para evaporação do excesso de água e polimerização. Foi obtido um gel homogêneo, estável e transparente que foi levado ao forno e pré-calcinado a 600°C/5h para promover a quebra da cadeia polimérica e a eliminação da maior parte da matéria orgânica. Obteve-se um pó fino de coloração acinzentada. Por fim, foi feita uma segunda calcinação a 1000 °C/2h para promover a formação da fase e eliminação do restante da matéria orgânica.

3.2 SINTERIZAÇÃO A LASER

Esta técnica tem como princípio a utilização de um laser, geralmente de CO₂, como principal fonte de aquecimento para promover o processo pelo qual um compacto de um pó é convertido em um corpo coeso.

Para a sinterização, os pós foram calcinados a 1000°C por 2h para todas as amostras e misturados em um almofariz de ágata a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1g/mL). Como a espessura das cerâmicas a verde acaba tornando-se um importante parâmetro no processo de sinterização, houve uma preocupação em medir a massa inicial das amostras antes da compactação, que ficou entre 19,5-20 mg, para produzir amostras com a mesma espessura. Imediatamente os pós foram conformados, por prensagem uniaxial a 100 (Kgf/cm) em corpos cilíndricos de aproximadamente 4 mm de diâmetro por 1,2 mm de espessura, resultando em uma densidade a verde de aproximadamente 53% da densidade teórica do MAO.

Para a sinterização propriamente dita, o feixe laser foi mantido fixo no ponto central da amostra, fazendo variar de forma linear a densidade de potência incidente sobre a amostra. Na Figura 3.2 é ilustrado o aparato experimental utilizado para a sinterização a laser. O sistema é constituído por um laser de CO₂ (GEM – 100 – Coherent) emitindo em 10,6 µm, um conjunto

de espelhos fixos para o direcionamento do feixe, que é focalizado por uma lente de seleneto de zinco (ZnSe). A amostra é colocada a uma determinada distância do ponto focal da lente, permitindo o ajuste do diâmetro do feixe e da densidade de potência incidente sob amostra. A distância utilizada depende do material a ser sinterizado e da temperatura que se deseja alcançar. Essa distância é estabelecida após a realização de um conjunto de testes empíricos realizados para cada material. Durante o aquecimento, a amostra foi colocada em um porta amostras com um rebaixo na região central para o seu acondicionamento e confeccionado com o próprio MgAl_2O_4 . A idealização e inserção desta base foi realizada durante o trabalho de outro membro do grupo de pesquisa [72] e auxiliou consideravelmente na solução de um problema comum na sinterização a laser que era a heterogeneidade entre o centro e a borda do corpo cerâmico sinterizado.

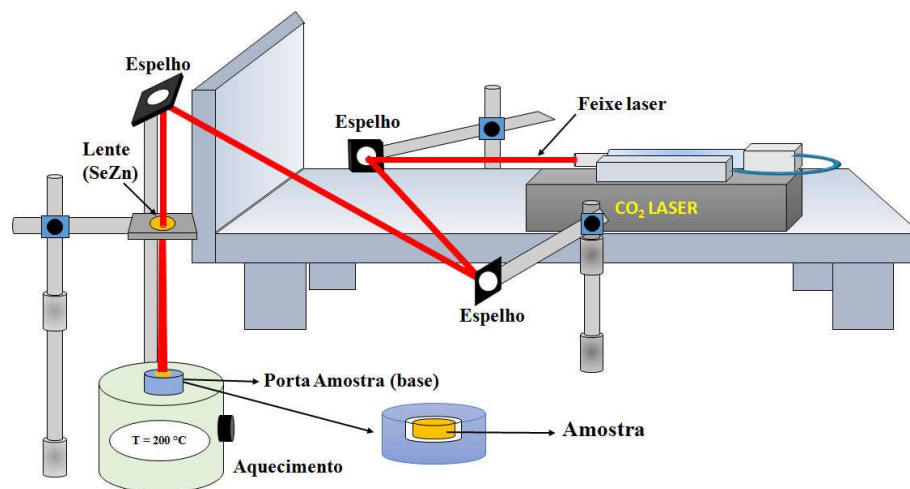


Figura 3.2: Esquema ilustrativo do aparato experimental utilizado para sinterização a laser [71].

Para iniciar o processo de sinterização é necessário definir uma série de condições experimentais, dentre elas a rampa de aumento da potência do laser (temperatura), a qual pode variar a depender das propriedades físicas do material em estudo. Essa rampa é ajustada levando em consideração os processos de aquecimento, patamar, resfriamento e observações em tempo

real durante a execução da rampa. Após vários testes visando encontrar a melhor taxa de aquecimento, foi definida o programa de sinterização representado na Figura 3.3. As duas faces da amostra foram então aquecidas, uma de cada vez, resultando em um tempo total de sinterização de aproximadamente 10 minutos.

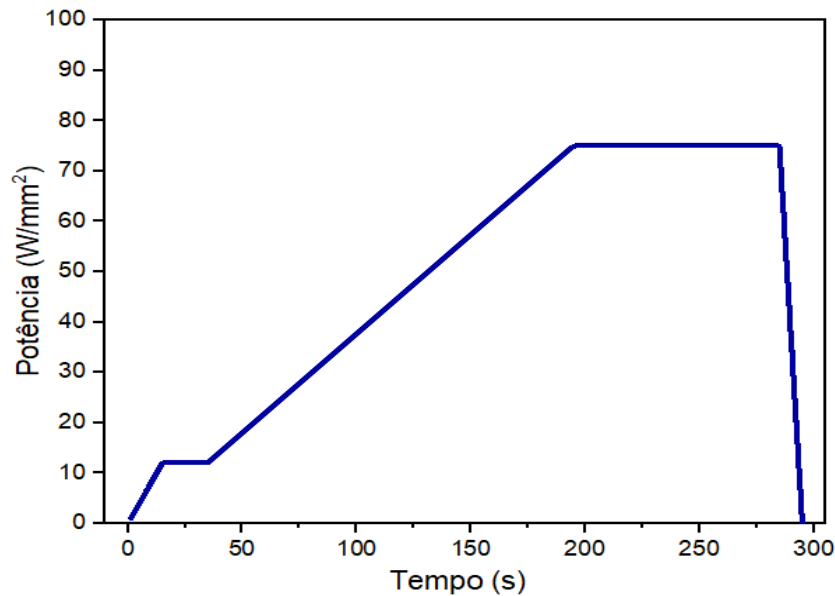


Figura 3.3: Representação do programa de sinterização a laser, utilizado com a distância da lente a amostra de 18,5cm.

3.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

O fenômeno de difração de raios X é largamente empregado no estudo das propriedades estruturais de materiais cristalinos e refere-se a um importante método de análise não destrutivo que pode determinar uma gama de características físicas e químicas dos materiais. Neste trabalho foi utilizada para análise da estrutura cristalina das amostras. Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre os planos cristalinos do material, de modo que os raios X podem ser difratados por estes planos. Em 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, realizando experimentos com raios catódicos, descobriu a radiação que ele chamou de raios X, por não conhecer sua natureza. Somente 17 anos após, Von Laue descobriu a difração de raios X por

cristais e provou simultaneamente a esse fenômeno a natureza de onda dos raios X e a periodicidade do arranjo dos átomos dentro do cristal.

Dessa forma, dependendo do arranjo atômico, os raios difratados podem interagir construtivamente ou destrutivamente. Quando, em uma determinada direção, a diferença de caminhos percorrida por dois raios difratados por planos adjacentes, for dada por números inteiros do comprimento de onda do feixe incidente, ocorrerá uma interferência construtiva, gerando assim um pico no espectro de difração, [73]. Mapeando vários ângulos e detectando em quais deles ocorrem interferências construtivas, é possível formar o gráfico de difração de raios X que caracteriza a estrutura em análise. A lei física que rege este fenômeno de difração é a chamada lei de Bragg [73], que é dada pela relação 3.1.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Em que $n = 1, 2, 3, \dots$, λ é o comprimento de onda dos raios X em Angstrom (\AA), d é distância interplanar e θ é o ângulo de incidência ou reflexão do feixe incidente [75].

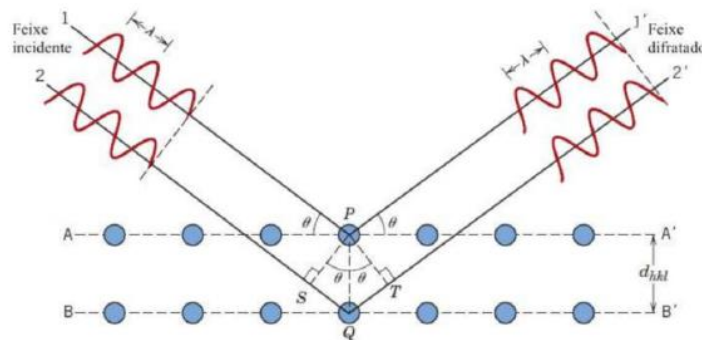


Figura 3.4: Representação esquemática da difração de raios X por planos cristalinos.

No presente trabalho, as medidas foram realizadas utilizando o método do pó, as amostras de todas as concentrações foram previamente moídas e homogêneas e peneiradas (abertura de $150\mu\text{m}$) sobre uma porta amostra de acrílico untado com graxa de silicone. Para as análises foi utilizado um difratômetro de raios X convencionais da marca Panalytical usando a radiação K_{α} do Cu no intervalo 2θ de 20° a 90° , em modo de varredura contínua, ao passo de $2^{\circ}/\text{min}$.

3.4 MEDIDAS DE DENSIDADE

A densidade de um corpo sólido pode ser definida como a razão entre a massa dele e a massa de um volume igual de um líquido. A densidade absoluta é característica para cada corpo e depende basicamente de dois fatores: dos elementos químicos que o constituem (composição química) e a maneira como estes elementos estão arranjos dentro da estrutura cristalina [75].

Após as amostras terem sido sinterizadas, as densidades das cerâmicas foram obtidas utilizando o método de imersão de Arquimedes. Neste método o volume de um corpo pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido pelo sólido quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, em nosso caso água destilada.

As medidas foram realizadas utilizando um aparato comercial da Marte: AY220 e de acordo com a norma NBR 6220 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Mediu-se a massa seca (m_s), e em seguida, o corpo cerâmico foi imerso em água destilada a 100 °C, mantido neste meio por 2 horas, e depois colocado em água à temperatura ambiente por mais 24 horas. Antes de medir a massa úmida (m_u), o excesso de água foi retirado da amostra com um papel absorvente umedecido. O corpo cerâmico, então, foi colocado sobre a balança para determinar a massa úmida. E posteriormente, a amostra foi colocada sobre uma cesta de metal imersa em água destilada para determinar sua massa submersa (m_{sub}). Os valores de densidade foram obtidos de acordo com a expressão 3.2 em que ρ_0 é o valor da densidade da água. Para este estudo foram utilizadas 10 cerâmicas de cada composição.

$$\rho = \frac{m_s}{m_u - m_{sub}} \rho_0 \quad (3.2)$$

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que tem como base as interações que ocorrem entre um feixe de elétrons acelerados e a matéria. Dessa forma, essa técnica foi utilizada com o propósito de investigar as características microestruturais das cerâmicas sinterizadas. Nesta técnica, a área a ser analisada é irradiada com um fino feixe de elétrons que interage com a amostra produzindo uma série de sinais, tais como, elétrons secundários, elétrons retro espalhados, raios X característicos, e outros fótons de várias energias. Estes sinais, quando corretamente captados, são usadas para determinar diversas características da amostra em estudo [76].

Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários já que estes são responsáveis por fornecerem informações sobre a topografia da amostra, a partir da obtenção das imagens de alta resolução da superfície [77].

A análise microestrutural das amostras sinterizadas foi examinada sem qualquer tratamento térmico, químico ou polimento. As amostras foram metalizadas usando uma camada de prata com espessura de 15 nm. As medidas foram realizadas no centro multiusuário de nanotecnologia da UFS, usando um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM-6510LV utilizando elétrons secundários para obtenção das imagens.

3.6 MEDIDAS DE TERMOLUMINESCÊNCIA

As medidas de termoluminescência (TL) foram realizadas no Instituto Federal de São Paulo (IFSP) em parceria com o Professor Dr. Neilo Marcos Trindade. Para este estudo foi usado o leitor comercial TL/OSL Risø (modelo DA-20). As curvas de emissão TL foram realizadas da temperatura ambiente até 400 °C utilizando um filtro, UV (Hoya U-340, 7,5 mm de espessura) entre a amostra e a fotomultiplicadora. Para a irradiação das amostras foi usada uma fonte radiação beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ do próprio leitor TL (taxa de dose de 10 mGy/s). A análise

das curvas e a extração dos parâmetros cinéticos envolveram vários métodos, incluindo T_m - T_{stop} , T_m em função da dose de irradiação (faixa de dose de 100mGy a 5Gy), subida inicial e método de Chen (variação da taxa de aquecimento de 0,2 a 5°C/s).

4 RESULTADOS

4.1 SÍNTESE DOS PÓS de $MgAl_2O_4$

A produção dos pós foi realizada por meio do método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini. Os materiais foram preparados seguindo as proporções estequiométricas $Mg_{1-x}Ca_xAl_2O_4$, com $X = 0,001, 0,005, 0,01, 0,02$ e $0,05$, nomeadas, respectivamente como: MAO_01, MAO_05, MAO_1, MAO_2 e MAO_5. Após a preparação, conforme descrito na seção 3.1, foi realizada uma pré-calcinação a $600\text{ °C}/5\text{h}$ para a remoção da maior parte da matéria orgânica e como resultado obteve-se um pó fino de coloração acinzentada como pode ser observado na Figura 4.1. Por fim foi feita uma segunda calcinação a 1000 °C por 2h para eliminação do restante da matéria orgânica e promover a formação da fase cristalina.



Figura 4.1: Foto dos pós de MAO após a pré-calcinação a $600\text{ °C}/5\text{h}$.

4.2 SINTERIZAÇÃO A LASER E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Para a sinterização a laser, os pós calcinados a 1000 °C por 2h foram misturados, em um almofariz de ágata, a um ligante orgânico (solução aquosa de álcool polivinílico 0,1 g/mL) antes da compactação, e prensados por prensagem uniaxial a 100 Kgf/cm². Com o intuito de para produzir amostras com a mesma espessura, visto que este é um importante parâmetro no processo de sinterização, houve o controle inicial da massa de cada amostra, ficando em $0,195 \pm 0,005$ g, com uma espessura na amostra compactada de $1,2 \pm 0,1$ mm.

Como o perfil do feixe laser é gaussiano, provocando um gradiente de temperatura entre o centro e a borda do corpo cerâmico, durante a sinterização a amostra era inserida em uma base [72], confeccionada com o mesmo material (MAO), e com um rebaixo na região central (semelhante a um cadinho), suficiente para acomodar a amostra. Este procedimento proporcionou uma grande redução do gradiente de temperatura entre o centro e a borda da amostra, diminuindo assim a perda de calor para o ambiente e permitindo a produção de amostras com boa homogeneidade microestrutural.

Tendo como objetivo determinar a melhor condição de sinterização, foram feitos diversos testes com oito programas distintos, variando as condições de aquecimento (taxa e tempo de patamar), diâmetro do feixe e densidade de potência, e foram observados como parâmetros de qualidade as seguintes características: a presença de trincas, fusão superficial e densidade relativa. A condição ideal de sinterização ficou estabelecida em: taxa de aquecimento de 0.03 W/mm²·s, densidade de potência (patamar de sinterização) de (2.8 ± 0.1) W/mm² com tempo de patamar de 90 s e diâmetro do feixe de (6.7 ± 0.3) mm. Nesta condição o tempo total de sinterização foi de 10 min e todo o processo foi feito em atmosfera ambiente.

Após esta inspeção, foi realizada a análise microestrutural por meio da MEV. As imagens de MEV da superfície e da superfície fraturada (seção transversal) da cerâmica

MAO_1 são apresentadas na Figura 4.2. Note que a cerâmica exibe boa microestrutura, com grãos homogêneos e facetados e com distribuição de tamanho de grãos de ~ 3 a $12 \mu\text{m}$ (Fig. 4a). Na Figura 4b é possível ver a presença de poucos poros nas regiões inter (menores poros) e intra-grão (maiores poros).

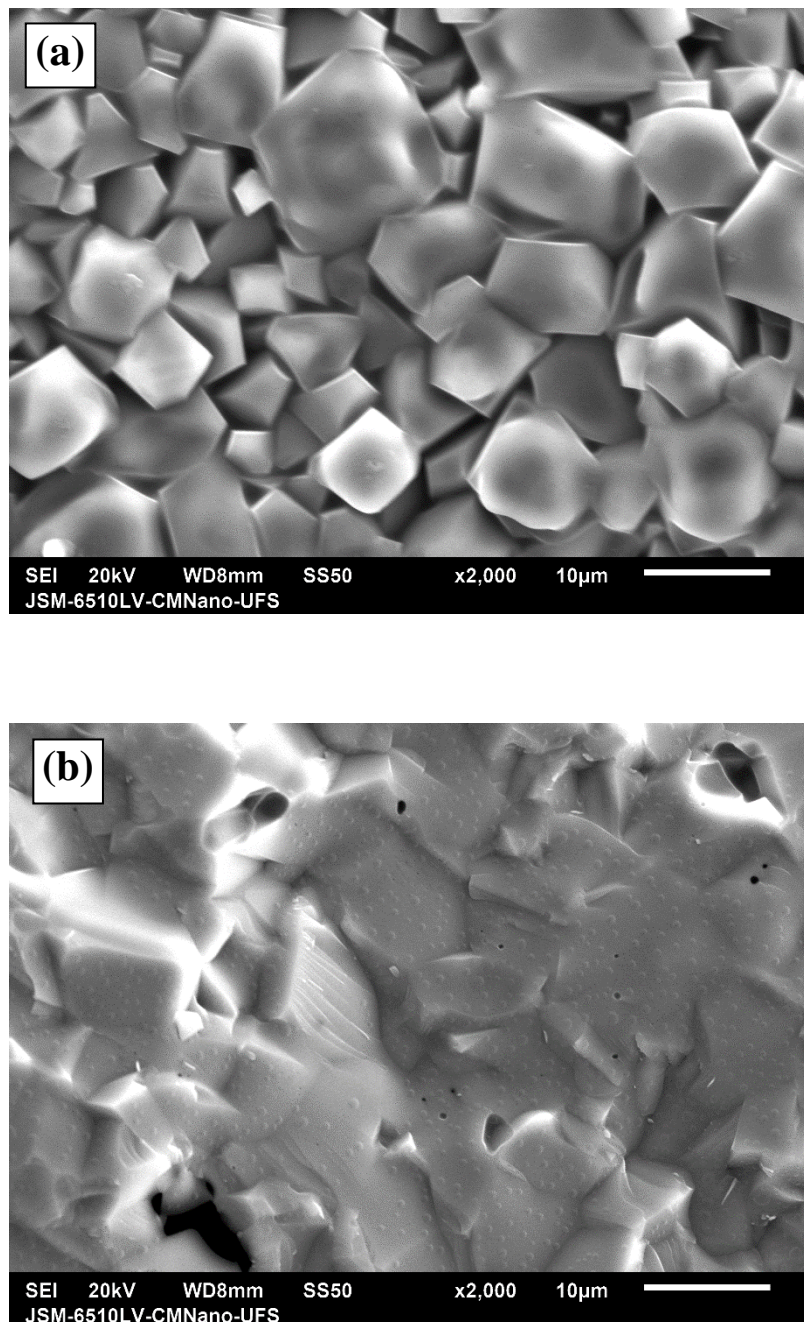


Figura 4.2: Imagens de MEV da cerâmica MAO_1 da superfície (a) e da superfície fraturada (b).

Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados da densidade relativa das cerâmicas estudadas, medidas utilizando o método de imersão de Arquimedes. Todas as amostras foram submetidas as mesmas condições de calcinação e sinterização. Note que a densidade relativa aumenta com o aumento da concentração de cálcio. De acordo com a literatura, o Ca atua como fluxo, modificando sensivelmente a cinética de sinterização, melhorando a densificação do MAO [2,78].

É importante ressaltar que para se obter cerâmicas de MAO com alta densidade, geralmente, é necessário sinterizá-las à altas temperaturas e com longos tempos de patamar. GANESH et al. (2005) reportaram valores de densidade na faixa de 3,25 a 3,40 g/cm³ para o MAO dopado com CaO (0,03-0,908% em peso) sinterizados a 1650°C com tempo de patamar variando de 1h a 2.5 h [79]. Enquanto que neste trabalho, foram obtidas cerâmicas com densidades entre 3,26 a 3,51 g/cm³ em um tempo bastante reduzido. Todo o processo de sinterização durou aproximadamente 10 min.

Tabela 4.1: Relação entre a concentração do dopante e a densidade relativas das cerâmicas.

Amostra	Concentração Mol%	Tempo de Calcinação	Tempo de Patamar	Densidade
MAO_01	0,1	1000 °C/2h	90s	90 ± 1%
MAO_05	0,5	1000 °C/2h	90s	90 ± 1%
MAO_1	1	1000 °C/2h	90s	91 ± 1%
MAO_2	2	1000 °C/2h	90s	93 ± 1%
MAO_5	5	1000 °C/2h	90s	98 ± 1%

Os difratogramas de raios X das cerâmicas sinterizadas a laser em todas as composições estudadas são apresentados na Figura 4.3. Todas as amostras apresentaram fase única, correspondente à estrutura espinélio cúbico (Fd-3m) do MgAl₂O₄, indexada de acordo com o *Inorganic Crystal Structure Database* - ICSD (PDF 16-7484). Note, que mesmo para a

amostra com maior concentração de Ca (MAO_5), não houve o aparecimento de nenhuma fase espúria, sugerindo que os íons Ca foram inseridos com sucesso na estrutura do MgAl_2O_4 .

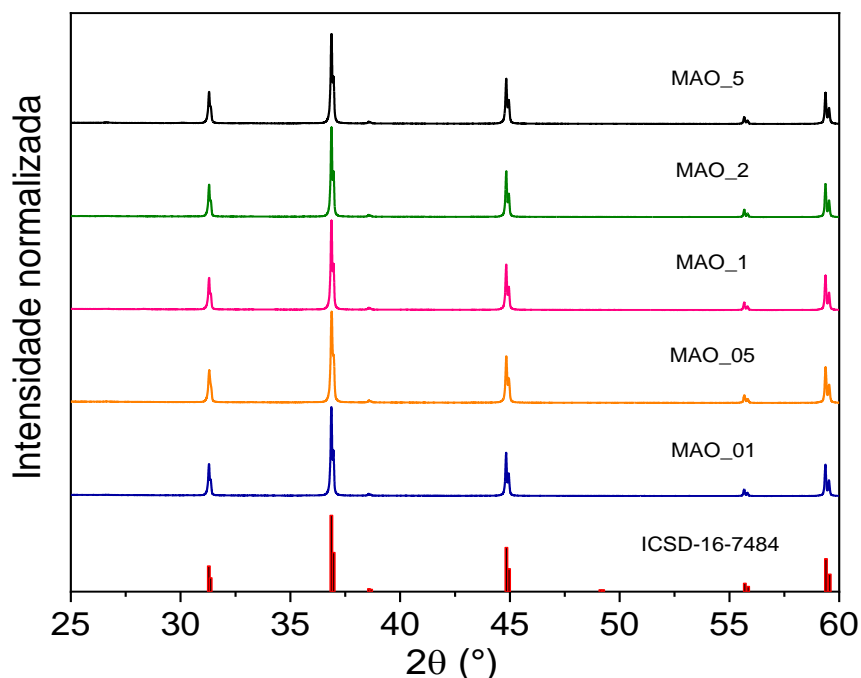


Figura 4.3: Difratomogramas de raios X dos pós das cerâmicas sinterizadas a laser, em todas as composições estudadas, separadas de acordo com a concentração de cálcio.

4.3 CARACTERIZAÇÃO TERMOLUMINESCENTE

Esta etapa do trabalho foi realizada somente para a amostra MAO_1. A Figura 4.4 mostra as curvas de emissão TL para várias doses (de 100 mGy a 5 Gy) da cerâmica de MAO_1 sinterizada a laser e medida sob taxa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{s}$. As medidas foram realizadas imediatamente após a exposição por radiação beta. Ao contrário de outros estudos, nos quais foram observados 2 ou mais picos de TL para amostras irradiadas usando raios X [80], raios γ [81] e raios beta [82], neste trabalho, o MAO_1 apresentou curva de emissão com um único pico largo, variando de 50°C a 350°C , e centrado em 170°C . De acordo com a literatura [80,82], o íon Al^{3+} ocupando o sítio do Mg pode estar relacionado a uma armadilha de elétrons enquanto um íon Mg^{2+} substituindo um sítio do Al^{3+} seria uma armadilha de buraco.

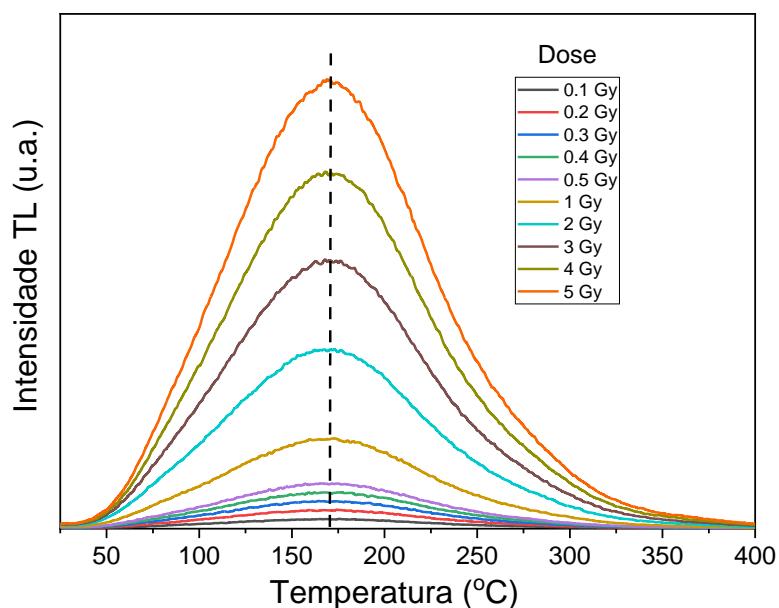


Figura 4.4: Curvas de emissão TL da amostra MAO_1 para doses absorvidas variando de 0,1 a 5 Gy, obtidas sob taxa de aquecimento de 1°C/s.

Na Figura 4.5 é apresentada a área total sob a curva de emissão TL para as curvas apresentadas na Figura 4.4. Note a boa linearidade da área sob a curva com a dose, com um coeficiente de regressão de 0,9999, mesmo considerando o coeficiente linear como sendo zero. Este resultado indica que amostra possui um bom potencial para aplicações dosimétricas, levando em conta o intervalo de doses de 0,1Gy a 5Gy.

Outra propriedade muito importante de um dosímetro é o seu desvanecimento com o tempo. Como os TLDs são dosímetros passivos é imprescindível que seu desvanecimento seja mínimo. Este decaimento é causado quando elétrons nas armadilhas de baixa energia movem-se para o estado fundamental. O desvanecimento do sinal TL pode ser fortemente influenciado pelas condições de armazenamento das amostras. Parâmetros como temperatura e luminosidade são cruciais na manutenção da estabilidade dos portadores de carga aprisionados na banda proibida do sólido. Dessa forma, para esse estudo, a amostra foi irradiada com 100

mGy e armazenada no escuro, em temperatura ambiente (25 °C), por vários períodos, com as medidas iniciando imediatamente após a irradiação e até 1000 min após cessada a excitação.

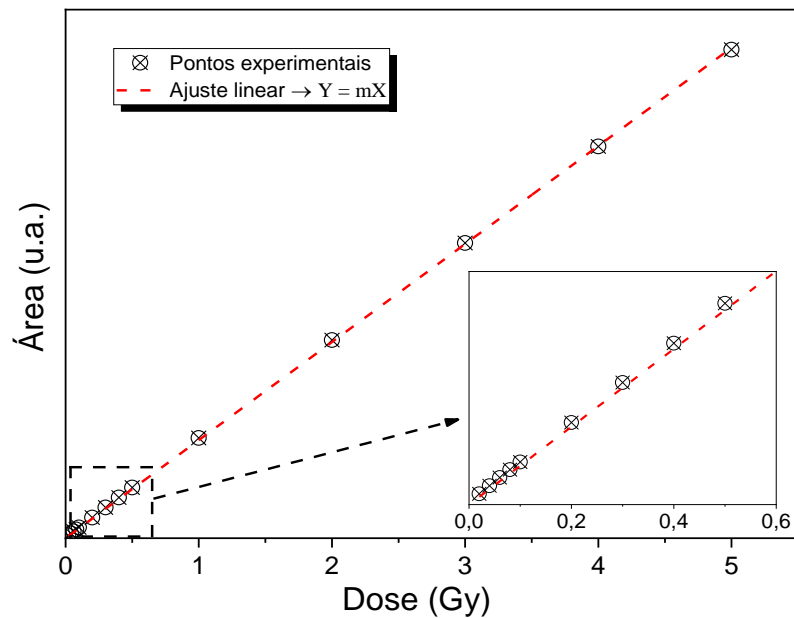


Figura 4.5: Área sob a curva de TL (integral da intensidade) em função da dose. O ajuste linear foi feito considerando a equação $Y = mX$ e o coeficiente de regressão foi de 0,9999.

Na Figura 4.6a são apresentadas as curvas de emissão TL medidas em função do tempo após cessada a irradiação e na Figura 4.6b é apresentada a área do pico normalizada em função do tempo após cessada a irradiação. Note que há um rápido decréscimo, cerca de 15% após 60 min, e uma estabilidade até 1000 min em cerca de 80% do valor inicial. Um ciclo de 5 repetições de irradiação para 100mGy, seguido de leitura imediata, para o mesmo detector, deu origem a um coeficiente de variação ($CV = \text{desvio padrão} / \text{valor médio}$) da área do pico TL menor que 1%. Esta é uma boa estimativa para a incerteza experimental e representa um bom valor para aplicação em dosimetria.

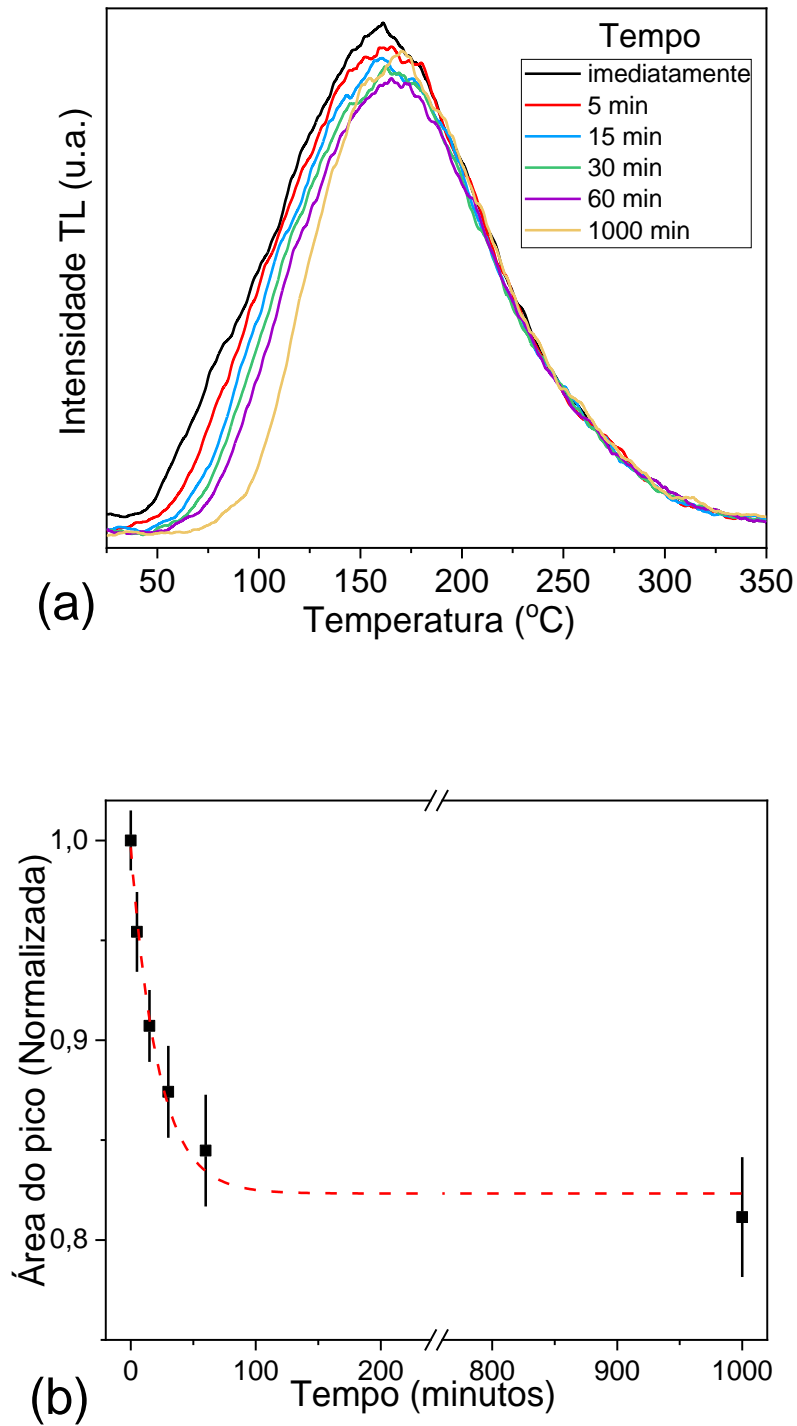


Figura 4.6: (a) Curvas de emissão TL da cerâmica MAO_1 e (b) área sob as curvas de emissão TL da Figura 6a, normalizada, em função do tempo de armazenamento após cessada a irradiação beta a 100 mGy.

4.4 ESTUDO CINÉTICO DA CURVA DE EMISSÃO TL

A partir da análise individual dos picos de emissão TL é possível determinar os parâmetros cinéticos, como energia de ativação (E), também conhecida como profundidade da armadilha em relação ao fundo da banda de condução, fator de frequência (S) e a ordem cinética do pico (b) [83]. O estudo da cinética de emissão TL nos fornece informações sobre o mecanismo de captura e a formação de defeitos no material estudado. Para este estudo as amostras foram submetidas a uma dose de 100 mGy e uma taxa de aquecimento de 1°C/s. Inicialmente, a fim de analisar quantitativamente a forma do pico mostrada na Figura 4.4, foi usado o fator geométrico μ , proposto por Halperin e Braner [84]. O fator foi calculado pela equação (4.1) [85].

$$\mu = \frac{T_2 - T_m}{T_2 - T_1} \quad (4.1)$$

Sendo T_m a temperatura de intensidade máxima do pico; T_1 e T_2 às temperaturas referentes à largura à meia-altura do pico TL. De acordo com Chen [86], $\mu \cong 0,42$ indica um pico de primeira ordem e $\mu \cong 0,52$ indica um pico de segunda ordem. Os picos TL de segunda ordem são quase simétricos, enquanto as curvas cinéticas de primeira ordem são assimétricas [84]. De acordo com este método, o valor de $\mu = 0,48 \pm 0,05$ foi obtido para nossas amostras. Este valor indica um pico de ordem geral, correspondendo a $b \sim 1,5$ [87,88]. De acordo com as análises da forma de pico, a energia de ativação da armadilha (E_α) pode ser determinado pela equação (4.2).

$$E_\alpha = C_\alpha \left(\frac{KT_m^2}{\alpha} \right) - b_\alpha (2KT_m) \quad (4.2)$$

Sendo c_α e b_α parâmetros que dependem de fatores de simetria $\tau = T_m - T_1$, $\delta = T_2 - T_m$ e $\omega = T_2 - T_1$ [41,46], dados pela equação (4.3). Com base nestas equações, são apresentados na tabela 4.2 os resultados obtidos para a energia de ativação das armadilhas.

$$\begin{aligned}
C_{\tau} &= 1,5110 + 3,0(\mu - 0,42), \\
C_{\delta} &= 0,976 + 7,3(\mu - 0,42), \\
C_{\omega} &= 2,52 + 10,2(\mu - 0,42) \\
b_{\tau} &= 1,58 + 4,2(\mu - 0,42), \\
b_{\delta} &= 0, \\
b_{\omega} &= 1
\end{aligned} \tag{4.3}$$

Tabela 4.2: Resultados da energia de ativação obtidos pelo método de Chen [86].

$E_{\tau} = (0,31 \pm 0,04) \text{ eV}$	$E_{\delta} = (0,41 \pm 0,04) \text{ eV}$	$E_{\omega} = (0,36 \pm 0,02) \text{ eV}$
---	---	---

O segundo método utilizado para o estudo cinético foi o T_m - T_{stop} [89]. Neste método, a curva T_m do pico TL é dada em função de T_{stop} (temperatura de parada) permite fazer uma estimativa do número de picos e de suas posições. Para realizar esta caracterização, a amostra previamente irradiada com 100 mGy foi aquecida seguindo a taxa de 1°C/s até uma determinada temperatura T_{stop} , sendo rapidamente resfriada até a temperatura ambiente. Com esse aquecimento, o sinal TL abaixo de T_{stop} é limpo, mas o sinal da temperatura mais alta permanece. Então, a amostra é reaquecida até completar a curva TL restante. A partir desta curva, a posição do pico (T_m) é determinada. Este processo foi repetido várias vezes, aumentando T_{stop} em passos de 5°C, entre 60 °C e 280 °C e um gráfico de T_m versus T_{stop} foi construído (Figura 4.7).

De acordo com a literatura [43,89], para um processo cinético de primeira ordem, a curva T_m x T_{stop} é caracterizada por um platô, o que significa que T_m não muda à medida que T_{stop} aumenta, até o esvaziamento completo da armadilha conectada a esse pico TL particular. Para picos TL de segunda ordem ou ordem geral, a curva T_m x T_{stop} apresentará um deslocamento em T_m para valores maiores de T_{stop} . Caso a cinética seja de segunda ordem, o

gráfico será uma linha reta inclinada para uma distribuição quase contínua de picos. Portanto, de acordo com a curva $T_m \times T_{stop}$ apresentada do MAO_1 (Fig. 4.7), o pico TL obedece à cinética de segunda ordem, ordem geral, ou um quase contínuo de picos [43,89]. Note porém (Fig. 4.4) que T_m permanece constante com o aumento da dose. De acordo com Kristianpoller et al. [90], no caso da cinética de segunda ordem, T_m diminui com o aumento da dose. Portanto, a hipótese de cinética de segunda ordem é descartada. Os resultados encontrados na literatura [79] para amostras transparentes de $MgAl_2O_4$ irradiados com UV, γ e raios X mostram dois picos TL, em ~ 75 °C e 225 °C, que não são de primeira ordem, no entanto, nenhum estudo cinético é apresentado.

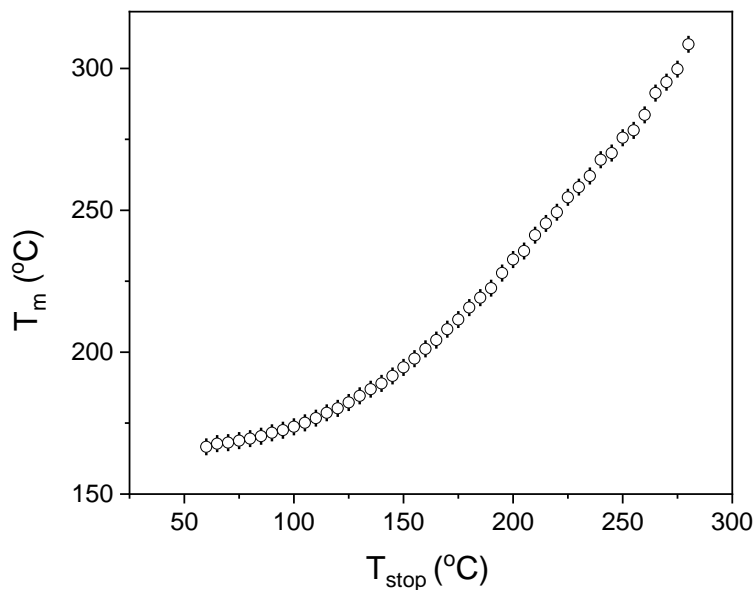


Figura 4.7: Curva de $T_m \times T_{stop}$ da cerâmica sinterizada a laser irradiada com uma dose de 100mGy. As medidas foram feitas em passos de 5 °C.

O terceiro método estudado foi o da subida inicial proposto por Garlick & Gibson [91]. Neste método é possível determinar a energia de ativação da curva de emissão TL e para sua aplicação considera-se que a concentração de elétrons nas armadilhas do processo TL é constante na parte de baixa temperatura (a subida inicial) do pico. Dessa forma, a parte inicial

(menos de 15% da intensidade máxima TL) de um pico de emissão TL, deve ser representada pela equação (4.4), [83]. Construindo o gráfico de $\ln I$ versus $1/kT$, o coeficiente angular representa a energia de ativação (E), k é a constante de Boltzmann e $\ln C$ é o coeficiente linear e está relacionado ao fator de frequência (S).

$$I(T) = C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (4.4)$$

Quando a mesma amostra é aquecida e resfriada várias vezes, com a temperatura máxima de cada ciclo ligeiramente superior à anterior, uma série de energias de ativação podem ser calculadas a partir da inclinação de cada curva de subida inicial. Este método é frequentemente chamado de método da curva fracionária e foi proposto pela primeira vez por Gobrecht e Hofmann [92].

Traçando a energia obtida a partir de cada inclinação em função da temperatura de ponto médio correspondente da curva de subida inicial alcançada em cada ciclo [88], é possível verificar três características importantes [93]: i) o número de picos TL nessa região de temperatura; ii) a energia de ativação média de cada pico TL; e iii) a distribuição de energias de ativação. Dessa forma, foram realizados dezesseis ciclos de aquecimento e resfriamento (taxa de aquecimento de 1 °C/s) com passo de 10 °C na temperatura de máximo, variando de 60 a 210 °C. Este estudo foi feito para amostras irradiadas com 5 Gy e é apresentado na Figura 4.8. Foi observado um aumento contínuo da energia quando a temperatura aumenta, sugerindo uma distribuição de energias, variando de 0,42 a 0,82 eV, com um valor médio de $E = (0,70 \pm 0,14)$ eV. O aumento da energia de ativação com a temperatura de aquecimento corrobora com o resultado do método dos aquecimentos parciais, sugerindo uma distribuição contínua de picos e não um único pico como aparentemente é visto na curva TL da Figura 4.4.

O último método utilizado no estudo foi o método da área do pico de emissão [83]. Este método consiste em realizar a integral do pico TL a partir de uma temperatura inicial, antes

do máximo, até a temperatura final do pico. Quando a ordem cinética é desconhecida a equação (4.5) pode ser usada.

$$\ln\left(\frac{I}{n^b}\right) = \ln\left(\frac{S'}{q}\right) - \frac{E}{kT} \quad (4.5)$$

Sendo I a intensidade da luz emitida na temperatura T , n é a área sob a curva de emissão de T até o final do pico, q é a taxa de aquecimento, e S' o fator de frequência efetivo, que é uma relação entre S e a concentração de armadilhas de elétrons disponíveis N ($S' = S/N$) [91]. Construindo o gráfico de $\ln(I/n^b)$ versus $1/kT$, a inclinação da reta dá o valor de E , e o coeficiente linear é o S' , segundo a equação 4.6.

$$S' = qe^{\text{intercept}} \quad (4.6)$$

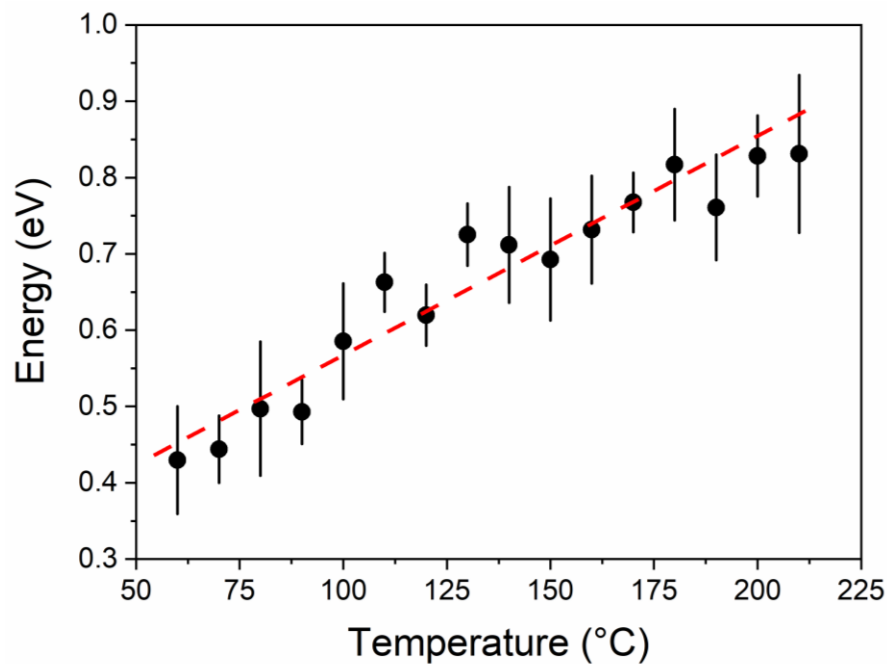


Figura 4.8: Curva da energia de ativação em função da temperatura obtida pelo método de subida inicial na amostra MAO_1 irradiada com 5 Gy.

O gráfico pode ser construído com vários valores b e o melhor ajuste linear (avaliado pelo coeficiente R^2) é considerado. Para este método, a área da curva de emissão foi

determinada de 50 °C a 300 °C. A Figura 4.9 mostra as curvas selecionadas para valores de ordem cinética $0 < b < 2,0$. A curva com melhor coeficiente foi a correspondente a $b = 1,5$ e os valores de $E = (0,343 \pm 0,002) \text{ eV}$ e $S' = (5,1 \pm 0,3) \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

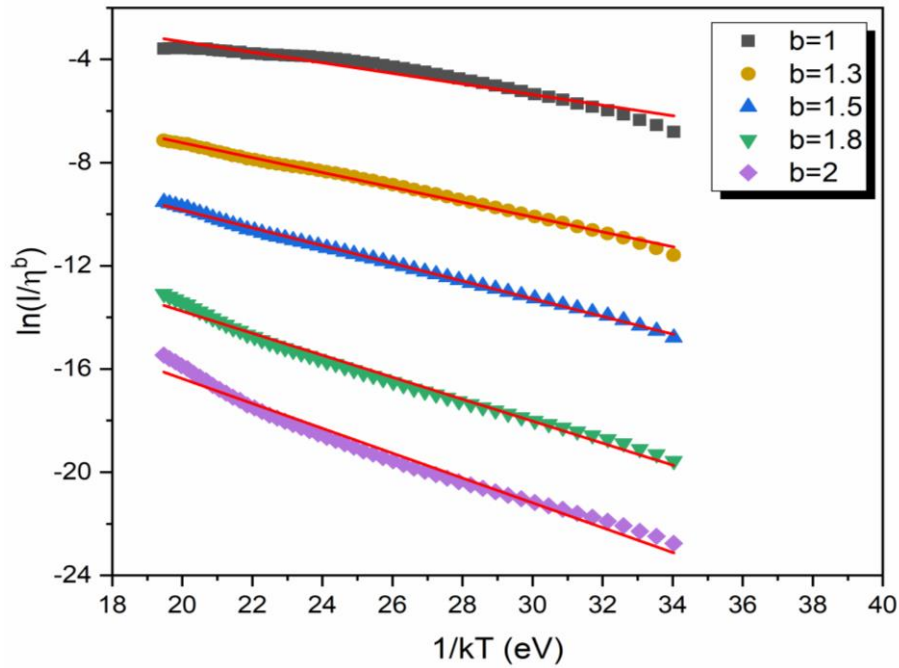


Figura 4.9: $\ln(I/n^b)$ vs $1/kT$ para o pico de emissão TL das cerâmicas de MAO_1 obtidas pelo método das áreas e ajustada para diversos valores de ordem cinética b .

O limite mínimo de detecção ou dose mínima detectável (D_0) é um importante parâmetro para aplicações dosimétricas, principalmente quando baixas doses são requeridas.

D_0 pode ser calculado pela equação 4.8 [94,95]:

$$D_0 = (\bar{B} + 3\sigma_{\bar{B}}) \cdot f_c \quad (4.8)$$

Sendo B a média da leitura das amostras não irradiadas, σ_B o desvio padrão das medições das amostras não irradiadas e f_c é o fator de calibração que é obtido a partir do inverso da inclinação da resposta TL em função da dose absorvida (Fig. 4.5). Para as amostras utilizadas neste trabalho, obteve-se D_0 de 18 μGy . Quando comparado com os principais dosímetros comerciais: LiF:Mg,Ti (TLD-100) e o CaSO₄:Dy (TLD-900) que apresentam valores de dose mínima detectável de 540 μGy e 65 μGy respectivamente, o valor obtido amplia o uso do

material produzido para dosimetrias ambiental e pessoal, cujas doses determinadas geralmente são baixas.

5 CONCLUSÕES

Cerâmicas de $Mg_{1-x}Ca_xAl_2O_4$ ($x = 0.001, 0,05, 0,01, 0,02$ e $0,05$) foram produzidas, pela primeira vez, pela técnica de sinterização a laser. Os pós produzidos pelo método dos precursores poliméricos foram calcinados a $1000^\circ C/2h$ e sinterizados a laser seguindo uma taxa de aquecimento de $0.03 W/mm^2 \cdot s$, densidade de potência (patamar de sinterização) de $(2.8 \pm 0.1) W/mm^2$ com tempo de patamar de 90 s e diâmetro do feixe de $(6.7 \pm 0.3) mm$. Nesta condição o tempo total de sinterização foi de 10 min e todo o processo foi feito em atmosfera ambiente. Nesta condição as cerâmicas apresentaram fase única $MgAl_2O_4$ espinélio cúbico (PDF 16-7484) sem a presença de fases secundárias ou segregação de Ca independente da concentração do dopante.

Por meio das imagens de MEV foi possível confirmar a qualidade microestrutural dos corpos cerâmicos sinterizadas que apresentaram grãos homogêneos em escala micrométrica e sem distinção entre o centro e a borda. A densidade relativa das cerâmicas mostrou dependência com a concentração de cálcio, aumentando com o aumento da quantidade de Ca.

A curva de emissão TL do MAO_1 apresentou somente um pico de TL, de alta intensidade, e centrado em $170^\circ C$ com taxa de aquecimento de $1^\circ C/s$. Foi observada uma resposta linear com o aumento da dose, até 5Gy, para irradiação beta, e uma variação de apenas $\sim 1\%$ de cada amostra. No estudo de dose mínima detectável, o valor obtido para as amostras estudadas foi de aproximadamente $18 \mu Gy$. Também foi observado um decaimento inicial rápido, porém com estabilização do sinal após uma hora de cessada a excitação, sugerindo que alguns ajustes precisam ser feitos para melhorar seu desempenho.

Finalmente, foram obtidos os parâmetros cinéticos para as medidas de TL que apontou, que a ampla curva de emissão TL pode ser interpretada como um composto quase contínuo de picos estreitamente sobrepostos ou por um pico com ordem cinética de 1,5. Ambas as hipóteses concordam com o valor médio de energia de ativação de 0,4 eV.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Embora alguns resultados do presente trabalho tenham sido publicados e a sinterização a laser tenha apresentado resultados bastante satisfatórios, torna-se necessário completar o estudo seguindo a seguinte sequência:

1 – Caracterização microestrutural das cerâmicas sinterizadas a laser em todas as composições;

2 – Para efeito comparativo, caracterização estrutural e microestrutural das cerâmicas sinterizadas convencionalmente em forno elétrico;

3 – Completar o estudo da emissão TL das cerâmicas sinterizadas a laser e convencionalmente;

4 – Caracterização da resposta luminescente das cerâmicas por meio da técnica de Luminescência opticamente estimulada; Estudos preliminares com o MAO_1 mostraram resultados promissores para dosimetria;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GLEITER, Herbert. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta materialia*, v. 48, n. 1, p. 1-29, 2000.
- [2] GANESH, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications. *International Materials Reviews*, v. 58, n. 2, p. 63-112, 2013.
- [3] GOLDSTEIN, Adrian. Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 11, p. 2869-2886, 2012.
- [4] RUBAT DU MERAC, Marc et al. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 11, p. 3341-3365, 2013.
- [5] STRASSBURGER, E. Ballistic testing of transparent armour ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 29, n. 2, p. 267-273, 2009.
- [6] MIURA Y, MURAMOTO S, ABEKAND SHIRAIM 2012 *Phys. Rev. B* 86 024426
- [7] ZHANG, DELIN et al. Electronic structures of new tunnel barrier spinel MgAl_2O_4 : first-principles calculations. *Rare Metals*, v. 31, n. 2, p. 112-116, 2012.
- [8] ARRAS, Rémi; CALMELS, Lionel. Fully spin-polarized two-dimensional electron gas at the $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (001) polar interface. *Physical Review B*, v. 90, n. 4, p. 045411, 2014.
- [9] RÉBOLA, ALEJANDRO et al. First-principles study of compensation mechanisms in negatively charged $\text{LaGaO}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ interfaces. *Physical Review B*, v. 87, n. 24, p. 245117, 2013.

- [11] KORMONDY, Kristy J. et al. Epitaxy of polar semiconductor Co_3O_4 (110): Growth, structure, and characterization. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 24, p. 243708, 2014.
- [12] IQBALMJ, ISMAIL B, Rentenberger Cand IpserH2011 *Mater. Res. Bull.* 46 2271.
- [13] FAN H, KNEZ M, SCHOLZ R, NIELSCH K, PIPPEL E, HESSE D, Gösele U and ZachariasM2006 *Nanotechnology* 17 5157.
- [14] NASSAR, Mostafa Y.; AHMED, Ibrahim S.; SAMIR, Ihab. A novel synthetic route for magnesium aluminate (MgAl_2O_4) nanoparticles using sol–gel auto combustion method and their photocatalytic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 131, p. 329-334, 2014.
- [15] YOSHIMURA, E. M., & Yukihiro, E. G. (2006b). Optically stimulated luminescence: searching for new dosimetric materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 250, pp. 337-341.
- [16] TAKEBUCHI, Yuma et al. Scintillation and dosimetric properties of Ce-doped MgAl_2O_4 single crystals. *Journal of Luminescence*, v. 223, p. 117139, 2020.
- [17] RAJ, Sanu S. et al. TL and OSL studies of carbon doped magnesium aluminate (MgAl_2O_4 : C). *Radiation Physics and Chemistry*, v. 127, p. 78-84, 2016.
- [18] KATO, Takumi et al. Optical, scintillation, and dosimetric properties of dy-doped MgAl_2O_4 transparent ceramics. *Optik*, v. 207, p. 164433, 2020.
- [19] GUGLIOTTI, C. et al. Synthesis and luminescence studies of Tb-doped $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ceramic for use in radiation dosimetry. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 135, p. 219-223, 2018.
- [20] CARVALHAES, Roberto Paiva Magalhães. Correntes de despolarização termicamente estimuladas, ressonância paramagnética eletrônica e absorção óptica aplicadas no estudo de defeitos dipolares em MgAl_2O_4 . Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[21] TRINDADE, Neilo M. et al. Investigation of the thermoluminescent properties of MgAl₂O₄: Ca pellets.

[22] PARMENTIER, J.; RICHARD-PLOUET, M.; VILMINOT, S. Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel MgAl₂O₄. *Materials Research Bulletin*, v. 33, n. 11, p. 1717-1724, 1998/11/01/ 1998. ISSN 0025-5408.

[23] SANJABI, S.; OBEYDAVI, A. Synthesis and characterization of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via modified sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 645, p. 535-540, 2015/10/05/ 2015. ISSN 0925-8388.

[24] PĂCURARIU, C. et al. New synthesis methods of MgAl₂O₄ spinel. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, n. 2, p. 707-710, 2007/01/01/ 2007. ISSN 0955-2219.

[25] ROOI PING, L.; AZAD, A.-M.; WAN DUNG, T. Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 7, p. 1417-1430, 2001/05/01/ 2001. ISSN 0025-5408.

[26] MEDEIROS, R. L. B. A. et al. Ni supported on Fe-doped MgAl₂O₄ for dry reforming of methane: Use of factorial design to optimize H₂ yield. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 32, p. 14047-14057, 8/24/ 2016. ISSN 0360-3199.

[27] ROOI PING, L.; AZAD, A.-M.; WAN DUNG, T. Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. *Materials Research Bulletin*, v. 36, n. 7, p. 1417-1430, 2001/05/01/ 2001. ISSN 0025-5408.

[28] SUNG, G. Y.; KANG, K. Y.; PARK, S.-C. Synthesis and Preparation of Lanthanum Aluminate Target for Radio-Frequency Magnetron Sputtering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 2, p. 437-439, 1991. ISSN 1551-2916.

[29] PARMENTIER, J.; RICHARD-PLOUET, M.; VILMINOT, S. Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel MgAl₂O₄. *Materials Research Bulletin*, v. 33, n. 11, p. 1717-1724, 1998/11/01/ 1998. ISSN 0025-5408.

[30] IANOŞ, R. et al. Solution combustion synthesis of MgAl₂O₄ using fuel mixtures. *Materials Research Bulletin*, v. 43, n. 12, p. 3408-3415, 2008/12/01/ 2008. ISSN 0025-5408.

[31] ZHANG, X. Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite MgAl₂O₄ as catalyst support. *Materials Chemistry and Physics*, v. 116, n. 2, p. 415-420, 2009/08/15/ 2009. ISSN 0254-0584.

[32] EWAIS, E. M. M. et al. Synthesis of nanocrystalline MgO/MgAl₂O₄ spinel powders from industrial wastes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 691, p. 822-833, 2017/01/15/ 2017. ISSN 0925-8388.

[33] MOTHUDI, B. M.; NTWAEABORWA, O. M.; BOTHA, J. R.; SWART, H. C., “Photoluminescence and phosphorescence properties of MA₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺ (M=Ca, Ba, Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C”, *Physica B*, v. 404, (2009). p. 4440–4444.

[34] PENG, T., HUAJUN, L., YANG, H., YAN, C., “Synthesis of SrAl₂O₄:Eu, Dy phosphor nanometer powders by sol– gel processes and its optical properties”, *Mater. Chem. Phys.*, 85, (2004) 68–72.

[35] CHEN, X. Y.; LI, Z.; BAO, S. P.; JI, P. T., “Porous MA₂O₄: Eu²⁺(Eu³⁺), Dy³⁺(M = Sr, Ca, Ba) phosphors prepared by Pechini-type sol–gel method: The effect of solvents”, *Opt. Mat.*, 34, (2011) 48–55.

[36] TAI, L.W.; LESSING, P. A., “Modified resin-intermediate processing of perovskite powders. Part I. Optimization of polymeric precursors”, *J. Mater. Res.*,7, (1992) 502–510.

[37] MACEDO, Z. S.; SILVA, R. S.; VALÉRIO, M. E. G., “Laser-Sintered Bismuth Germanate Ceramics as Scintillator Devices”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87(6), 1076.

[38] SILVA, R. S.; HERNANDES, A. C, “Laser Sintering of BaTiO₃ Ceramics obtained from Nanometric Powders”, *Materials Science Forum*, 2006, 514-516, 1216-1220.

[39] JESUS, L. M.; SANTOS, J.C.A.; SAMPAIO, D.V.; BARBOSA, L.B.; SILVA, R.S.; M'Peko, J.-C., "Polymeric synthesis and conventional versus laser sintering of CaCu_3Ti_4 electroceramics:(micro)structures, phase development and dielectric properties", *J. Alloys Compd.*, 2016, 654, 482 – 490.

[40] OLIVEIRA, T.C., et al. "Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y_2O_3 ceramics", *Ceram. Int.*, 2014, 40, 16209–16212.

[41] SANTOS J.C.A.; SILVA, E.P.; SAMPAIO, D.V.; SOUZA, N.R.S.; ALVES, Y.G.S.; SILVA, R.S., "Radioluminescence emission of YAG:RE laser-sintered ceramics", *Mater. Lett.*, 2015, 160, 456–458.

[42] NICHOLS E.L. "Fluorescence and Phosphorescence", *State Meeting*, (1906) 219 - 238.

[43] MCKEEVER, S. W. "Thermoluminescence of Solids", New York: Cambridge University Press, (1985).

[44] FURETTA, C.; KITIS G., "Models in thermoluminescence", *Journal of Materials Science*, 39 (7), (2004) 2277-2294.

[45] KNOLL, G.F. *Radiation detection and measurement*. 2 Ed. New York: Wiley, (1989).

[46] BLASSE, G., GRABMAIER, B. C., "Luminescent Materials", Berlin: Springer-Verlag, (1994).

[47] SANTOS, Ana Carolina de Mello et al. *Mecanismos de emissão luminescentes nos cintiladores de BaY_2F_8 dopados com terras raras*. 2013.

[48] BITENCOURT, José Francisco Sousa. *Confecção e caracterização de dosímetro luminescente de óxido de alumínio dopado com magnésio*. 2008. Dissertação. Universidade de São Paulo.

- [49] McKEEVER, S. W. S.; MOSCOVITCH, M.; TOWNSEND, P. D. Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses. England: Nuclear Technology, 1995.
- [50] BITENCOURT, José Francisco Sousa. Produção e caracterização de óxido de alumínio, aluminato de magnésio e filmes finos de óxido de alumínio para aplicações em radioterapia e dosimetria ambiental. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- [51] BOS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. *Radiat. Meas.*, v. 41, p. S45-S56, 2007.
- [52] SOUZA, D. N.; LIMA J. F.; VALERIO, M. E. G. Radiation. *Eff. Defects Solids* 135, 607-611(1995).
- [53] SILVA, R. S. Dissertação de Mestrado, UFS, São Cristóvão - SE, (2003).
- [54] CHEN, R.; WINER, S. A. A. Effects of Various Heating Rates on Glow Curves. *Journal of Applied Physics*, v. 41, n. 13, p. 5227-5232, 1970.
- [55] KANG, S. J. L., "Sintering, densification, grain growth & microstructure", Oxford, Elsevier, (2005).
- [56] GERMAN, R. M., "Sintering: Theory and Practice", New York, John Wiley & Sons, (1996).
- [57] UPADHYAYA, G. S. Cemented tungsten carbides - Production, properties and testing. Westwood, NJ: Noyes Publications, 1998.
- [58] ALVES, Ylla Grasielle dos Santos. Estudo da luminescência persistente em cerâmicas de $Sr_{1-x-y}MzAl(2-z)O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}(M=B,Ge)$ e $Ca_{1-xy}BzAl(2-z)O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ sinterizadas a laser. 2019.
- [59] Protese dentarias VITA In - Ceram Classic Spinell – Art Dental Lab: Manual de Instruções:confecção de subestruturas pela técnica barbotina.

[60] DUNG T. W., PING L. R. e AZAD A. M., Magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique, *Materials Research Bulletin*, v. 36, 2001, p. 1417-1430.

[61] SAITO F. e KIM W., Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$, *Powder Technology*, v. 113, 2000, p. 109-113.

[62] B. HALLSTEDT, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [6] 1497-1507 (1992).

[63] BRAGG W. H., The structure of the spinel group of crystals, *Philos Mag.*, v. 30(176), 1915, p. 305-315.

[64] MA, Y., & LIU, X. (2019). Kinetics and Thermodynamics of Mg-Al Disorder in $MgAl_2O_4$ -Spinel: A Review. *Molecules*.

[65] LEE W. E., KORGUL P., GOTO K. e WILSON D. R., Microstructural analysis of corrosion mechanisms in oxide-spinel steelmaking refractories, *Proc. 2nd Intl. Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries*, Montreal, Canada, 1996, p. 453-465.

[66] CAMARGO, Marco Túlio Terrell de. Síntese de aluminato de magnésio por meio da técnica de pirólise de spray gerado por pulverização ultrassônica. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[67] PECHINI, M., “Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods to form the capacitor”. U.S. Patent. n. 3, (1967) 330 – 697.

[68] HERNÁNDEZ, M.T., GONZÁLEZ, M., “Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating”, *J.Eur. Ceram.Soc.*, 22, (2002) 2861–2868.

[69] SAMPAIO, D.V., SOUZA, N.R.S., SANTOS, J.C.A., SILVA, D.C., FONSECA, E.J.S., KUCERA, C., FAUGAS, B., BALLATO, J., SILVA, R.S., “Translucent and persistent luminescent $SrAl_2O_4: Eu^{2+}Dy^{3+}$ ceramics”, *Ceram. Int.* 42 (2015) 4306-4312.

[70] SOUZA, N.R.S., SILVA, D.C., SAMPAIO, D.V., REZENDE, M.V.S., KUCERA, C., TROFIMOV, A.A., JACOBSON, L.G., BALLATO, J., SILVA, R.S., “Laser sintering of persistent luminescent $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}\text{Dy}^{3+}$ ceramics”, *Optical Materials*, 68, (2017) 2-6.

[71] SANTOS J.C.A., SILVA E.P., SOUZA N.R.S., ALVES Y.G.S., SAMPAIO D.V., KUCERA C., JACOBSON L.G., BALLATO J., SILVA R.S., “Laser sintering and photoluminescence study of Tb-doped yttrium aluminum garnet ceramics”, *Ceramics International* 45 (2019) 3797-3802.

[72] SANTOS, Jerre Cristiano Alves dos et al. *Produção e caracterização estrutural e óptica de cerâmicas de YAG sinterizadas a laser e dopadas com Ce, Tb e Eu*. 2016.

[73] WILL, G., “Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-stage Method”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2006) 1-3.

[74] BRUNDLE, C.R., C.A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films*. 1992, Boston; Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning.

[75] SOARES, P. A. T.; FERRARO, N. G.; SANTOS, J. I. C. *Aulas de Física*, 5ª Ed., São Paulo: Atual Editora, V.3, 1993.

[76] GOLDSTEIN, J., *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2003, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers.

[77] MALISKA, A. M., *Microscopia eletrônica de varredura*, Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC, (2004).

[78] SKAF, Tatiana Borges. *Sinterização e comportamento dinâmico do aluminato de magnésio aditivado com LiF e CaO*. Rio de Janeiro: IME, 2012.

[79] GANESH, I.; TEJA, A. K.; THIYAGARAJAN, N.; JOHNSON, R. Formation and densification behavior of magnesium aluminate spinel: the influence of CaO and moisture in the precursors. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 88, n. 10, p. 2752-2761, 2005.

[80] A. IBARRA, M.J. de Castro, Thermoluminescence in MgAl₂O₄ X-ray irradiated at 90 K, *J. Phys. Chem. Solids*. 53 (1992) 1191–1198.

[81] DE OLIVEIRA, Tiago Cordeiro et al. Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped Y₂O₃ ceramics. *Ceramics International*, v. 40, n. 10, p. 16209-16212, 2014.

[82] YOSHIMURA, E. M.; YUKIHARA, E. G. Optically stimulated luminescence of magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel. *Radiation measurements*, v. 41, n. 2, p. 163-169, 2006.

[83] V. PAGONIS, G. KITIS, C. FURETTA, Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence, first ed., Springer-Verlag, New York, 2006.

[84] A. HALPERIN, A.A. BRANER, Evaluation of thermal activation energies from glow curves, *Phys. Rev.* 117 (1960) 408–415.

[85] R.K. BULL, Kinetics of the localised transition model for thermoluminescence, *J. Phys. D Appl. Phys.* 22 (1989) 1375–1379.

[86] R. CHEN, Glow curves with general order kinetics, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1254.

[87] R. CHEN, On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 570–585.

[88] SUNTA, C. M. Induction of Thermoluminescence. In: *Unraveling Thermoluminescence*. Springer, New Delhi, 2015. p. 15-28.

[89] MCKEEVER, Stephen WS. On the analysis of complex thermoluminescence. *Glow-curves: Resolution into individual peaks. physica status solidi (a)*, v. 62, n. 1, p. 331-340, 1980.

[90] N. KRISTIANPOLLER, R CHEN, M ISRAELI, Dose dependence of thermoluminescence peaks, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol 7, 1974, pg 1063-1072.

[91] GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, v. 60, n. 6, p. 574, 1948.

[92] GOBRECHT, H.; HOFMANN, D. Spectroscopy of traps by fractional glow technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 27, n. 3, p. 509-522, 1966.

[93] SILVA, Ronaldo Santos da. Síntese e propriedades dielétricas de cerâmicas nanoestruturadas de $Ba_{1-x}Ca_xTiO_3$ ($0 < x < 0.30$) sinterizadas a laser. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

[94] PORTAL, G.; OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. Applied thermoluminescence dosimetry. OBERHOFFER and A. SCHERMANN (Eds), Adam Hilger Ltd., Bristol, p. 97, 1981.

[95] SILVA, Anderson MB et al. Structural, optical and dosimetric characterization of $CaSO_4:Tb$, $CaSO_4:Tb, Ag$ and $CaSO_4:Tb, Ag (NP)$. *Journal of Luminescence*, v. 224, p. 117286, 2020.