



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ADRIANA PEREIRA DE ANDRADE

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$
NANOESTRUTURADO PARA ESTUDO DA TERMOLUMINESCÊNCIA**

Juazeiro-BA
2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ADRIANA PEREIRA DE ANDRADE

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TiO₂-ZnO
NANOESTRUTURADO PARA ESTUDO DA TERMOLUMINESCÊNCIA**

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Vale do São Francisco – UNIVASF, campus Juazeiro, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Raquel Aline Pessoa Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

Juazeiro-BA
2016

Andrade, Adriana Pereira de

A553p Produção e caracterização de TiO₂-ZnO nanoestruturado para estudo da termoluminescência / Adriana Pereira de Andrade. – Juazeiro-BA, 2016.

82 f. : il. ; 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro, Juazeiro-BA, 2016.

Orientadora: Profa. Dra. Raquel Aline Pessoa Oliveira.

1. Engenharia de materiais. 2. Termoluminescência. 3. Materiais nanoestruturados. I. Título. II. Oliveira, Raquel Aline Pessoa. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 620.11063



UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510-Santo Antônio, CEP:48.902-300
Tel/Fax: (74)2102-7645, www.univasf.edu.br/~cpgcm

Ata da sessão pública de defesa da dissertação de Mestrado da aluna Adriana Pereira de Andrade, candidata ao título de mestre em Ciências dos Materiais.

5

Ao vigésimo quinto dia do mês de abril do ano de dois mil e dezesseis, às 14:30 h, no auditório do Instituto de Pesquisa em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco, reuniram-se os membros da banca examinadora constituída para examinar a candidata Adriana Pereira de Andrade. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores Raquel Aline Pessoa Oliveira, presidente da banca, Andréa de Vasconcelos Ferraz e Vinicius Saito Monteiro de Barros. Dando início aos trabalhos, a professora Raquel Aline Pessoa Oliveira comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra à candidata. Esta, então, expôs oralmente o trabalho da dissertação intitulado "**Produção e caracterização de TiO₂-ZnO nanoestruturado para estudo da termoluminescência**". Concluída a exposição, a candidata foi arguida pela banca examinadora, que deliberou o resultado **APROVADA**. De acordo com todo o exposto, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca Examinadora.

10

15

20

Prof^a. Dr^a. Raquel Aline Pessoa Oliveira

Presidente (CPGCM- UNIVASF)

25

Prof^a. Dr^a. Andréa de Vasconcelos Ferraz

Membro Interno (CPGCM-UNIVASF)

30

Prof. Dr. Vinicius Saito Monteiro de Barros

Membro externo (Dpto de Energia Nuclear-UFPE)

35

Às pessoas mais importantes de minha vida:

Aos meus pais Vera Lúcia e Ademar, ao meu irmão Rafael e ao meu esposo Natanael, com todo meu amor e gratidão, por tudo que fizeram por mim ao longo de minha vida. Desejo poder ter sido merecedora do esforço dedicado por vocês em todos os aspectos, especialmente quanto à minha formação.

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, por sua imensa bondade em minha vida, proporcionando-me aprender não apenas intelectualmente, mas sabiamente em situações difíceis. Por meio dEle e para Ele mais uma vitória.

À minha mãe, Vera Lúcia, que não mediu esforços, nem estímulos para minha formação. Sempre me aconselhou com suas palavras fortes, porém repletas de amor. Seu apoio foi sem dúvidas, o mais importante de todos.

Ao meu pai, Ademar, que sempre contribuiu de forma direta para essa formação com todo seu bom humor e carisma. Meu grande exemplo de mansidão e respeito.

Ao meu irmão, Rafael, pelo companheirismo e apoio em minhas decisões. Ah, como o amo! E a sua noiva, Crislene, que mesmo de forma indireta, sempre esteve presente em todos esses momentos.

Ao meu amado esposo, Natanael, por seu imenso esforço, deslocando-se diariamente de nossa casa até a universidade comigo para que esse trabalho fosse realizado. Pelos seus cuidados, apoio e amor a mim devotados. Não conseguiria sem você!

Às minhas tias maternas, Ana Lúcia, Marilúcia e Lucineide e minha avó Dona Maria, pelos conselhos, preocupações e apoio não só verbal, mas também financeiros. Mesmo com toda dificuldade e simplicidade, esforçaram-se com todo amor. Isso é mais valioso do que qualquer coisa. Verdadeiras mães! E seus respectivos esposos, Marcelo, Pedro e Joames, pela força.

Ao meu avô João Cassiano, que para mim foi sempre um exemplo de homem forte.

Aos meus primos maternos, Eliene, Luiz Paulo, Luiz Fernando, Vitória e Lucas, que mesmo indiretamente, contribuíram para essa formação, apoiando-me com amor fraternal, laços de irmãos.

Aos meus familiares paternos, com ênfase nos meus avôs Dona Antônia (*in memorian*) e Seu Amaro (*in memorian*), pelo exemplo de força e garra. Não estão mais comigo fisicamente, mas os levarei para sempre em meu coração.

Aos meus sogros, Dona Vera e Pr. Antônio, com suas orações, com seus conselhos bíblicos, sem dúvida, os mais desafiadores. Pela adoção como filha e pela confiança a mim depositada. Aos meus cunhados, Jonatas e Davi, por todo apoio.

A toda minha família, que sempre vibrou nas etapas de minha vida.

Aos meus amados irmãos em Cristo, pelas orações, pelo ombro amigo nas horas mais difíceis.

Às minhas amigas, Elizabeth, Geórgia e Keyte, por todo incentivo nesse mestrado. Vocês foram muito importantes, dando-me força para prosseguir.

À minha orientadora, Raquel, que aceitou me orientar no meio do caminho. Pela paciência ao me ensinar, pela confiança, tranquilidade, amizade e exemplo de competência. Ao meu co-orientador, Helinando, pela aceitação como aluna.

Aos colegas que conheci nesses dois anos, e aos mais antigos. Aos conhecimentos trocados (Patrícia, Fábria, Thamásia, Carlos, Robson, Jeferson e Bruna).

A todos os colegas do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais da UNIVASF.

Aos meus professores de graduação, em especial professora Débora, professora Gizelle e professora Luzanilde pela amizade e competência no tocante a ciência.

A professora Helen Khoury (DEN/UFPE) por me receber em seu laboratório e pelos esclarecimentos de muitas dúvidas. À técnica em laboratório Thaís (UFPE) pelas horas de dedicação nas medidas TL.

Ao CETENE e seus colaboradores pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

A FAPESB pelo apoio financeiro.

Quero agradecer a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho. Que torceram, que vibraram, que choraram e principalmente que oraram por minha vitória. Que compartilharam comigo toda dificuldade. A todas essas pessoas, meu muito obrigado.

“As estrelas podem ser vistas do fundo de um poço escuro, quando não podem ser discernidas do topo de um monte. Assim também, muitas coisas são aprendidas na adversidade, com as quais o homem próspero nem sonha.”

(C. H. Spurgeon)

RESUMO

Os nanomateriais tem conquistado grande importância nas últimas décadas devido suas aplicações em área tecnológicas, tais como cerâmica, sensores, fotodetectores, entre outras. O grande desafio tem sido o método de produção, controle de morfologia e o tamanho de partícula, isso porque as propriedades luminescentes, ópticas, elétricas ou magnéticas dependem desses parâmetros. Sabendo da intensa busca por novos materiais associados ao uso da técnica de termoluminescência (TL), tem-se em diferentes nanoestruturas a oportunidade de um estudo sistemático. Sendo assim, este trabalho reporta a produção e caracterização de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturada visando o estudo da TL. As nanoestruturas de ZnO foram crescidas ao substrato de TiO_2 pelo método hidrotermal. Para a caracterização das amostras utilizaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) juntamente com o método Rietveld, método de Scherrer e o método de Williamson-Hall, fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) e termoluminescência (TL). Por meio das micrografias obtidas do MEV, percebeu-se que as nanoestruturas de ZnO formadas ao substrato de TiO_2 apresentaram morfologia de nanobastões hexagonais que crescem à medida que o tempo de reação aumenta. Verificou-se a partir da difração de raios X que a estrutura cristalina do TiO_2 encontrada foi tetragonal na forma anatase e o ZnO possui e estrutura cristalina tipo wurtzita na forma hexagonal. Os resultados do tamanho médio de cristalito das diferentes nanoestruturas de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ obtidos pelo método de Scherrer (MS) e método de Williamson-Hall (MWH), indicaram tamanhos de cristalitos na ordem de nanômetros. Pelo método de Scherrer, ainda foi possível ver que os tamanhos dos cristalitos diminuem quando os nanobastões de ZnO crescem ao substrato de TiO_2 . A partir da análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), observou-se que à medida em que os nanobastões de ZnO crescem, a porcentagem de zinco aumenta consideravelmente de 6,8 % (amostra $\text{TiO}_2\text{-ZnO-3 h}$) até 29,1 % (amostra $\text{TiO}_2\text{-ZnO-24 h}$). Os resultados obtidos pela TL mostraram que as curvas de emissão TL possuem diferentes picos dependendo do tempo de reação das diferentes nanoestruturas de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$. A nanoestrutura de $\text{TiO}_2\text{-ZnO-3h}$, portanto, se apresenta como a mais sensível à radiação dentre aquelas aqui estudadas. Estudos preliminares apontam que ela é a mais adequada para possíveis aplicações em dosimetria das radiações.

Palavras-chave: $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturado, método hidrotermal, cristalito, termoluminescência.

ABSTRACT

Nanomaterials have gained great importance in recent decades because of its applications in technology area, such as ceramics, sensors, photodetectors, among others. The challenge has been the production method, morphology control and particle size, that because the luminescent, optical, electrical or magnetic properties depend on these parameters. Knowing the intense search for new materials associated with the use of thermoluminescence technique (TL) is different nanostructures into the opportunity for systematic study. Thus, this work reports the production and characterization of nanostructured TiO₂-ZnO for the study of the TL. The ZnO nanostructures were grown TiO₂ substrate by hydrothermal method. To characterize the samples we used the scanning electron microscopy techniques (SEM), X-ray diffraction (XRD) with the Rietveld method, Scherrer method and the Williamson-Hall method, X-ray fluorescence energy dispersive (EDXRF) and thermoluminescence (TL). Through the SEM micrographs obtained from, it was noticed that the nanostructures of ZnO formed the TiO₂ substrate showed hexagonal nanorods morphology growing as the reaction time increases. It was found from the X-ray diffraction that the crystal structure of TiO₂ was found in tetragonal anatase form and has ZnO and wurtzite type crystal structure of the hexagonal shape. The results of the average crystallite size of different TiO₂-ZnO nanostructures obtained by Scherrer method (MS) and Williamson-Hall method (MWH) indicated crystallite sizes in the nanometer order. By the method of Scherrer it was still possible to see that the sizes of crystallites decrease when the nanorods ZnO grow the TiO₂ substrate. From ray fluorescence analysis by energy dispersive X (EDXRF), it was observed that the extent to which the ZnO nanorods grow, the percentage of zinc significantly increases of 6.8% (sample TiO₂-ZnO-3h) to 29.1% (sample TiO₂-ZnO-24 h). The results of TL showed that the glow curves have different peaks depending on the reaction time of the different TiO₂-ZnO nanostructures. The nanostructure of TiO₂-ZnO-3h, therefore, appears as the most sensitive to radiation among those studied here. Preliminary studies show that it is the most suitable for possible applications in radiation dosimetry.

Keywords: TiO₂-ZnO nanostructured, hydrothermal method, crystallite, thermoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Polimorfos (a) anatase, (b) rutila e (c) bruquita, respectivamente.....	5
Figura 3.2- Estrutura hexagonal do ZnO tipo wurtzita.....	5
Figura 3.3- Curva de emissão do nanopó de TiO ₂ :Mn irradiado com 10 Gy de radiação gama de Cs-137.....	7
Figura 3.4- Resposta TL do nanopó de TiO ₂ :Mn em função da dose absorvida de radiação gama de Cs-137.....	7
Figura 3.5- Difração de raios-X.....	11
Figura 3.6- Esquema de forma simplificada do fenômeno luminescente.....	12
Figura 3.7- Diagrama esquemático de excitação e estimulação térmica em um material que exhibe TL	13
Figura 3.8- Curva característica de resposta TL em função da exposição à radiação, com região linear, supralinear e saturação	14
Figura 3.9- Esquema simplificado do sistema de leitor TL.....	15
Figura 3.10- Curva de emissão TL calculada a partir do modelo de (I) Randall-Wilkins, representando a cinética de primeira ordem e (II) Garlick - Gibson , representando a cinética de segunda ordem.....	18
Figura 3.11- Definição dos parâmetros ω , τ ou δ utilizados para caracterizar a cinética dos processos de TL.....	21
Figura 4.1- Processo de adição da trietilamina sob agitação constante e temperatura de 85 °C...25	25
Figura 4.2- Diagrama esquemático do processo de síntese do TiO ₂ -ZnO nanoestruturado.....	26
Figura 4.3-a) Mistura do Teflon® com TiO ₂ -ZnO nanoestruturado; b) Amostra homogeneizada.....	27
Figura 4.4- Prensa hidráulica Bovenal® P30S.....	28
Figura 4.5- Suporte confeccionado para usinagem convencional para realização de sinterização.....	28
Figura 4.6- Forno Jung® modelo 10013, ano 2008.....	29
Figura 4.7 - Irradiador Gammacell 220 Excel (LMRI/UFPE).....	29
Figura 4.8- Leitor de termoluminescência, modelo Harshaw–Bicron M350 (LMRI/UFPE).....	31
Figura 5.1- Micrografias de MEV do TiO ₂ -ZnO nanoestruturado com diferentes tempos de síntese: (a) 3 h, (b) 6 h, (c) 12 h e (d) 24 h.....	34

Figura 5.2- Micrografias de MEV do Teflon® (DuPont), na forma como foi comprado a) aumento: 40 x e b) aumento: 1800 x.....	35
Figura 5.3- Micrografia da pastilha de TiO ₂ -ZnO de 24 horas aglutinada com Teflon® (a) aumento: 10 x, (b) aumento: 20,8 kx e (c) 20 kx.....	36
Figura 5.4- Padrão de DRX experimental e o ajuste do perfil calculado pelo MR da amostra de TiO ₂ comercial.....	39
Figura 5.5- Padrões de DRX das amostras de TiO ₂ -ZnO nanoestruturadas com diferentes tempos de síntese: 3 h, 6 h, 12 h e 24 h comparados com os padrões de referência do TiO ₂ anatase ICSD 009853 e do ZnO ICSD 065122.....	40
Figura 5.6- Célula unitária do a) TiO ₂ anatase e b) ZnO wurtzita.....	42
Figura 5.7- Gráficos Williamson-Hall para o do TiO ₂ anatase e as diferentes nanoestruturas de TiO ₂ -ZnO.....	45
Figura 5.8- Curvas de emissão TL da amostra de TiO ₂ e das diferentes amostras de TiO ₂ - ZnO de 12 e 24 h, irradiadas com dose de 200 Gy em uma fonte gamacell de Co-60.....	47
Figura 5.9- Curvas de emissão TL da amostra de TiO ₂ e das diferentes amostras de TiO ₂ - ZnO nanoestruturadas, irradiadas com dose de 500 Gy em uma fonte gamacell de Co-60.....	48
Figura 5.10- Curvas de emissão TL da amostra de TiO ₂ -ZnO-24 h, irradiadas com doses de 250 e 500 Gy em uma fonte gamacell de Co-60.....	49
Figura 5.11– Curva de dose-resposta das amostras de TiO ₂ anatase e das diferentes amostras de TiO ₂ - ZnO nanoestruturadas, irradiadas com doses entre 100 Gy e 900 Gy em uma fonte de Co-60.....	50
Figura 5.12 – Curva de dose-resposta da amostras de TiO ₂ - ZnO-3 h nanoestruturada, irradiadas com doses entre 100 Gy e 500 Gy em uma fonte de Co- 60.....	51
Figura 5.13– (a)Curva de emissão TL do TiO ₂ -ZnO 3 h irradiado com 500 Gy e (b) Curva de emissão TL do TiO ₂ -ZnO 6 h irradiado com 250 Gy, subsequente tratamento térmico em 110 °C/15 min com parâmetros geométricos para aplicação do método da forma do pico TL. Taxa de aquecimento de 4 °C/s.....	52
Figura 5.14– Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico em torno de 200 °C da TiO ₂ -ZnO de 3 h supondo uma possível cinética de primeira ordem para (a) e de ordem geral (b).....	53
Figura 5.15– Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico em torno de 200 °C da TiO ₂ -ZnO de 6 h supondo uma possível cinética de primeira ordem para (a) e de ordem geral (b).....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1- Dados cristalográficos para as três fases do TiO_2	4
Tabela 3.2- Valores das constantes c_y e b_y da equação (3.16) para o caso de primeira e segunda ordem.....	21
Tabela 5.1- Análise quantitativa de EDXRF referente ao pó das amostras de TiO_2 -ZnO nanoestruturado.....	37
Tabela 5.2- Dados cristalográficos do TiO_2 -ZnO nanoestruturado utilizando os parâmetros da ficha de referência ICSD 009853 e ICSD 065122, referentes TiO_2 anatase e ao ZnO, respectivamente.....	41
Tabela 5.3- Resultado do tamanho de cristalito (TC) obtido pelo método de Scherrer da amostra de TiO_2 anatase e das diferentes amostras de TiO_2 -ZnO nanoestruturado. TMC indica o tamanho médio de cristalito	43
Tabela 5.4- Comparativo dos tamanhos médios de cristalitos (TMC) obtido pelo método de Scherrer (MS) e método de Williamson-Hall (MWH) e a microdeformação (ϵ) obtido pelo MWH das diferentes nanoestruturas de TiO_2 -ZnO.....	46
Tabela 5.5- Parâmetros cinéticos de 205 °C do TiO_2 - ZnO.MFP-método da forma do pico; MAC-método do ajuste da curva.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ajuste de curva
<i>b</i>	Ordem cinética
B.C.	Banda de condução
B.V.	Banda de valência
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CIF	Crystallographic Information File
DEN	Departamento de Energia Nuclear
DRX	Difratometria de Raios X
<i>E</i>	Energia de ativação
EDXRF	Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva
FP	Forma do pico
fcs	Fator de correção da sensibilidade
<i>gap</i>	Banda proibida
ICF	Input Control File
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IV	Radiação Infravermelha
LMRI	Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes
<i>m</i>	Número de buracos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFP	Método da forma do pico
MR	Método Rietveld
MS	Método de Scherrer
MWH	Método de Williamson-Hall
<i>n</i>	Número inteiro
<i>n</i>	Concentração de elétrons
N	Número de armadilhas
P.A.	<i>Pro analyse</i>
PDF	Power Diffraction File

PTFE	Politetrafluoretileno
R_{Bragg}	Valor de Bragg
R_E	Erro esperado
R_p	Erro permitido
R_{wp}	Erro obtido
s	Fator de frequência
S	Fator de qualidade
sp^3	Hibridização sp^3
T	Temperatura
t	Tempo
TC	Tamanho do cristalito
$\text{TiO}_2\text{-ZnO}$	Nanobastão de óxido de zinco crescido na matriz de dióxido de titânio
TL	Termoluminescente
TMC	Tamanho médio dos cristalitos
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UNIVASF	Universidade Federal do Vale do São Francisco
UV	Radiação Ultravioleta
WH	Williamson-Hall
ε	Microdeformação
θ	Ângulo teta
λ	Comprimento de onda

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1 Objetivo Geral.....	2
2.2 Objetivos Específicos.....	2
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1. Dióxido de Titânio	4
3.2. Óxido de Zinco.....	5
3.3. Materiais Nanoestruturados	6
3.4. Método Hidrotermal.....	8
3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	9
3.6. Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF)	9
3.7. Difração de Raios X (DRX).....	10
3.8. Análise da Termoluminescência (TL).....	11
3.8.1. Sistema de Medida TL	14
3.8.2. Curva de Emissão TL.....	15
3.8.3. Modelos da TL	15
3.8.3.1. Cinética de Primeira Ordem.....	16
3.8.3.2. Cinética de Segunda Ordem.....	17
3.8.3.3. Cinética de Ordem Geral.....	19
3.8.4. Métodos Experimentais de Determinação dos Parâmetros Cinéticos	19
3.8.4.1. Método da Forma do Pico	20
3.8.4.2. Método de Ajuste de Curva.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1. Preparação das Amostras	24
4.1.1. Preparação da Solução Semente de ZnO.....	24
4.1.2. Preparação da Solução de Crescimento de ZnO	25
4.1.3. Crescimento das Sementes de ZnO em TiO ₂	25
4.1.4. Síntese das Pastilhas de TiO ₂ -ZnO Nanoestruturado	26
4.2. Irradiador Gama	29
4.3. Métodos Analíticos	30
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	30
4.3.2. Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF).....	30

4.3.3. Difractometria de Raios X (DRX)	30
4.3.4. Termoluminescência	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
5.2. Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF)	36
5.3. Difração de Raios X (DRX).....	37
5.4. Termoluminescência	47
6. CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

Estudos envolvendo materiais nanoestruturados tem sido reportados na literatura por meio da técnica de termoluminescência (TL) (Meléndrez et al., 2006). Diversos óxidos metálicos, incluindo o óxido de zinco (ZnO) e o dióxido de titânio (TiO₂), são materiais estudados nas aplicações em dosimetria das radiações ionizantes (CERNEA et al., 2011; PANDA et al., 2013; JAGANNATHA REDDY et al., 2011). Além disso, o óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado é um material que vem se destacando devido suas aplicações como células solares (MARTÍNEZ et al., 1997), eletrônica (RODRIGUES et al. 2015), sensores (NANTO, et al., 1986), entre outros. Na última década numerosos trabalhos foram feitos com o objetivo de produzir e aplicar esse material principalmente na forma de fios unidimensionais. O ZnO possui estrutura cristalina hexagonal e gap de 3,37 eV e exibe luminescência visível devido a existência de defeitos intrínsecos ou extrínsecos. De acordo com Pal et al. (2006), a nanoestrutura de ZnO:Yb irradiada com raios beta tem um potencial como dosímetro para a monitorização em campos de radiação ionizante. Ainda nesse contexto, as propriedades termoluminescentes do nanopó de TiO₂:Mn foram investigadas por Azorín-Vega et al. (2007) e quando irradiado com 10 Gy em uma fonte de radiação gama de Cs-137 encontraram um pico TL intenso centrado em 240 °C. Apesar de encontrar na literatura, estudos que revela a potencialidade do ZnO e TiO₂ em escala nano para aplicações dosimétricas, não há estudos nessa área que explore os óxidos ZnO e TiO₂ juntos, formando a nanoestrutura TiO₂-ZnO.

A radiação ionizante, utilizada na saúde, na agricultura, em processos industriais, entre outros, tem grande importância na sociedade moderna. Para a aplicação segura nas diversas áreas, é indispensável um equipamento capaz de detectar sua presença ou quantificá-la. Uma das formas de detectar a radiação é utilizar materiais termoluminescentes, que são capazes de emitir luz quando aquecidos, previamente expostos à radiação (McKEEVER, 1985).

O principal parâmetro de caracterização de uma material termoluminescente é a sua curva de emissão TL representada pela intensidade de luz emitida em função da temperatura. É aconselhável que a curva de emissão TL tenha poucos picos e bem definidos. Além disso, apresente um comportamento linear com a variação da dose em um amplo intervalo, e isto nem sempre é conseguido pelas limitações específicas de cada material. Dessa forma, justifica a constante busca de pesquisadores no desenvolvimento de novos materiais que atendam aos requisitos de dosímetros, que vão desde sensibilidade, facilidade de produção, linearidade, entre outros.

Uma forma de descrever as propriedades TL de um material é saber sua utilidade através da avaliação de seus parâmetros cinéticos. A partir da forma da curva de emissão termoluminescente em métodos experimentais é possível calcular alguns parâmetros, tais como energia de ativação (E), fator de frequência (s) e a ordem de cinética (b) (OLIVEIRA et al., 2008). Além desses parâmetros cinéticos, os tamanhos dos cristalitos (elemento estrutural) e a dimensionalidade (forma) podem classificar o material nanoestruturado de acordo com a sua composição química (GLEITER, 1995).

A técnica de preparação de um determinado material é de suma importância, uma vez que torna-se possível controlar a morfologia, os tamanhos das partículas, entre outros e, de maneira direta otimizar suas propriedades. Entre os vários métodos, a síntese hidrotermal tem sido destacada pela simplicidade e versatilidade de crescimento em solução à temperatura ambiente.

Este trabalho visou sintetizar o TiO₂-ZnO nanoestruturado de forma viável e baixo custo, através do método hidrotermal para a investigação das propriedades termoluminescentes pela análise do comportamento da curva de emissão e da relação dose-resposta, visando uma possível aplicação na área de dosimetria das radiações, até então, nunca estudado com esta finalidade. Outro ponto de motivação deste trabalho são as contribuições científicas no estudo das propriedades TL dos semicondutores, como tecnológicas, em termos de síntese de nanoestruturas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar TiO₂-ZnO nanoestruturado, visando descrever as propriedades termoluminescentes do material.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, propõe-se:

- Investigar o método hidrotermal para o crescimento de nanoestruturas de ZnO ao substrato de TiO₂.
- Caracterizar o pó de TiO₂-ZnO nanoestruturado por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X e fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF).
- Obter tamanhos médios de cristalitos pelo método de Scherrer e a microdeformação.
- Produzir pastilhas de TiO₂-ZnO nanoestruturado, aglutinadas com Teflon®.

- Investigar as propriedades termoluminescentes das pastilhas de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturados por meio da termoluminescência (TL) sob efeito da radiação gama.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Esse capítulo tem como finalidade introduzir os principais conceitos utilizados neste trabalho, proporcionando maiores conhecimentos a cerca dos assuntos propostos, bem como as técnicas utilizadas e os principais cálculos empregados a partir de uma breve revisão bibliográfica.

3.1. Dióxido de Titânio

Segundo Saleiro et al. (2010), o dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatase, rutilo e bruquita. A tabela 3.1 apresenta os dados cristalográficos para as três fases do TiO_2 .

Tabela 3.1-Dados cristalográficos para as três fases do TiO_2 (SILVA, 2010).

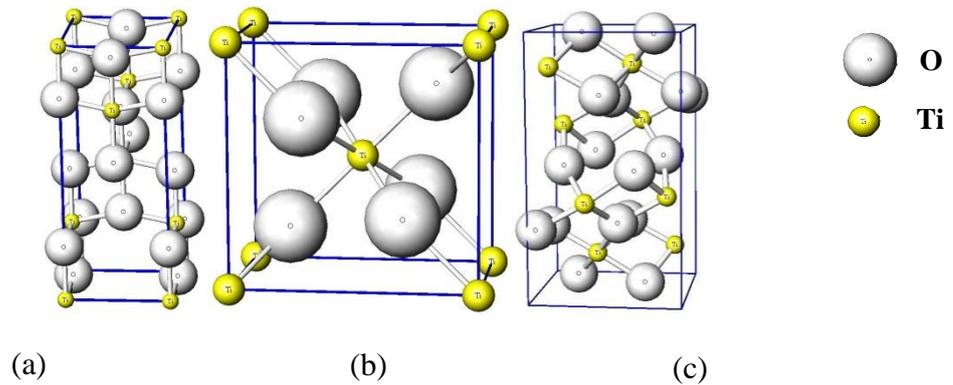
	Rutilo	Anatase	Bruquita
Massa Molecular	79,890	79,890	79,890
Z	2	4	8
Simetria	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbico
Grupo de ponto	4/mmm	4/mmm	mmm
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca
Célula Unitária	Rutilo	Anatase	Bruquita
a (Å)	4,5845	3,7842	9,184
b (Å)	4,5845	3,7842	5,447
c (Å)	2,9533	9,5146	5,145

Esse material na fase rutilo e estrutura tetragonal tem sido utilizado como um agente em tintas e pigmentos, devido ao seu bom efeito de dispersão contra a luz ultravioleta. Assim, essa fase protege o material desse tipo de luz UV (CERNEA et al., 2011).

Os valores da banda gap para as três fases do TiO_2 são de 3,2 eV para o anatase, 3,0 eV para o rutilo e 1,9 eV para fase bruquita (SANSIVIERO E FARIA, 2015).

Ressalta-se que somente as fases anatase e rutilo são produzidos comercialmente. O bruquita e o anatase são fases metaestáveis e que se transformam exotermicamente e irreversivelmente para o rutilo (fase estável) (SALEIRO et al., 2010). A figura 3.1 apresenta os três polimorfos anatase, rutilo e bruquita, respectivamente.

Figura 3.1-Polimorfos (a) anatase, (b) rutila e (c) bruquita, respectivamente (GEOCITIES, 2016).

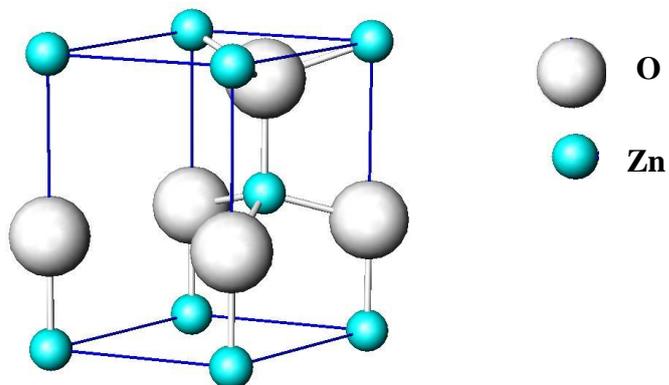


Devido as variedades de morfologias, esse óxido é considerado útil para numerosas aplicações, possibilidades de crescimento em planos cristalinos e seus tamanhos dependem do método de obtenção (YU et al., 2007). Pode ser sintetizado por vários métodos como o processo hidrotermal, sol-gel, evaporação térmica, hidrólise oxidativa anódica ou deposição térmica.

3.2. Óxido de Zinco

O óxido de zinco é considerado um material cerâmico semiconductor. As estruturas cristalinas podem ser do tipo wurtzita, sal rocha e blenda de zinco. A estrutura do tipo wurtzita é termodinamicamente estável a temperatura ambiente, enquanto que as outras são obtidas somente em condições especiais de síntese. Nesse contexto, o ZnO do tipo wurtzita possui estrutura cristalina hexagonal (GARCIA-MARTINEZ et al., 1993), conforme apresenta a figura 3.2.

Figura 3.2-Estrutura hexagonal do ZnO tipo wurtzita (GEOCITIES, 2016).



A banda gap do óxido de zinco é de 3,37 eV (AL-HILLI; WILLANDER, 2006) o que torna útil para aplicações no ultravioleta (UV) (YUN; LIM, 2011). Além disso, esse material

possui propriedades luminescentes e alta atividade óptica (CAMPOS, 2006; DANTAS, 2008), quando há interação com hidrogênio, mostra mudanças de semicondutor para metálico (WANG et al., 2005). Dentro deste contexto, diferentes elementos têm sido dopado no retículo do ZnO para melhorar e controlar as propriedades mecânicas, ópticas, elétricas e magnéticas deste material (YUN; LIM, 2011).

Um sensor a base de ZnO foi desenvolvido por Haruyuki et al. (2011), demonstrando boas características ôhmicas quando caracterizado eletricamente com uma tensão de 20 V. O sensor fabricado demonstrou uma resposta linear quando irradiado por feixes de raios X com energia de 60 keV. Os resultados apontaram que esse material tem um grande potencial para ser usado como um detector de raios X.

3.3. Materiais Nanoestruturados

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados vem crescendo significativamente nos últimos anos, devido suas propriedades físicas e químicas, assim como suas potenciais aplicações. Estes materiais possuem um controle rigoroso sobre o tamanho, a forma e a estrutura cristalina (AKGUL et al., 2013). Apresentam propriedades significativamente modificadas em comparação às dos materiais convencionais, devido às dimensões extremamente reduzidas dos cristalitos. São definidos como materiais cujos elementos estruturais aglomerados, cristais ou moléculas, têm dimensões na ordem de poucos nanômetros, tipicamente de 1 a 100 nm.

Os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias. A primeira envolve materiais na forma de nano partículas, fitas ou filmes finos, ou seja, materiais com dimensões reduzidas. A segunda categoria envolve materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material. Por exemplo, “*nanoclusters*” de grafite recobertos com uma camada de partículas de cobalto (JIAO E SERAPHIN, 2000). A terceira categoria consiste de sólidos volumétricos com estruturas na escala de nanômetros. Destacam-se algumas ligas metálicas como exemplo desse tipo de material.

Os materiais nanoestruturados também podem ser classificados de acordo com a composição química e dimensionalidade (forma) dos cristalitos (elemento estrutural) (GLEITER, 1995).

O TiO₂ nanocristalino é amplamente utilizado como catalisador heterogêneo, fotocatalisador, células solares, sensores de gás, pigmentos e dispositivos (AKGUL et al., 2013). Ele não apresenta toxicidade, é estável quimicamente e é de custo relativamente baixo. O comprimento de onda de absorção do dióxido de titânio é de $\lambda = 365$ nm, tornando-o, assim, atrativo para aplicações como opacidade, alvura na indústria de tintas e melhoramento do brilho.

As propriedades termoluminescentes do nanopó de TiO_2 dopado com manganês foram investigadas por Azorín-Vega et al. (2007) e quando irradiado com 10 Gy em uma fonte de radiação gama de Cs-137 encontraram um pico TL intenso centrado em $240\text{ }^\circ\text{C}$ e um outro menos intenso em torno de $258\text{ }^\circ\text{C}$, conforme apresentado na Figura 3.3. A resposta TL em função da dose de radiação gama absorvida para o de $240\text{ }^\circ\text{C}$ foi linear entre 5 e 100 Gy como pode ser observado na Figura 3.4

Figura 3.3-Curva de emissão do nanopó de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ irradiado com 10 Gy de radiação gama de Cs-137 (adaptado de AZORÍN-VEGA et al., 2007)

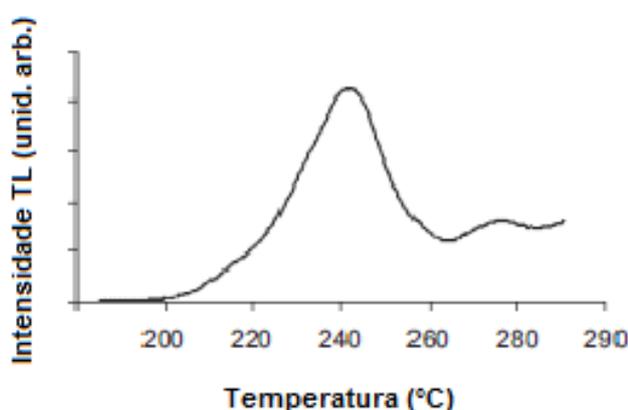
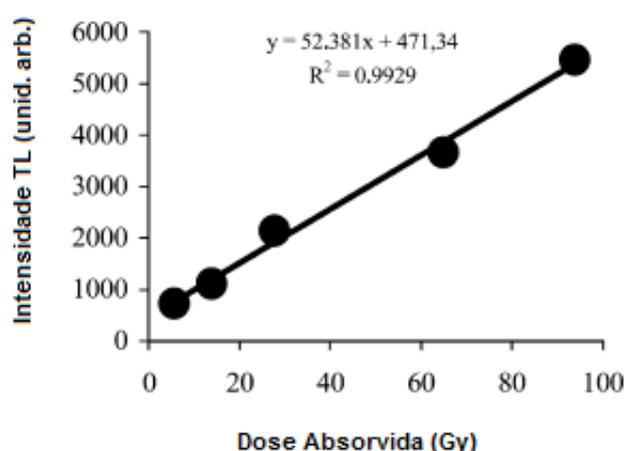


Figura 3.4- Resposta TL do nanopó de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ em função da dose absorvida de radiação gama de Cs-137 (adaptado de AZORÍN-VEGA et al., 2007)



O óxido de zinco, quando em nanoescala, apresenta impurezas e defeitos mais comuns do que normalmente é encontrado em maior escala. Isto se deve ao fato da alta razão superfície-volume (LIN et al., 2007). Esse material, quando nanoestruturado como fibras, fios, hastes,

bastões, tubos, espirais e anéis, dentre outros, apresenta potenciais aplicações em diversos dispositivos em nano escala (MELÉNDREZ et al, 2006; YUN; LIM, 2011). Geradores, diodos, fotodetectores, sensores e células solares foram fabricados nos últimos anos com o ZnO (YUN; LIM, 2011).

De acordo com Cruz-Vásquez et al. (2006), nanofósforos de ZnO quando expostos a radiação beta apresentam uma resposta termoluminescente linear entre 25 e 300 Gy. PAL et al., (2006) também mostraram que o ZnO em escala nano, quando exposto a radiação beta e irradiado com doses entre 10 e 100 Gy apresentaram curvas de emissão TL com dois picos intensos em torno de 147 °C e 217 °C. Estes resultados sugerem que o ZnO em escala nano é um material promissor como dosímetros e detectores de radiação beta.

No que se refere a nanoestrutura TiO₂-ZnO, Wang et al. (2008) observaram que a incorporação de TiO₂ e de ZnO em nanoestruturas melhoram as propriedades físicas e químicas de dispositivos, tais como condutividade elétrica e a concentração de portadores de carga. Porém, sabe-se que a preparação dessas nanoestruturas TiO₂-ZnO requer condições especiais para o crescimento de cristais na interface e por isso, mesmo diante das vantagens mencionadas, tem sido considerado um processo complexo e ao mesmo tempo instigante. Tem-se então, um material multicomponente que possui propriedades intrínsecas e com potencial para estudo de propriedades termoluminescentes que possam ser adequados para a área de dosimetria da radiação ionizante.

3.4. Método Hidrotermal

Diferentes métodos de sínteses, como sol-gel, sonoquímica, síntese de microemulsão, síntese de microondas assistidas, método poliol, método hidrotérmico, precipitação direta, decomposição termal de compostos orgânicos, entre outras, foram criadas para desenvolver novos materiais (HONG et al., 2006). Ressalta-se que a síntese de óxido de zinco nanoestruturado tem atraído grande interesse em razão da variedade de aplicações dependentes do método de preparação.

Destaca-se o método hidrotermal, para a obtenção do ZnO, por tratar-se de um procedimento viável e um procedimento para síntese de diversos óxidos metálicos, cristalinos, homogêneos, com forma submicrométrica e nanométrica bem definida, com redução de impurezas e obtidos a baixas temperaturas (OLIVEIRA, 2009). Segundo Athauda et al. (2013), o método hidrotermal é utilizado para o crescimento de nanoestruturas como o ZnO. Além dessas vantagens, esse método é de baixo custo econômico e viável no que se refere ao ambiente, por ocorrer em um sistema fechado (isolado) e de energia eficiente. Os materiais produzidos por esse método são

facilmente dispersos em meio aquoso e são cristalinos. Também é possível obter tamanho e morfologia controlada nas propriedades dos nanomateriais.

Vale ressaltar que, com relação ao seu desempenho, a cinética de cristalização possui baixa velocidade quando as temperaturas de processamento são acima de temperaturas supercrítica da água (≥ 374 °C) (OLIVEIRA, 2009).

O tempo de reação, temperatura e composição são parâmetros importantes na síntese hidrotermal (SHAO et al., 2012). Isto deve-se ao fato que as reações químicas são realizadas em um sistema fechado, mantida acima da temperatura ambiente e pressão para sintetizar um produto. Em geral, seguem um mecanismo de dissolução/precipitação, onde a força motriz para o processo é a diferença de solubilidade de pelo menos um reagente solúvel e o produto insolúvel. A maioria das fases cristalinas que se obtém em condições hidrotermal, sob pressão autógena, é metaestável. Muitas fases desaparecem e se formam outras fases de estabilidade relativa, caso o tempo de cristalização não seja suficiente para formar cristais. Amin et al. (2011) investigaram a influência do pH, da concentração de precursor, do tempo de crescimento e da temperatura sobre a morfologia de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) pelo método hidrotermal e verificaram o favorecimento do ZnO na forma wurtzita hexagonal monofásica quando cultivadas a 90 ° C durante 5 horas e com um pH de 6,6.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica na qual a superfície da amostra é varrida por um feixe de elétrons colimado. Segundo Hooler et al, (2009), o microscópio opera com um feixe de elétrons emitido de um filamento e são acelerados por uma diferença de potencial, normalmente na faixa de 1-30 kV. O resultado da interação entre o feixe de elétrons incidente e a superfície da amostra é a produção de elétrons secundários que são acelerados por um detector e seus sinais amplificados, gerando imagens da topografia da amostra.

3.6. Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF)

A fluorescência de raios X com dispersão de energia (EDXRF), também chamada EDS, permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como também permite estabelecer a proporção em que cada elemento se encontra presente obtendo uma análise química quantitativa da amostra. O termo energia dispersiva refere-se à detecção dos raios X emitidos, que é obtida geralmente por um detector de Si que gera um espectro de intensidade em função da energia. A concentração de cada elemento presente está relacionada com a

intensidade da energia característica emitida pelos componentes da amostra (ALEXANDRE; BUENO, 2006).

Quando os elétrons da camada mais interna do átomo (camada K ou L) interagem com fótons com energia na região dos raios-X, pode ocorrer a ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, há um excesso de energia que é manifestado na forma de emissão de raios-X característicos de cada átomo presente na amostra. Sabendo que os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais elementos químicos estão presentes naquela amostra (HOOLER et al., 2009).

Vale a pena ressaltar que os elementos com número atômico baixo apresentam baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão, portanto são mais difíceis de serem determinados.

3.7. Difração de Raios X (DRX)

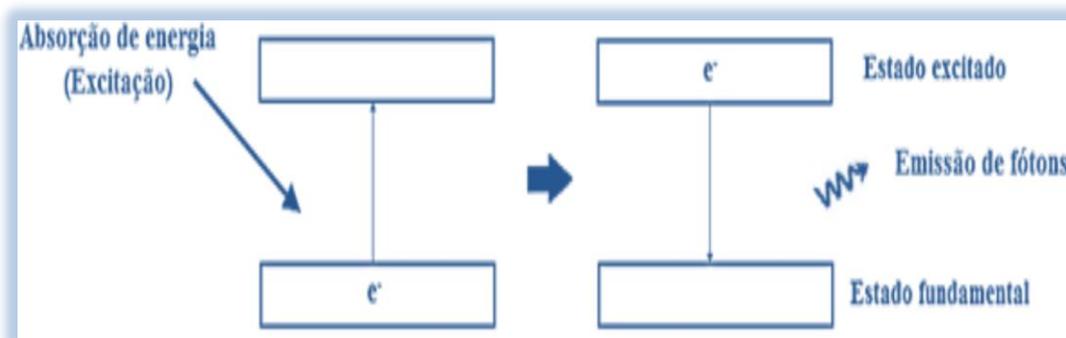
O princípio da técnica de difração de raios X, baseia-se na incidência de raios-X sobre um determinado material sólido, em que o fóton da radiação incidente colide com os elétrons dos átomos da amostra, tendo sua trajetória modificada sem perda de energia. Se os átomos da amostra possuem um arranjo cristalino ordenado, com distâncias próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, pode-se observar que as relações de fases entre os espalhamentos tornam-se periódicas, ou seja, resultam em uma interferência construtiva, permitindo com que os efeitos de difração sejam verificados em diversos ângulos.

As condições para a obtenção de um padrão de difração, ao considerar dois ou mais planos, dependerá da diferença do caminho percorrido pelos raios X e também do seu comprimento de onda. Para a compreensão física do fenômeno, é utilizado a lei de Bragg (ASHCROFT; MERMIN, 1976) descrita pela Equação 3.1. A Figura 3.5 apresenta esse fenômeno.

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

do fenômeno luminescente. Os elétrons do material luminescente, ao receberem energia, são excitados, passando do estado fundamental para o estado excitado. Seu retorno ao estado fundamental, decorrente da perda da energia absorvida, provoca emissão de fótons (luz), ou seja, a luminescência (McKEEVER, 1985).

Figura 3.6-Esquema de forma simplificada do fenômeno luminescente (adaptado de CHEN; McKEEVER, 1997).



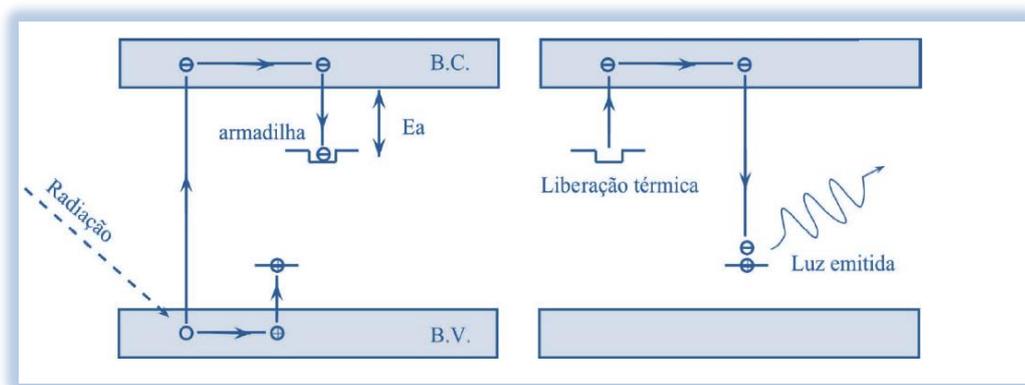
A termoluminescência é um fenômeno conhecido desde 1663, em Londres, quando Robert Boyle já anunciava à “Royal Society”, ter observado a emissão de luz por um diamante, quando este fora aquecido no escuro (OBERHOFER; SCHARMANN, 1981). A partir de então, um grande número de cientistas passaram a trabalhar com o fenômeno, alguns deles famosos, como Henry Becquerel. Marie Curie, em 1904, observou que as propriedades TL dos cristais, quando expostos à radiação do rádio podiam ser restauradas (McKEEVER, 1985).

O primeiro modelo que permitia cálculos quantitativos da cinética termoluminescente foi desenvolvido em 1945 por Randall e Wilkins. Outros modelos foram desenvolvidos posteriormente, baseados no de Randall e Wilkins, com o propósito de ajustar melhor a teoria aos resultados experimentais (RANDALL; WILKINS, 1945). Em 1940, data a aplicação da termoluminescência à dosimetria das radiações, isso porque o número de trabalhadores expostos à radiação aumentou consideravelmente e grandes esforços foram iniciados com o objetivo de desenvolver novos tipos de dosímetros (BULL, 1986). Daniels, a partir de 1953 e Cameron, a partir de 1961, foram, sem dúvida, os mais importantes entre os pioneiros da dosimetria termoluminescente, com suas pesquisas sobre o uso do fluoreto de lítio (LiF), como dosímetro termoluminescente (OBERHOFER; SCHARMANN, 1981; McKEEVER, 1985; BULL, 1986).

O fenômeno da termoluminescência pode ser explicado com o modelo de bandas de energia. Neste modelo, os elétrons de um cristal podem ocupar níveis de energia na banda de valência e na banda de condução. Entre essas bandas, há a faixa larga de estados energéticos não

permitted aos elétrons e chamado, portanto, de banda proibida (*gap*), que em um cristal puro, não possui níveis de energia permitidos. No cristal com impurezas ou defeitos pontuais intersticiais, há subníveis de energia na banda proibida do cristal. Quando o cristal é irradiado, os elétrons são excitados, transferindo-se da banda de valência para a banda de condução. Para tanto é necessário que a energia absorvida seja maior que a energia correspondente ao intervalo (*gap*) entre as duas bandas (McKEEVER et al., 1995; KITTEL, 1996). Quando o cristal é aquecido posteriormente, os elétrons adquirem energia térmica, escapam das armadilhas, e retornam para banda de condução podendo ser recapturados pelas armadilhas ou se recombinarem com os buracos (McKEEVER et al., 1995). A termoluminescência é caracterizada neste processo de recombinação, ou seja, onde ocorre a emissão de fótons. Um modelo simplificado é mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7-Diagrama esquemático de excitação e estimulação térmica em um material que exibe TL (OLIVEIRA, 2010).

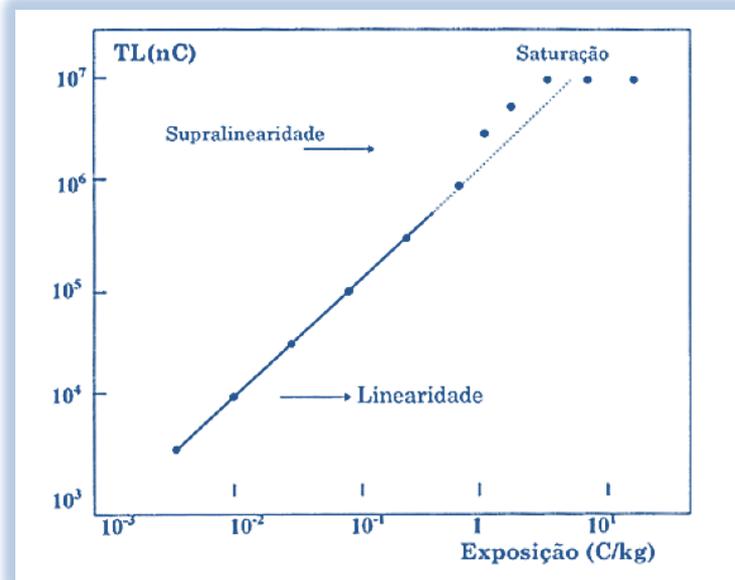


A luz emitida do material durante o aquecimento pode ser quantificada e sua intensidade é proporcional à população de elétrons armadilhados. Nesse contexto, a luz produzida na emissão TL resulta da quantidade de elétrons, que por sua vez depende da dose absorvida pelo cristal. A energia térmica necessária para desarmadilhar esses elétrons está diretamente relacionada com a profundidade em que as armadilhas se encontram na banda proibida, ou seja, com os níveis de energia das armadilhas de elétrons. Se as armadilhas são rasas, o desarmadilhamento dos elétrons pode ocorrer à temperatura ambiente. Se as armadilhas são profundas, são necessárias temperaturas mais elevadas para promover o desarmadilhamento dos elétrons (MAHESH et al., 1989).

Quando se estuda a resposta termoluminescente e a dose absorvida busca-se determinar a faixa de linearidade. Isso porque alguns materiais apresentam regiões de linearidade, seguidas de

regiões de supralinearidade (um crescimento mais rápido do que o linear) e saturação (McKEEVER, 1985), conforme apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8-Curva característica de resposta TL em função da exposição à radiação, com região linear, supralinear e saturação (Adaptado de CAMPOS, 1998).

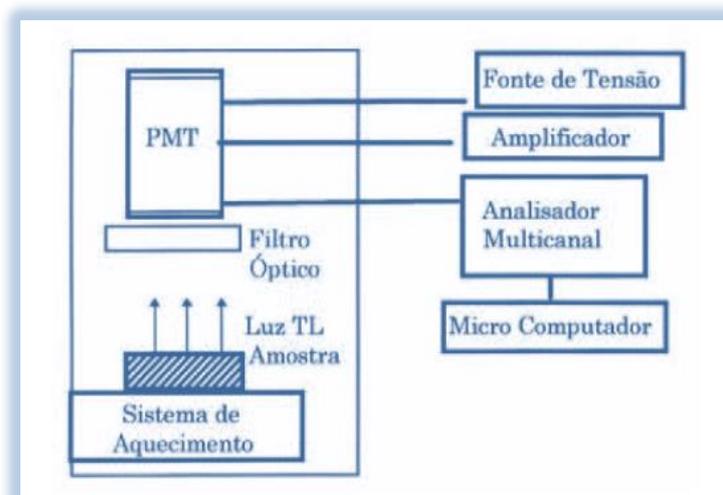


3.8.1. Sistema de Medida TL

Para observar a termoluminescência emitida por materiais, a instrumentação constituído de um dispositivo que aquece o material e uma fotomultiplicadora que tem por finalidade converter a luz emitida pelo material TL em corrente elétrica, contar e processar os pulsos elétricos produzidos. A adoção de filtros permite a discriminação da influência de sinais e da emissão de luz infravermelha por parte dos elementos submetidos a altas temperaturas (McKEEVER et al., 1995; MAHESH et al., 1989).

A seguir pode ser observado o sistema de leitor TL simplificado (Figura 3.9).

Figura 3.9-Esquema simplificado do sistema de leitor TL (OLIVEIRA, 2010).



3.8.2. Curva de Emissão TL

A curva de emissão TL, que consiste em geral de vários picos, está relacionada com a intensidade de luz emitida pelo material TL em função do tempo de aquecimento ou em função da temperatura (CAMERON et al., 1968; McKEEVER, 1985). A probabilidade de escape do elétron, ou buraco, da armadilha correspondente está relacionada com a formação de um pico de emissão TL. Para que a probabilidade de escape aumente, é necessário aquecer o cristal causando um aumento da emissão, que é máxima na temperatura do pico. Posteriormente, há um decréscimo na intensidade, em consequência à redução de portadores de carga aprisionados. Cada pico está associado a um determinado nível de armadilha e é caracterizado pela temperatura em que ocorre o máximo de emissão (CAMPOS, 1998). Para avaliar a dose de radiação absorvida pelos materiais, a curva de emissão pode ser analisada pela altura do pico e/ou a área sob o pico.

3.8.3. Modelos da TL

Uma curva de emissão TL típica é caracterizada pela presença de diversos picos, cuja posição em temperatura e altura dependem de diversos fatores, tais como a profundidade E das armadilhas, taxa de aquecimento, intensidade da radiação, entre outros. Muitos modelos foram propostos para esse fenômeno, porém Randall-Wilkins em 1945 propôs o modelo mais simples, em que foi apresentado um modelo matemático para esclarecer o comportamento de um determinado pico da curva de emissão TL a partir de um material. Entretanto, os picos apresentados na curva de emissão TL, são geralmente formados pela superposição de dois ou mais picos.

Apesar da simplicidade do modelo de Randall e Wilkins, ele é considerado útil e, em alguns casos, de ótima aproximação (BOS, 2007). Modelos mais complexos consideram vários níveis de energia e várias possibilidades de transição.

3.8.3.1. Cinética de Primeira Ordem

Esse modelo considera que a probabilidade de recaptura é desprezível e que o tempo de vida na banda de condução é curta e conseqüentemente, encontra-se rapidamente com os centros de luminescência emitindo luz TL. Desse modo, para determinar a probabilidade p de um elétron escapar de uma armadilha, é utilizado a equação de Arrhenius (PUTNIS, 1992), dada pela Equação 3.2:

$$p = \frac{1}{t} = s \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.2)$$

em que t é o tempo de vida, s o fator de frequência (s^{-1}) de vibração da rede, E a energia de ativação (eV), k a constante de Boltzmann ($k = 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K) e T a temperatura absoluta (K).

Randall e Willkins (1945) reconheceram que a probabilidade de reaprisionamento do elétron durante o período de excitação térmica pode ser considerada nula e a intensidade TL (I) é proporcional à variação da concentração de elétrons aprisionados (n) com o tempo (t), Equação 3.3:

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = n \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (3.3)$$

Dada uma taxa de aquecimento β e T_0 a temperatura inicial do sistema, Equação 3.4 e 3.5 respectivamente:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.4)$$

$$T(t) = T_0 + \beta \cdot t \quad (3.5)$$

Aplicando as equações (3.3) e (3.4) na equação (3.2), tem-se:

$$\frac{dn}{dt} = -np \quad (3.6)$$

Quando a probabilidade p é independente de t , ou seja, no caso em que a temperatura é constante, temos que:

$$n(t) = n_0 p e^{-pt} \quad (3.7)$$

sendo n_0 a concentração de elétrons nas armadilhas em $t = 0$.

Considerando o aquecimento linear da Equação (3.5) e substituindo a Equação (3.2) na equação (3.6), obtém-se a concentração $n(T)$ de elétrons nas armadilhas em função da temperatura:

$$n(T) = n_0 \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (3.8)$$

A intensidade TL é obtida a partir das Equações 3.3 e 3.6, conforme a Equação abaixo:

$$I(t) = np = n_0 s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{s}{\beta} \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right] \quad (3.9)$$

que é a expressão obtida por Randall e Wilkins (1945).

Segundo Oliveira et al., (2008), no modelo cinético de primeira ordem o pico não muda de posição com o aumento da dose de radiação. Essa característica pode ser observada na equação (3.9) em que o fator n_0 apresenta-se somente como uma constante multiplicativa.

3.8.3.2. Cinética de Segunda Ordem

Na cinética de segunda ordem, considerando-se que a probabilidade dos elétrons serem recapturados é dominante. Garlick e Gibson (1948), ao propor este modelo, consideraram que o número de elétrons presos nas armadilhas (n), do total de N armadilhas presentes na estrutura cristalina, é igual ao número de buracos (m) presentes nas armadilhas de buracos. Ou seja, $N \gg n$ e $n=m$.

Logo, a equação 3.6 passa a ser escrita como:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 p \quad (3.10)$$

Usando a taxa de aquecimento β , obtém-se para n a seguinte relação:

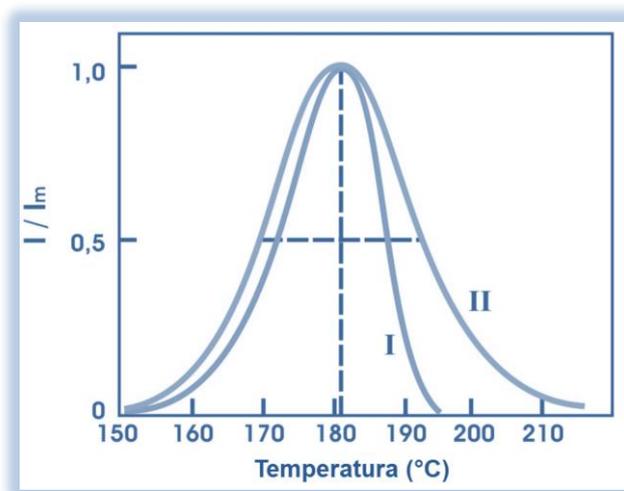
$$n(t) = n_0 \left[1 + n_0 s \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]^{-1} \quad (3.11)$$

e para a intensidade TL, tem-se:

$$I(T) = \frac{n_0^2 s}{N} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + \frac{n_0 s}{N\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \right]^{-2} \quad (3.12)$$

A figura 3.10 apresenta uma simulação de curvas de emissão TL para picos típicos de primeira ordem (I) e um pico típico de segunda ordem (II). É possível observar que o pico de primeira ordem caracteriza-se por ser assimétrico, e o de segunda ordem por ser simétrico.

Figura 3.10- Curva de emissão TL calculada a partir do modelo de (I) Randall-Wilkins, representando a cinética de primeira ordem e (II) Garlick - Gibson, representando a cinética de segunda ordem (adaptado de McKEEVER; CHEN, 1997).



Por fim, dizemos que a principal característica do modelo de segunda ordem é que as posições dos picos dependem da ocupação das armadilhas, e resulta na dependência da posição dos picos com quaisquer fatores que alterem a população inicial das armadilhas, por exemplo: a dose de radiação.

3.8.3.3. Cinética de Ordem Geral

Em vários casos, pesquisadores constataram que a forma da curva de emissão não se aplicava a nenhum dos casos de cinética, seja de primeira ordem ou de segunda ordem. Isso levou May e Partridge (1964) a sugerirem um caso para curva cinética de ordem geral, que pode ser escrita como:

$$I(t) = n^b s' \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.13)$$

Em que, b é ordem da cinética diferente de 1 e 2. Desenvolvendo essa equação para $b \neq 1$, tem-se:

$$I = s'' n_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \left[1 + (b-1) \frac{s''}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.14)$$

onde $s'' = s' n_0^{(b-1)}$.

Um dos problemas desse modelo empírico é que as dimensões do parâmetro s' [$m^{3(b-1)}s$]⁻¹ variam conforme a ordem da cinética. Chen e McKeever (1997) mencionam que Rasheedy (1993), para contornar esse problema, propôs a utilização da expressão $dn/dt = (n^b/N^{b-1}) s \exp(-E/kT)$ para obter a expressão:

$$I = n_0^b s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) N^{(1-b)} \left[1 + (b-1) \frac{s^{(b-1)} \left(\frac{n_0}{N}\right)^{(b-1)}}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right]^{-\frac{b}{b-1}} \quad (3.15)$$

de tal modo que remove o problema da interpretação de s' .

3.8.4. Métodos Experimentais de Determinação dos Parâmetros Cinéticos

Conhecer algumas propriedades termoluminescentes do material, como a forma da curva de emissão e a resposta em função da dose é necessário para se aplicar a termoluminescência na dosimetria da radiação ou na datação geológica e arqueológica. Para isso, uma estratégia utilizada para analisar uma curva termoluminescente, consiste em assumir a validade de um dos modelos descritivos, ou seja, estabelecer a ordem cinética (b) dos picos termoluminescentes e, a partir do mesmo, determinar os valores da energia de ativação das armadilhas (E), o que permite avaliar a estabilidade dos centros de captura de cargas e o fator de frequência (s), que está associado à vibração ou frequência com que os portadores de cargas tentam escapar das armadilhas. Sendo

assim, dizemos que estes parâmetros estão diretamente associados com os processos de transferência de carga nos materiais.

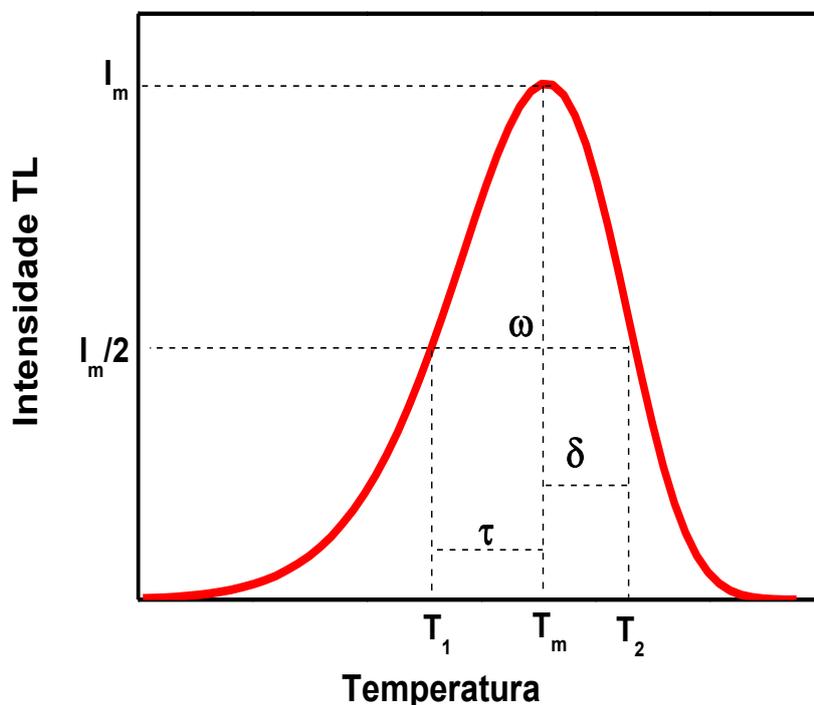
Existem vários métodos de análise das curvas de emissão TL que podem ser aplicados em diferentes situações. McKeever (1985) e Chen e McKeever (1997) descrevem métodos importantes, vantagens e desvantagens para estimar os parâmetros dos modelos de TL. Em geral, os métodos propõem um conjunto de aproximações. Mas, como existem muitas dificuldades pertinentes a cada método, a recomendação geral é que as curvas sejam analisadas sempre por mais de um método e em várias condições experimentais, variando a dose, taxa de aquecimento etc., e que os resultados sejam comparados. Nesse trabalho serão utilizados os métodos da forma do pico e ajuste da curva, de forma complementar, para a determinação dos referidos parâmetros cinéticos.

3.8.4.1. Método da Forma do Pico

Este método consiste em determinar a ordem cinética, além de possibilitar a determinação da energia de ativação das armadilhas e o fator de frequência, considerando o formato do pico, utilizando-se três pontos da sua curva termoluminescente. Estes pontos são correspondentes à temperatura de máxima intensidade (T_m) e a metade da intensidade máxima de modo que $T_1 < T_m$ e $T_2 > T_m$. Em seguida, utilizam-se as relações δ , τ , ω como sendo: $\delta = T_2 - T_m$; $\tau = T_m - T_1$ e $\omega = T_m - T_1$.

A partir do fator geométrico proposto por Halperin e Braner (1960) definido como sendo $\mu_g = \delta/\omega$, é possível determinar a ordem cinética, em que ω é a largura à meia-altura e δ é a meia-largura à meia-altura do lado direito como mostra as indicações da Figura 3.11, que é caracteristicamente 0,42 para picos de primeira ordem e 0,52 para picos de segunda ordem (CHEN; KIRSH, 1981; MCKEEVER, 1985). Importante observar que para aplicações deste método leva-se em consideração que não existe superposição dos picos.

Figura 3.11-Definição dos parâmetros ω , τ ou δ utilizados para caracterizar a cinética dos processos de TL (adaptado de CHEN; KIRSCH, 1981).



Chen e McKeever (1997) ressaltam que a equação 3.16 de obtenção da energia de ativação, relaciona a profundidade da armadilha com a meia largura à meia altura e com a largura total à meia altura é dada por:

$$E = c_{\gamma} \left(\frac{kT_m^2}{\gamma} \right) - b_{\gamma} (2kT_m) \quad (3.16)$$

em que $\gamma = \omega$, τ ou δ e k é a constante de Boltzmann. Os valores para as constantes c_{γ} e b_{γ} desta equação são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.2-Valores das constantes c_{γ} e b_{γ} da equação (3.16) para o caso de primeira e segunda ordem (PAGONIS et al., 2006).

	Primeira ordem			Segunda ordem		
	ω	τ	δ	ω	τ	δ
c_{γ}	2,52	1,51	0,976	3,54	1,81	1,71
b_{γ}	1,0	1,58	0	1,0	2,0	0

No caso de cinética de primeira ordem no cálculo do fator de frequência, como se pode observar na equação (3.17):

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.17)$$

Para o caso de cinética de ordem geral, Chen e Winer (1970) determinaram:

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \left[1 + (b - 1) \left(\frac{2kT_m}{E} \right) \right] \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (3.18)$$

O tempo de vida independente da ordem cinética é, então, calculado por:

$$\tau = s^{-1} \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \quad (3.19)$$

em que T é a temperatura ambiente à qual a amostra está submetida.

3.8.4.2. Método de Ajuste de Curva

Esse método consiste em ajustar a curva experimental de emissão termoluminescente a uma curva teórica. O procedimento estima os valores de E , s e b , além de estabelecer a posição aproximada do pico mais proeminente da curva de emissão TL.

A partir do modelo geral em que $b \neq 1$ ou através da equação de primeira ordem em que $b = 1$, é gerado uma curva teórica. A curva calculada é comparada com a curva de dados experimentais e o desvio entre as duas é determinado. Posteriormente, E , s e b são mudados até que o mínimo desvio seja alcançado. Segundo McKeever (1985), é necessário resolver numericamente a integral abaixo:

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) x dT \quad (3.20)$$

Para determinar os parâmetros cinéticos, pelo método do ajuste de curva, foi utilizada a equação (3.21) pelo modelo de ordem geral, em que $b \neq 1$, e a equação (3.22) pelo modelo de primeira ordem, em que $b=1$.

$$I(T) = I_m [b]^{b(b-1)} \exp\left[\frac{E}{kT} \left(\frac{T-T_m}{T_m}\right)\right] x \left[(b-1)(1-\Delta) \left(\frac{T^2}{T_m^2}\right) \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \left(\frac{T-T_m}{T_m}\right) + Z_m \right]^{b(b-1)} \quad (3.21)$$

onde $\Delta = 2kT / E$ e $\Delta_m = 2kT_m / E$.

$$I(T) = I_m \exp\left[1 + \frac{E}{kT} \left(\frac{T-T_m}{T_m}\right) - \left(\frac{T^2}{T_m^2}\right) \exp\left\{\frac{E}{kT} \left[\frac{T-T_m}{T_m}\right]\right\} (1 - \Delta) - \Delta\right] \quad (3.22)$$

em que:

$$\Delta_m = \frac{2kT_m}{E}, \Delta = \frac{2kT}{E}, I_m = n_0 \left(\frac{\beta E}{kT_m^2}\right) Z_m^{-1} \left[\frac{b}{Z_m}\right]^{\frac{b}{1-b}} e \quad Z_m = 1 + (b-1)\Delta_m$$

Nesse trabalho, o procedimento consistiu em escrever estas equações 3.21 e 3.22 no programa Origin® versão 8.0 da Borland.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados resumidamente os procedimentos de preparação de amostras, bem como a apresentação das técnicas e os equipamentos utilizados na caracterização do TiO₂-ZnO nanoestruturado. As técnicas utilizadas foram: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF), Difração de Raios X (DRX) e Termoluminescência (TL).

4.1. Preparação das Amostras

O TiO₂ 99,5% (Sigma-Aldrich®) foi utilizado como substrato para o crescimento dos nanobastões de óxido de zinco. Para isso, algumas etapas serão descritas a seguir:

4.1.1. Preparação da Solução Semente de ZnO

Na preparação da solução semente de ZnO foram utilizados álcool etílico 95% (Etanol) P.A. ACS (Vetec®) (C₂H₅OH), acetato de zinco di-hidratado (Sigma-Aldrich®) (C₄H₆O₄Zn.2H₂O) e trietilamina 99,5% (C₂H₅)₃N.

A solução foi preparada de acordo com o procedimento utilizado por Athauda et al. (2013). Inicialmente, foi feita a dissolução de 0,55 g de acetato de zinco di-hidratado em 25 mL de álcool etílico em uma chapa aquecedora a 85 °C, durante 15 min, sob agitação constante. Após esse tempo, foram adicionados 350 µL de trietilamina, gota a gota com o auxílio de uma micropipeta, conforme Figura 4.1. Dessa forma, obteve-se uma concentração de 0,01 g/mL.

Figura 4.1-Processo de adição da trietilamina sob agitação constante e temperatura de 85 °C.



Adicionou-se aproximadamente 20 mL de água deionizada e agitou-se por 10 min. Essa solução foi transferida para um balão volumétrico de fundo chato de 50 mL e aferido até o menisco com água deionizada. O pH medido foi de 6,84.

4.1.2. Preparação da Solução de Crescimento de ZnO

Na preparação da solução de crescimento de ZnO, os reagentes utilizados foram o hexametilenotetramina 99% (Sigma-Aldrich®) (HMT) ($C_6H_{12}N_4$) e o nitrato de zinco hexahidratado P.A. (Synth®) ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Aqui, também foi seguido o procedimento utilizado por Athauda *et al.* (2013). Em um béquer, foram dissolvidos 2,80 g de hexametilenotetramina em 400 mL de água deionizada durante 10 min em temperatura ambiente. Uma vez dissolvido, foram adicionados 5,95 g de nitrato de zinco hexahidratado e essa solução foi agitada vigorosamente por 42 horas.

4.1.3. Crescimento das Sementes de ZnO em TiO₂

Quatro amostras de dióxido de titânio (TiO_2), com massa de 0,353 g cada, foram utilizadas com o intuito de crescer nanobastões de ZnO. Todas foram imersas em solução semente de ZnO durante 10 min. Passado esse tempo, foram lavadas com álcool etílico e posteriormente retirou-se o sobrenadante de cada amostra, e o sedimento de cada uma delas foi levada à estufa a 120 °C durante uma hora para serem curadas.

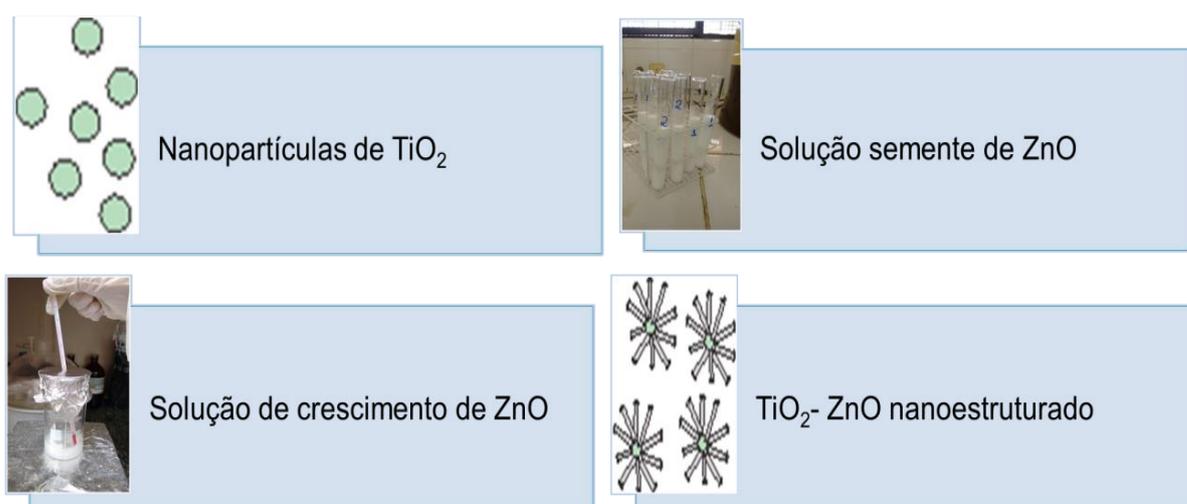
Em seguida, essas amostras foram retiradas da estufa e condicionadas ao ar durante 20 horas à temperatura ambiente. Todas as amostras de TiO_2 revestidos por ZnO foram imersos em

60 mL de solução de crescimento em recipiente de vidro fechado e retornaram à estufa a 85 °C. As amostras 1, 2, 3 e 4 ficaram na estufa por 3, 6, 12 e 24 horas, respectivamente. Esses diferentes tempos foram utilizados com o objetivo de crescer tamanhos e espessuras distintas dos nanobastões do ZnO em TiO₂ e analisar a eficiência de cada amostra na termoluminescência.

Estas foram retiradas e arrefecidas à temperatura ambiente durante 10 horas.

Acrescentou-se, finalmente, água deionizada para serem enxaguadas e retornaram à estufa a 120 °C para total secagem. A figura 4.2 apresenta um diagrama esquemático que representa todo o processo de síntese do TiO₂-ZnO nanoestruturado produzido neste trabalho. Tendo o substrato de nanopartículas de TiO₂, foi produzida solução semente de ZnO. Essas sementes foram crescidas sob o substrato de nanopartículas de TiO₂ utilizando solução de crescimento de ZnO. Dessa forma, obteve-se o TiO₂- ZnO nanoestruturado.

Figura 4.2-Diagrama esquemático do processo de síntese do TiO₂-ZnO nanoestruturado.



4.1.4. Síntese das Pastilhas de TiO₂-ZnO Nanoestruturado

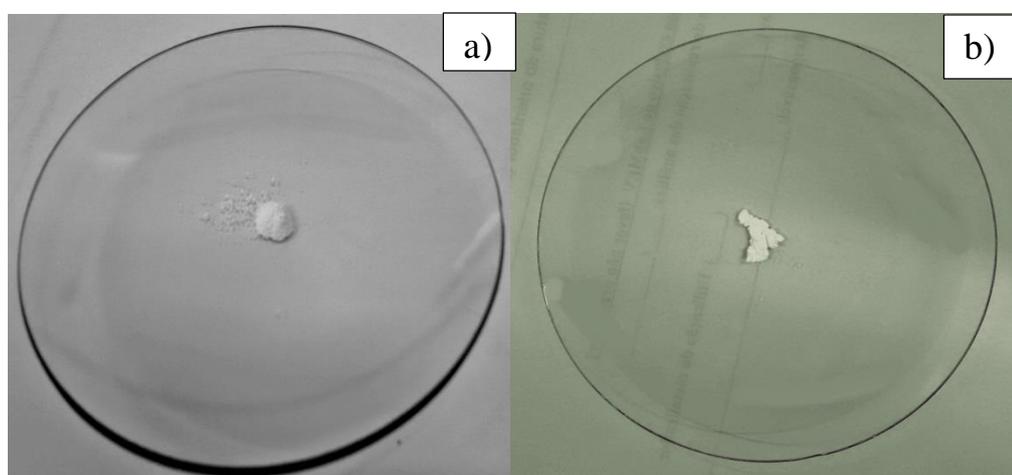
As amostras de dióxido de titânio revestidas em nanobastões de óxido de zinco foram moídas em almofariz com o auxílio de um pistilo, ambos de ágata, peneirando sempre para selecionar grãos entre 150 µm (100 mesh) e 75 µm (200 mesh).

Para produção das pastilhas, os grãos selecionados foram misturados manualmente com Teflon® (DuPont). No que se refere ao Teflon® (DuPont), este é um polímero ramificado, estável e inerte. Apresenta carbono e flúor em sua fórmula química e não reage com outros produtos químicos. Não é corrosivo e é muito utilizado como aglutinante na produção de dosímetros termoluminescentes (TLD) (FELIPETTO, 2003). A fórmula química do polímero

(politetrafluoretileno) é $(CF_2-CF_2)_n$, enquanto que do monômero (tetrafluoretileno) é $(CF_2)_2$ (RAE; DATTELBAUM, 2004). A proporção utilizada em todas as pastilhas foi de 3(amostra):1(Teflon®).

A mistura de 30 mg de TiO_2-ZnO e 10 mg de Teflon®, de cada pastilha, foi colocada individualmente sobre um vidro de relógio e homogeneizada com auxílio de uma espátula metálica por 10 min. A figura 4.3 (a) apresenta a mistura dos dois pós: o TiO_2-ZnO nanoestruturado com o Teflon®, ainda não homogeneizados. Já a figura 4.3 (b) apresenta uma “pasta” consistente dos dois materiais utilizados bem homogeneizados: TiO_2-ZnO nanoestruturado com o Teflon®.

Figura 4.3-a) Mistura do Teflon® com TiO_2-ZnO nanoestruturado; b) Amostra homogeneizada.



Após esse processo de homogeneização, as amostras foram levadas para um pastilhador confeccionado por usinagem convencional no Departamento de Física da UFPE. A parte externa foi confeccionada em alumínio e a parte interna em aço prata. O pino de compressão, com 6 mm de diâmetro, foi produzido em aço prata.

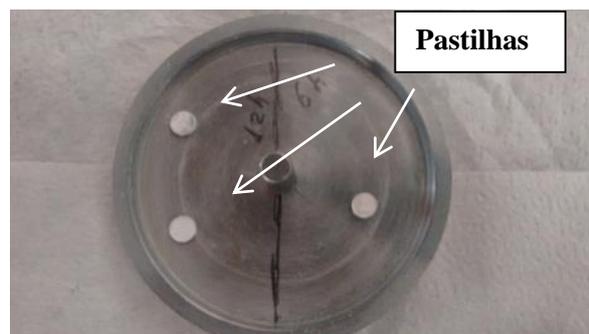
Para produção de cada pastilha com 40 mg, 2 mm de espessura e 6 mm de diâmetro, a mistura homogeneizada, em quantidade suficiente, foi prensada dentro do volume útil do pastilhador com 1 tonelada em prensa hidráulica Bovenal® P30S disponível no Laboratório de Mecânica da UNIVASF (Figura 4.4).

Figura 4.4-Prensa hidráulica Bovenal® P30S



Após 40 segundos sendo prensadas, as amostras foram retiradas cuidadosamente do pastilhador e colocadas em um suporte de placas de alumínio (figura 4.5), em uma espécie de sanduíche. Esse suporte também foi produzido por usinagem convencional no Departamento de Física da UFPE para sinterização.

Figura 4.5-Suporte confeccionado para usinagem convencional para realização de sinterização.



Uma vez prensadas, as amostras foram levadas para sinterização que consiste em tratamento térmico a temperatura adequada. Isso é necessário para que as partículas entrem em contato entre si e elimine porosidade com o aumento da densidade. O suporte com as amostras foi colocado dentro de um forno Jung® (Figura 4.6) a 300 °C durante 30 min seguido de 400 °C durante 1,5 horas.

O resfriamento das amostras foi realizado lentamente no próprio forno.

Figura 4.6-Forno Jung® modelo 10013, ano 2008.



4.2. Irradiador Gama

As irradiações das amostras foram realizadas no Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

As amostras em forma de pastilhas foram acondicionadas em saco plástico preto selado para protegê-las da luz e posteriormente irradiadas utilizando radiação gama do Co-60 do Irradiador Gammacell 220 Excel à temperatura ambiente com uma taxa de dose de 2,869 kGy/h (setembro/2015), apresentado na Figura 4.7.

Figura 4.7-Irradiador Gammacell 220 Excel (LMRI/UFPE)



4.3. Métodos Analíticos

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das amostras apresentadas neste trabalho foi investigada utilizando-se dois modelos de microscópio eletrônico de varredura (MEV) a depender da disponibilidade: (1) Quanta 200 FEG que opera em 3 modos de vácuo: alto vácuo; baixo vácuo; e modo ambiental. Acessórios: espectrômetro de dispersão de energia (EDXRF); controle de aquecimento da amostra até 1500 °C; modo STEM, pertencente ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e (2) Vega 3 SEM Tescan com EDXRF, pertencente à Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF).

As amostras analisadas foram recobertas por uma fina camada de ouro, para prover o aumento da condutividade em suas superfícies.

4.3.2. Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF)

Foram obtidas análises por energia dispersiva, por meio do equipamento de EDXRF acoplado ao MEV, modelo Vega 3 SEM Tescan, para observação química qualitativa e quantitativa da composição das amostras em uma determinada região.

4.3.3. Difratomia de Raios X (DRX)

Neste trabalho a utilização desta técnica permitiu identificar as fases cristalinas presentes e calcular o tamanho de cristalito através da equação de Scherrer (ANIS-UR-REHMAN et al., 2013) e Williamson-Hall.

A equação 4.1 descreve o método de Scherrer, em que D é o tamanho de cristalito, λ é o comprimento de onda da radiação empregada, β é a largura das linhas de difração à meia altura e θ é o ângulo de Bragg.

$$D = \frac{(0,9 \cdot \lambda)}{(\beta \cdot \cos \theta)} \quad (4.1)$$

O gráfico chamado de Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953) é representado pela seguinte equação:

$$\frac{\beta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\varepsilon}{\lambda} \sin \theta \quad (4.2)$$

em que β é a largura a meia altura do pico de difração (FWHM); λ é o comprimento de ondas raios X; k é uma constante (de valor 1) que determina a forma do ponto da rede recíproca; D é o tamanho médio do cristalito; ε é a microdeformação.

As análises de difração de raios X do pó foram obtidos com o equipamento do Departamento de Física da Universidade de Sergipe (UFS), utilizando um difratômetro de raios X Rigaku RINT 2000/PC, com radiação $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda=1,7889 \text{ \AA}$) com o tubo operando em 40 kV/25 mA, com varredura contínua de 5.000° até 80.000° , com passos de 2° min^{-1} , à temperatura ambiente. Os resultados do DRX foram comparados aos padrões disponíveis no banco de dados do PDF2 (*Power Diffraction File*). É feita uma comparação das posições dos picos de Bragg da amostra com os padrões de referência, e suas respectivas intensidades relativas, para a identificação das fases presentes na amostra.

Para o refinamento dos dados obtidos pelo método Rietveld, utilizou-se o software *X'Pert HighScore Plus NEW* e do *DBWSTools*, com opção para edição de arquivo de entrada (ICF), importação de dados cristalográficos do ICSD no formato CIF e execução do DBWS.

4.3.4. Termoluminescência

As curvas de emissão termoluminescentes foram obtidas pelo leitor Harshaw-Bicron3500 (figura 4.8), pertencente ao Laboratório de Metrologia das Radiações Ionizantes (LMRI) do DEN-UFPE.

Foram utilizadas pastilhas de 40 mg, com 6 mm de diâmetro e 2 mm de espessura para a obtenção dos espectros de emissão TL.

Figura 4.8-Leitor de termoluminescência, modelo Harshaw–Bicron M350 (LMRI/UFPE)



As medidas realizadas no sistema de termoluminescência foram obtidas em uma taxa de aquecimento de 4°C/s .

Para que as pastilhas possam ser reutilizadas várias vezes nas análises de TL é necessário realizar tratamentos térmicos antes de cada irradiação. Para isso, as amostras foram colocadas dentro de um forno tipo mufla a 300 °C durante 15 min.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações realizadas no presente trabalho. Estes resultados foram obtidos pelas seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF), difração de raios X (DRX) e termoluminescência (TL). Sempre que possível, os resultados serão comparados com a literatura.

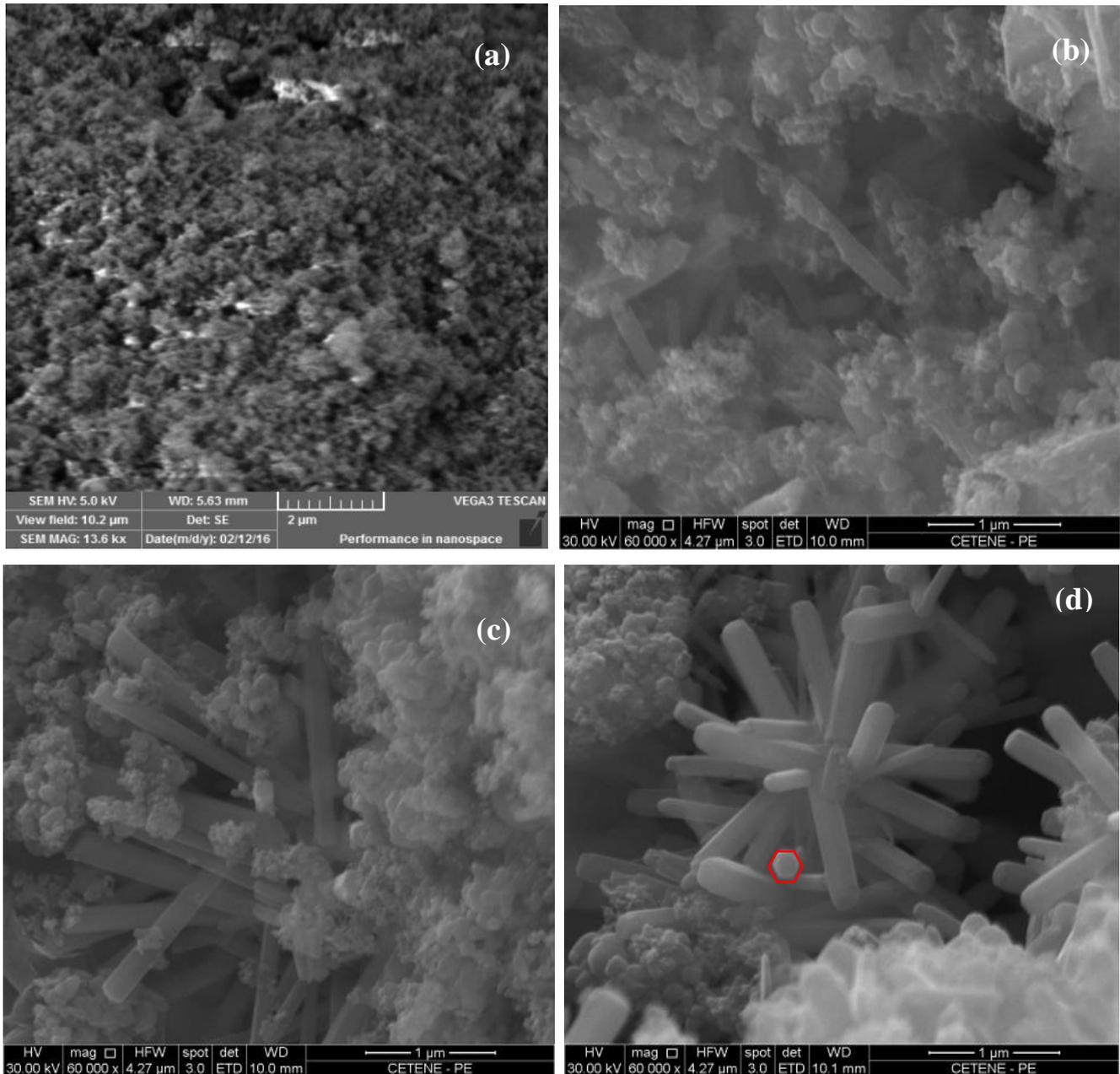
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para avaliar as características microestruturais das amostras, com uma aparência tridimensional, a fim de se ter uma melhor ideia de sua estrutura final.

A figura 5.1 mostra as micrografias de MEV do $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturado com diferentes tempos de síntese. Pode ser observado que a formação de nanobastões de óxido de zinco (ZnO) possuem mudanças do meio reacional, uma vez que o tempo de síntese está diretamente associada ao tamanho dos nanobastões. De acordo com as imagens, o aumento do tempo da síntese conduz a formação de nanobastões de óxido de zinco maiores, com morfologia melhor definida. Este resultado está de acordo com o trabalho de Amin et al. (2011), no qual é notório a influência do tempo de crescimento sobre a morfologia de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) pelo método hidrotermal.

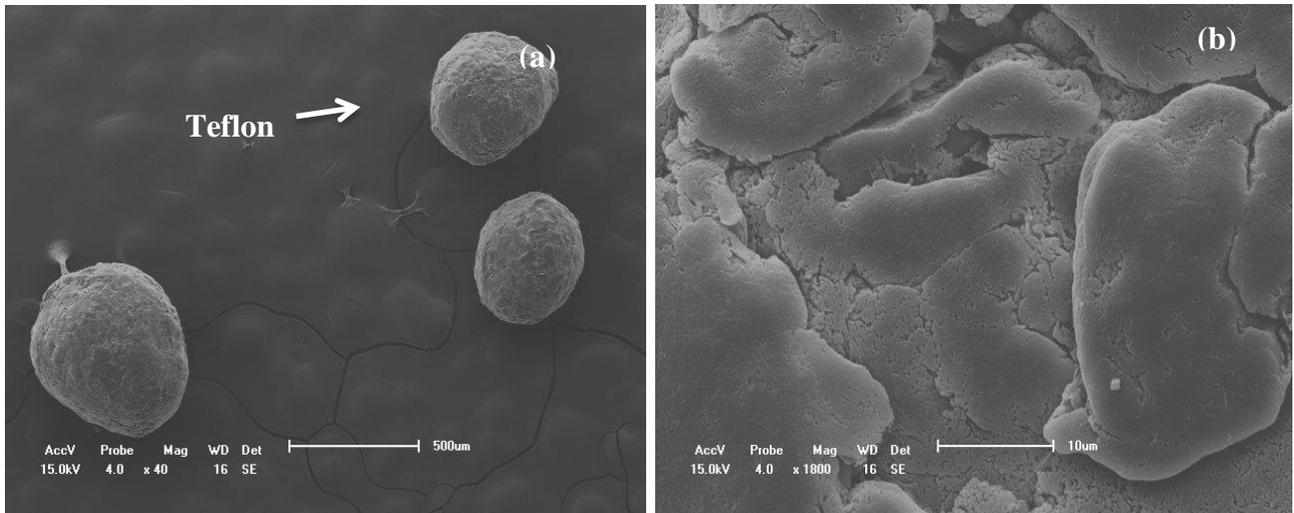
Na figura 5.1 (a), é apresentada a micrografia da amostra produzida com tempo de síntese de 3 h e nas figuras 5.1 (b), é apresentada a micrografia da amostra produzida com tempo de síntese de 6 h. Em todos os casos, nota-se que não houve formação de nanobastões de ZnO evidente. Observa-se que as partículas são grandes e porosas formadas de aglomerados de pequenas partículas, característicos do TiO_2 como já relatado por Azorín-Vega et al. (2007). Já nas figuras 5.1 (c) percebe-se o crescimento dos nanobastões de ZnO radialmente orientados, porém de forma não regular. As nanoestruturas de ZnO formadas ao substrato de TiO_2 apresentaram morfologia de nanobastões hexagonais evidentes pode ser observado para a amostra que permaneceu 24 h na solução de crescimento de ZnO dentro da estufa, conforme apresentado nas figuras 4.1 (d).

Figura 5.1-Micrografias de MEV do TiO₂-ZnO nanoestruturado com diferentes tempos de síntese: (a) 3 h, (b) 6 h, (c) 12 h e (d) 24 h.



Neste trabalho, o politetrafluoretileno (PTFE), conhecido também como Teflon®, foi usado como aglutinante nas amostras de TiO₂-ZnO nanoestruturadas para a produção de pastilhas, necessárias para as medidas de termoluminescência. Ressalta-se aqui, que além de ser utilizado como aglutinante, ele é utilizado também para dá maior resistência ao material sintetizado. A figura 5.2 (a) a forma arredondada do Teflon e a figura 5.2 (b) mostra as irregularidades em sua superfície.

Figura 5.2-Micrografias de MEV do Teflon® (DuPont), na forma como foi comprado a) aumento: 40 x e b) aumento: 1800 x.

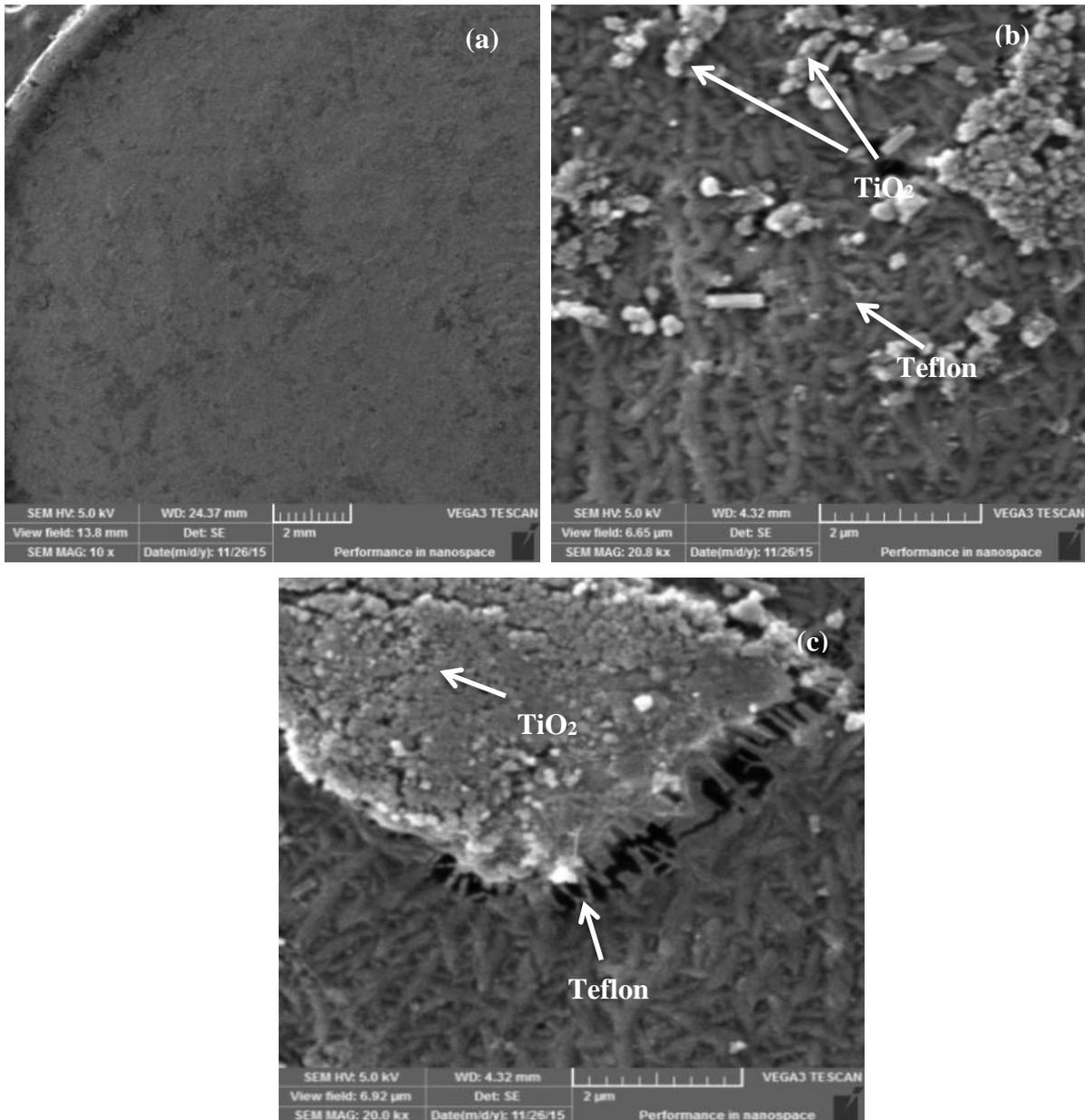


Com o propósito de se estudar a morfologia microestrutural do $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturado aglutinado com Teflon® foram feitas micrografias de MEV com pastilha de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ logo após o processo de sinterização.

A figura 5.3 mostra a micrografia da pastilha de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}/24$ h aglutinada com Teflon®. Nota-se, a partir da figura 5.3(a), que a superfície da pastilha apresenta-se coesa, e borda bem definida, conforme espera-se no preparo de dosímetros TL, uma vez que a repetibilidade do sinal luminescente emitido não deve ser comprometida com pastilhas dosimétricas quebradiças e com grãos soltos. Como as pastilhas são reutilizadas diversas vezes, a durabilidade delas é um fator primordial.

D'Amorim et al. (2012) mostraram que após o processo de sinterização, os grãos inicialmente arredondados do Teflon® tornam-se fibras. Na figura 5.3 (b), é possível ver grãos de TiO_2 e um emaranhado de fibras causado pelo aglutinante, dando maior resistência a pastilha. Já na figura 5.3 (c), além das fibras de Teflon observa-se uma quantidade expressiva de TiO_2 presente na pastilha. Não foi possível identificá-los nanobastões de ZnO nessas micrografias.

Figura 5.3-Micrografia da pastilha de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ de 24 horas aglutinada com Teflon® (a) aumento: 10 x, (b) aumento: 20,8 kx e (c) 20 kx.



5.2. Fluorescência de Raios X com Energia Dispersiva (EDXRF)

Sabe-se que o princípio da técnica fundamenta-se na identificação dos raios X gerados por interações inelásticas entre o feixe e a amostra, os raios se formam pela transição de elétrons entre os níveis de energia dos átomos que a compõe. A partir dessas transições é proporcionado emissão de fótons que são característicos de cada tipo de átomo, permitindo assim sua identificação.

Através da fluorescência de raios X por energia dispersiva, elementos tais como oxigênio (O), zinco (Zn) e titânio (Ti), foram observados nas amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturado. Os

resultados apresentados na tabela 5.1 resumam as análises quantitativas de EDXRF em porcentagem de massa da composição do TiO₂-ZnO nanoestruturado com diferentes tempos de síntese. Pode-se observar que à medida em que os nanobastões de ZnO crescem, a porcentagem de zinco aumenta consideravelmente de 6,8 % (amostra TiO₂-ZnO-3h) até 29,1 % (amostra TiO₂-ZnO-24 h). Outra análise importante, refere-se a porcentagem de titânio. Pode-se ver que a porcentagem de titânio não obedece ordem de aumentar ou diminuir em função do tempo de síntese das diferentes amostras. Mesmo sabendo que a técnica é bastante limitada, uma vez que depende muito da região analisada, sugere-se que este fato esteja relacionado a não homogeneidade do crescimento de nanobastões de ZnO como foi visto nas análises de MEV. A amostra de 3 h possui maior porcentagem de titânio entre todas as amostras analisadas. Porém, a amostra de 6 h possui maior quantidade de titânio do que a amostra de 12 h.

Tabela 5.1-Análise quantitativa de EDXRF referente ao pó das amostras de TiO₂-ZnO nanoestruturado.

	Elemento	Porcentagem de massa (%)
3 h	O	67,1
	Zn	6,8
	Ti	26,1
6 h	O	60,5
	Zn	21,3
	Ti	18,2
12 h	O	60,3
	Zn	25,6
	Ti	14,1
24 h	O	50,1
	Zn	29,1
	Ti	20,8

5.3. Difração de Raios X (DRX)

A figura 5.4 mostra o padrão de DRX de pó obtido da amostra de TiO₂. A identificação da fase foi confirmada pelo método de Rietved (MR) e a diferença entre o padrão de DRX

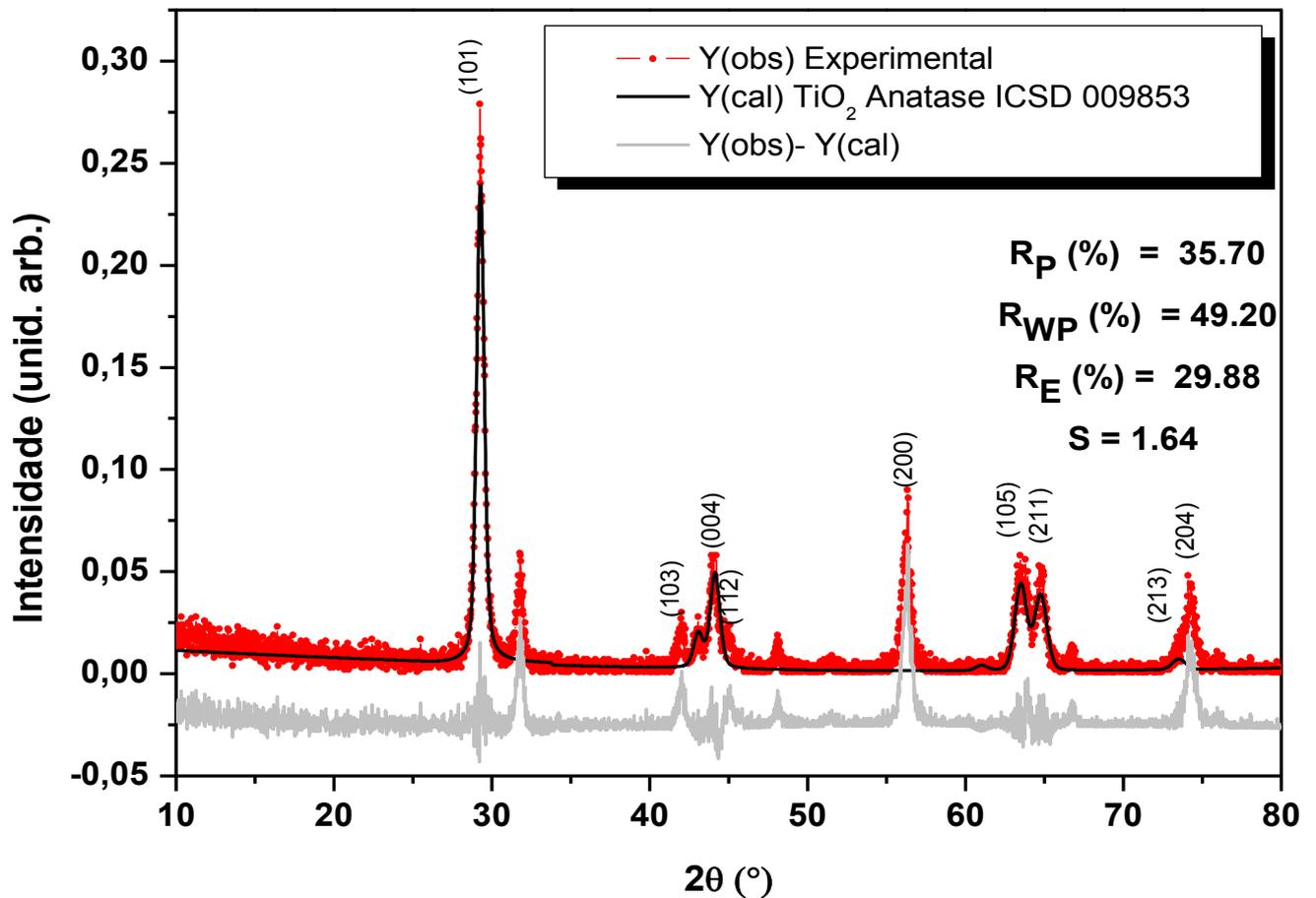
experimental e o calculado é o resultado desse refinamento. Os padrões de DRX experimentais foram comparados aos parâmetros da ficha de referência ICSD 009853, e foi confirmado que amostra utilizada neste trabalho possui fase majoritária correspondente ao dióxido de titânio anatase. Este possui estrutura cristalina tetragonal com grupo espacial 141/amd. Os parâmetros cristalográficos do TiO₂ anatase são $a = 3,7892 \text{ \AA}$, $b = 3,7892 \text{ \AA}$, $c = 9,5370 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, densidade $1,387 \text{ g/cm}^3$, volume $136,059 \text{ \AA}^3$.

Quando a intensidade dos picos são comparadas, é notável que o padrão de referência possui picos menores do que o experimental. Essa diferença entre intensidades é devido, possivelmente, ao preparo das amostras que não incluiu a moagem, e pode-se perceber que a intensidade dos picos é baixa dando a medida uma qualidade ruim, que pode ser percebida pelo alto valor do erro esperado (R_E), o qual empiricamente é considerado excelente abaixo de 10 %.

O gráfico da figura 5.4 mostra também que os resultados do refinamento expressos na forma de valores do erro permitido (R_p) = 35,70 %, erro obtido (R_{wp}) = 49,20 %, erro esperado (R_E) = 29,88 % e da razão (R_{wp} / R_E), ou simplesmente S. Segundo Young et al. (1995), quando S é igual a 1 ($S = 1$), significa que o espectro calculado ajustou-se perfeitamente ao espectro experimental. O valor de S encontrado foi de 1,64, o que o torna satisfatório na comparação do experimental com o padrão.

Outro dado em destaque para avaliar o refinamento é o valor de Bragg (R_{Bragg}), que quantifica a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina. Para este refinamento foi encontrado um valor de $R_{Bragg} = 18,23 \%$. Isto indicando que a estrutura está a 18,23 % da estrutura cristalina de um cristal modelo.

Figura 5.4-Padrão de DRX experimental e o ajuste do perfil calculado pelo MR da amostra de TiO₂ comercial.



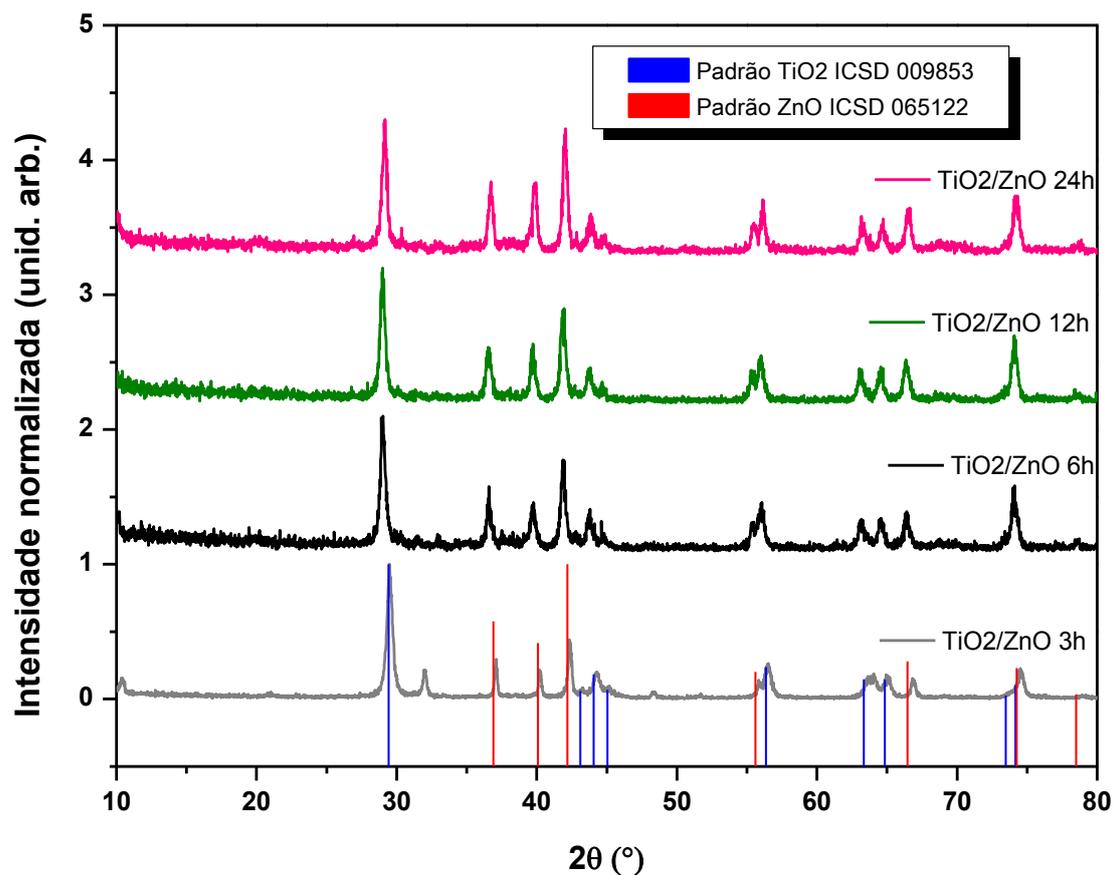
A figura 5.5 mostra os padrões de DRX de pó das amostras de TiO₂-ZnO nanoestruturadas. Foram analisados utilizando-se os parâmetros da ficha de referência ICSD 009853 e ICSD 065122, referentes ao TiO₂ anatase e ao ZnO wurtzita, respectivamente. O TiO₂ anatase possui estrutura cristalina tetragonal, enquanto que o ZnO wurtzita possui estrutura cristalina hexagonal.

Todas as amostras produzidas apresentam estruturas cristalinas idênticas como mostra a figura 5.5 e seus picos são bem definidos facilitando, assim, suas comparações. Os picos mais intensos estão localizados em aproximadamente 29(2θ) e 43(2θ), correspondentes ao TiO₂ anatase e ao ZnO wurtzita, nessa ordem. Os parâmetros cristalográficos do ZnO wurtzita são: $a = 3,2648 \text{ \AA}$, $b = 3,2648 \text{ \AA}$, $c = 5,2194 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, densidade $5,61 \text{ g/cm}^3$, volume $48,18 \text{ \AA}^3$.

Quando comparados os padrões de DRX experimentais de todas as amostras aos padrões de referência ICSD do TiO₂ e ZnO, as posições dos picos são semelhantes, comprovando o êxito

na preparação das amostras. Além disso, pode-se ver que não houve mudanças na fase do TiO_2 durante a variação de temperatura utilizada pelo método hidrotérmico no crescimento dos nanobastões de ZnO.

Figura 5.5-Padrões de DRX das amostras de TiO_2 -ZnO nanoestruturadas com diferentes tempos de síntese: 3 h, 6 h, 12 h e 24 h comparados com os padrões de referência do TiO_2 anatase ICSD 009853 e do ZnO ICSD 065122.



Os valores apresentados na tabela 5.2, resumem os dados cristalográficos das fichas ICSD do TiO_2 anatase e ZnO wurtzita.

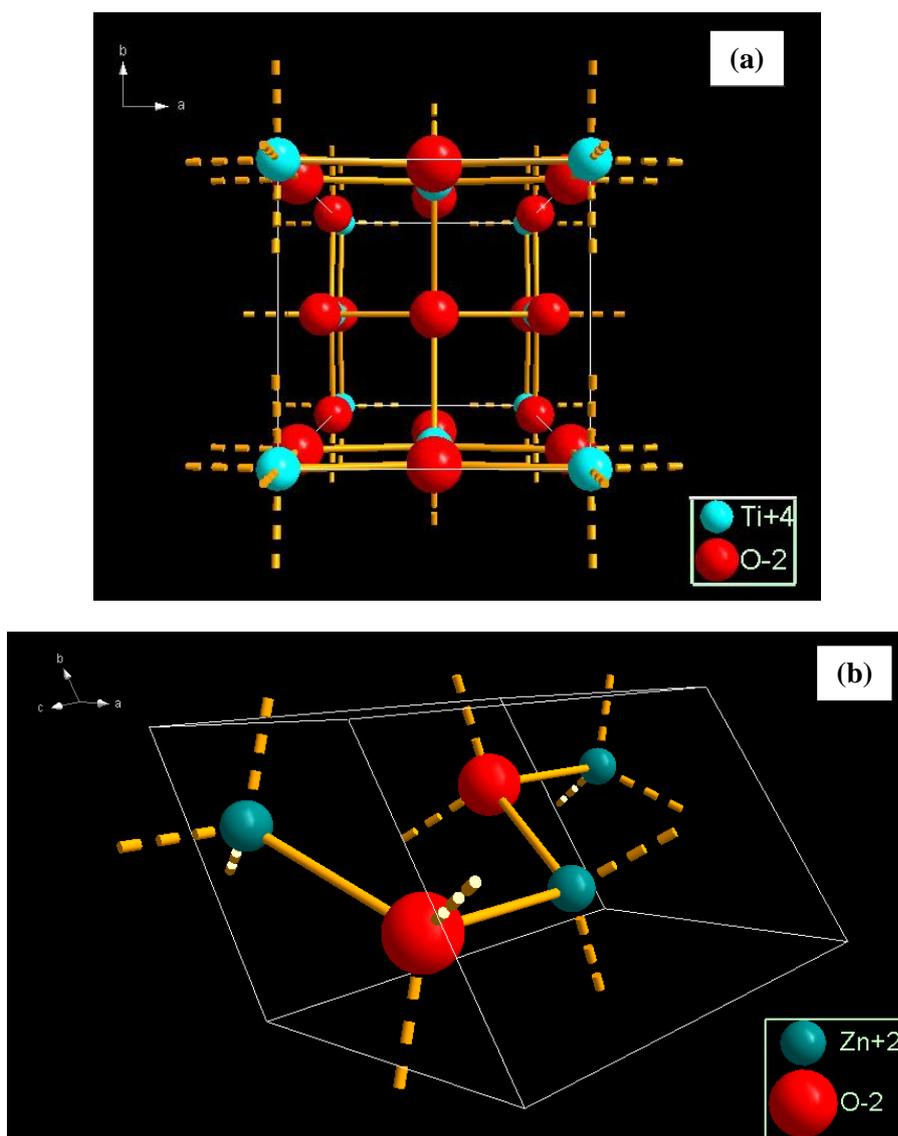
Tabela 5.2-Dados cristalográficos do TiO₂-ZnO nanoestruturado utilizando os parâmetros da ficha de referência ICSD 009853 e ICSD 065122, referentes ao TiO₂ anatase e ao ZnO, respectivamente.

	Densidade (g/cm ³)	Volume de célula (Å)	Estrutura cristalina	Grupo Espacial	ICSD
TiO₂	1,387	136,059	Tetragonal	141/amd	009853
ZnO	5,61	48,18	Hexagonal	P6 ₃ mc	065122

A partir dos dados dos padrões de DRX das amostras de TiO₂-ZnO nanoestruturadas foi possível determinar, com o auxílio do software Diamond 4.0, as células unitárias do TiO₂ anatase e do ZnO wurtzita com fichas de referências ICSD 009853 e ICSD 065122, respectivamente. O TiO₂ anatase apresenta estrutura tetragonal (figura 5.6a), enquanto que o ZnO wurtzita, apresenta estrutura hexagonal (figura 5.6b).

Cada íon titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. (VIANA NETO, 2006). Os átomos de titânio (Ti) são representados pela cor azul, enquanto que os átomos de oxigênio (O) estão representados pela cor vermelha (figura 5.6a). A estrutura hexagonal cristalina tipo wurtzita, sugere um arranjo típico tetragonal formado por ligações covalentes e hibridização sp³ (LIN et al., 2007). A representação do zinco (Zn) está na cor verde, e os átomos de oxigênio estão representados na cor vermelha (figura 5.6b).

Figura 5.6-Célula unitária do a) TiO_2 anatase e b) ZnO wurtzita.



Utilizando ainda os dados dos padrões de DRX das amostras de TiO_2 e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturadas foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos através da equação de Scherrer. A tabela 5.3 apresenta os resultados das medidas realizadas de cristalitos do pó de TiO_2 anatase e de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturado de 3, 6, 12 e 24 h. Como pode ser visto, todas as amostras apresentam tamanhos de cristalitos na ordem de nanômetros.

O tamanho médio do cristalito do TiO_2 anatase (21,72 nm) foi comparado à informação do rótulo do fabricante, que é de 21 nm, comprovando a qualidade do resultado obtido a partir do método Scherrer.

Quando os tamanhos médios dos cristalitos das diferentes nanoestruturas de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ são comparados, nota-se uma redução quanto a esses tamanhos, ou seja, à medida que os nanobastões de ZnO são formados, os cristalitos sofrem uma redução em suas dimensões. Khanchandani et al.

(2012) explicam que em estruturas do tipo caroço/casca (core/shell), existe uma forte dependência do tamanho do cristalito e a tensão induzida pela casca de forma que se o revestimento da superfície aumenta a tensão de compressão, conduz a dimensão de cristalitos menores. Nesse sentido, acredita-se que o crescimento dos nanobastões de ZnO sobre a superfície do TiO₂, aumentaram a tensão de compressão e conseqüentemente, levaram aos tamanhos de cristalitos menores.

Entre as diferentes amostras nanoestruturadas de TiO₂-ZnO, percebe-se que o maior cristalito encontrado foi de 47,70 nm quando a amostra foi preparada no tempo de reação de 3h. Este resultado concorda com a micrografia de MEV, uma vez que neste caso, as partículas mostraram-se grandes, porosas e formadas de aglomerados de pequenas partículas.

Tabela 5.3-Resultado do tamanho de cristalito (TC) obtido pelo Método de Scherrer da amostra de TiO₂ anatase e das diferentes amostras de TiO₂- ZnO nanoestruturadas. TMC indica o tamanho médio de cristalito.

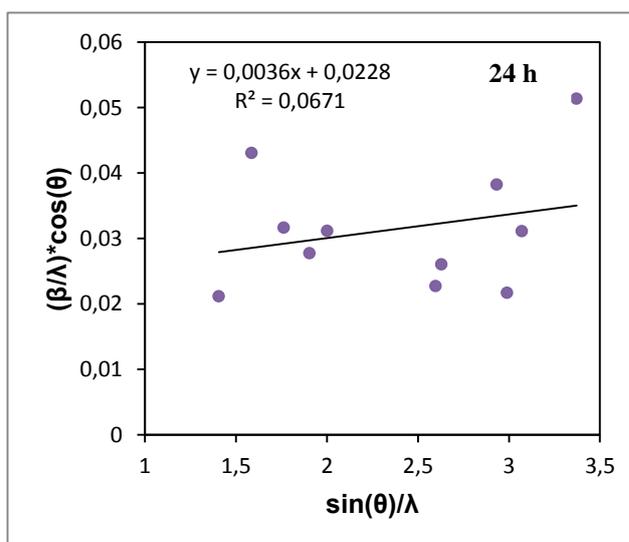
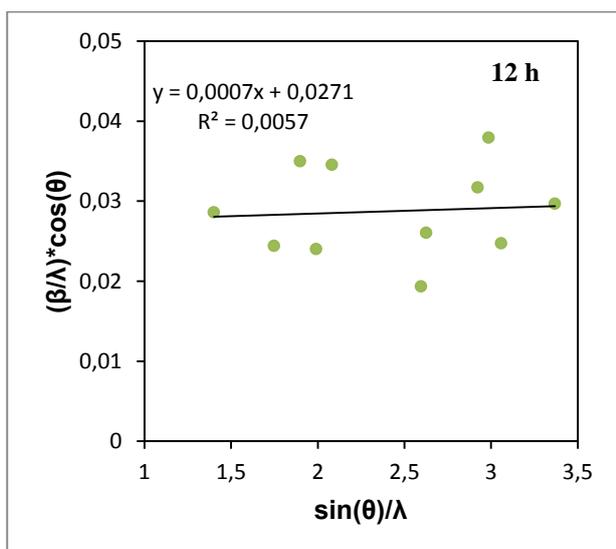
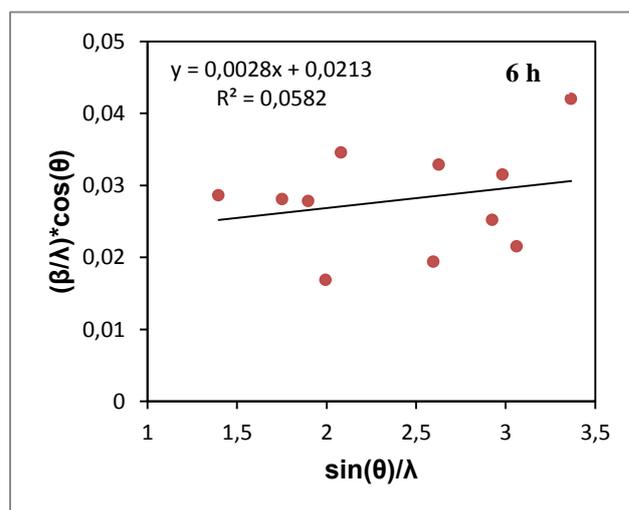
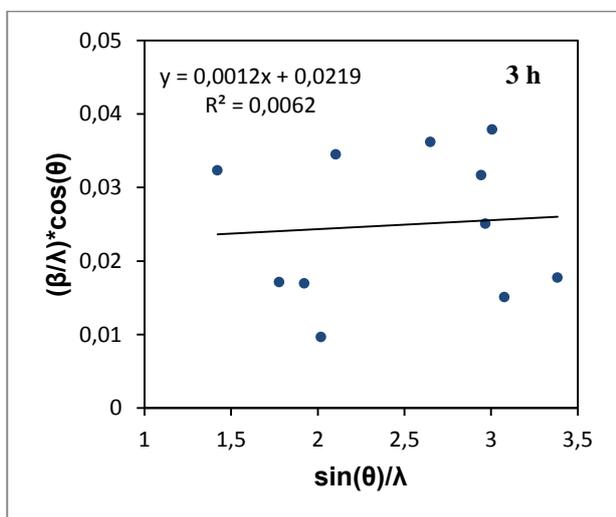
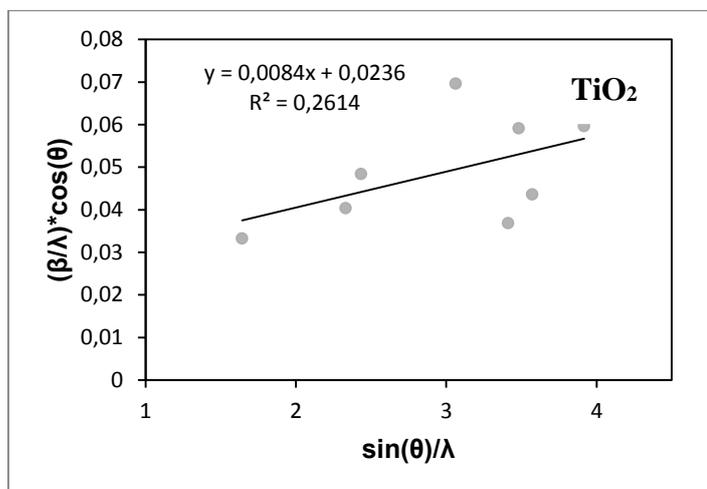
	TiO ₂ anatase		TiO ₂ -ZnO-3h		TiO ₂ - ZnO-6h		TiO ₂ - ZnO-12h		TiO ₂ - ZnO-24 h	
	2 θ (°)	TC (nm)	2 θ (°)	TC (nm)	2 θ (°)	TC (nm)	2 θ (°)	TC (nm)	2 θ (°)	TC (nm)
	29,30	30,11	29,48	30,97	28,96	34,95	29,02	34,95	29,16	47,24
	42,06	24,77	37,09	58,50	36,56	35,64	36,46	40,95	32,98	23,22
	44,03	20,68	40,22	59,06	39,72	35,98	39,70	28,56	36,77	31,56
	56,29	14,37	42,34	103,6	41,81	59,37	41,74	41,63	39,87	36,00
	63,39	27,18	44,24	23,99	43,74	28,94	43,74	28,94	41,97	32,08
	64,87	16,92	56,61	27,65	55,35	51,62	55,34	51,62	55,39	43,93
	66,77	22,96	63,56	31,6	56,08	30,43	56,03	38,33	56,14	38,35
	74,18	16,76	64,12	39,93	63,11	39,71	63,07	31,51	63,29	26,16
			65,07	26,41	64,52	31,76	64,57	26,34	64,68	46,04
			66,81	66,44	66,45	46,50	66,33	40,42	66,64	32,15
			74,51	56,48	74,06	23,82	74,11	33,66	74,20	19,47
TMC (nm)	21,72		47,70		38,07		36,08		34,20	

Este estudo é de suma importância porque as propriedades TL são originadas pela presença de impurezas na estrutura cristalina e o tamanho dos cristalitos afeta a mobilidade dos elétrons e lacunas e o efeito da interação da radiação com a matéria, o que pode também afetar o número de elétrons que contribuem para o sinal termoluminescente. Nesse caso, com relação aos tamanhos dos cristalitos, as amostras de 6, 12 e 24 h são praticamente similares. Já a amostra de 3 h pode-se ver que existe uma certa discrepância comparada com todas as outras avaliadas neste trabalho.

Os resultados obtidos para o tamanho de cristalito do TiO₂ anatase e das diferentes nanoestruturas de TiO₂-ZnO pelo método de Scherrer foram comparados pelo método de Williamson-Hall, conforme apresentado na figura 5.7. Este método consiste na separação das contribuições relacionadas ao tamanho médio de cristalitos e da microdeformação no perfil de difração considerando as suas ordens de reflexão. O tamanho de cristalito é obtido do coeficiente linear de uma reta ajustada aos pontos e a microdeformação é obtida através do seu coeficiente angular.

Segundo Williamson e Hall (1953), quando o método apresentar uma reta, indica uma amostra homogênea. Se não ocorrer uma reta, indica uma amostra não homogênea. Ungár (2008) utiliza o gráfico de Williamson-Hall para demonstrar que a alta dispersão dos pontos no gráfico pode significar qualitativamente a presença de uma alta anisotropia. Pode-se ver que em todas os gráficos de Williamson-Hall das nanoestruturas de TiO₂-ZnO produzidas neste trabalho, não foram formadas retas e sim pontos dispersos. Entre todas, a que possui o maior coeficiente R², obtido após o ajuste linear, apresentou valor de 0,2614, foi o TiO₂ anatase.

Figura 5.7- Gráficos Williamson-Hall para o do TiO₂ anatase e as diferentes nanoestruturas de TiO₂-ZnO.



A tabela 5.4 apresenta um comparativo dos resultados obtidos do tamanho médio de cristalito do TiO₂ anatase e das diferentes nanoestruturas de TiO₂-ZnO obtidos pelo Método de Scherrer (MS) e Método de Williamson-Hall (MWH) e a microdeformação pelo método WH. Todas as amostras apresentam tamanhos de cristalitos na ordem de nanômetros. Porém, percebe-se que ocorre uma discrepância entre os valores de TMC pelos métodos de Scherrer e Williamson-Hall. Este fato ocorre porque a amostra não apresenta homogeneidade, visto na figura 5.7. E justamente essa não homogeneidade pode influenciar no cálculo do tamanho médio de cristalito calculado pelo método de WH, uma vez que se torna essencial o coeficiente linear da reta, distanciando dos valores obtidos por Scherrer. Nestes casos de não homogeneidade, o ideal é utilizar o método de Scherrer.

Segundo Costa et al. (2014), em se tratando da microdeformação, esse parâmetro indica a deformação da célula unitária do material obtido, portanto quanto maior a cristalinidade menor esta microdeformação. À medida que o tamanho de cristal diminui, ocorre um maior alargamento do pico e diminuição da sua altura, o que se aproxima mais de um material com característica amorfa, portanto a microdeformação aumenta. Em todos os casos, os valores encontrados foram bem pequenos.

Tabela 5.4-Comparativo dos tamanhos médios de cristalitos (TMC) obtidos pelo Método de Scherrer (MS) e Método de Williamson-Hall (MWH) e a Microdeformação (ϵ) obtido pelo MWH das diferentes nanoestruturas de TiO₂-ZnO.

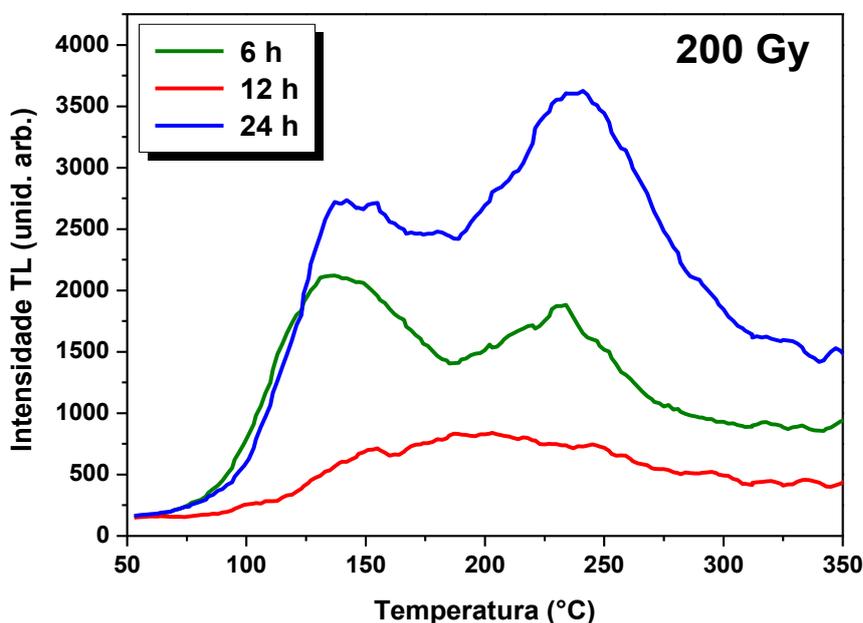
Amostra	TMC (nm)		ϵ (%)
	MS	MWH	
TiO ₂	21,7180	42,3700	0,0021
TiO ₂ -ZnO -3 h	47,6936	45,6600	0,0003
TiO ₂ -ZnO -6 h	38,0655	46,9500	0,0007
TiO ₂ -ZnO -12 h	36,0827	36,9000	0,0002
TiO ₂ -ZnO -24 h	34,2000	43,8600	0,0009

5.4. Termoluminescência

5.4.1. Curvas de Emissão TL

Para o estudo das curvas de emissão TL, pastilhas de TiO_2 e nanoestruturas $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ de 6, 12 e 24 h foram irradiadas com 200 Gy de radiação gama de Co-60, conforme apresentado na Figura 5.8. No caso das amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -6 h e $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -24 h, pode-se ver dois picos proeminentes, um em torno de 130 °C e outro em torno de 230 °C. Para a amostra de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -12 h observa-se um único pico com valor máximo em torno de 200 °C e grande largura de base, entre 150 °C e 270 °C, indicando que existem picos sobrepostos, aparentando existir. Aqui, é importante lembrar que os picos de emissão TL que ocorrem em temperaturas inferiores a 180 °C estão associados a armadilhas mais rasas, e por esta razão são muito instáveis. Ele decai rapidamente entre o momento de irradiação e a leitura da luz termoluminescente, ficando muito difícil acompanhar seu comportamento real.

Figura 5.8- Curvas de emissão TL da amostra de TiO_2 e das diferentes amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ de 12 e 24 h, irradiadas com 200 Gy de radiação gama de Co-60.



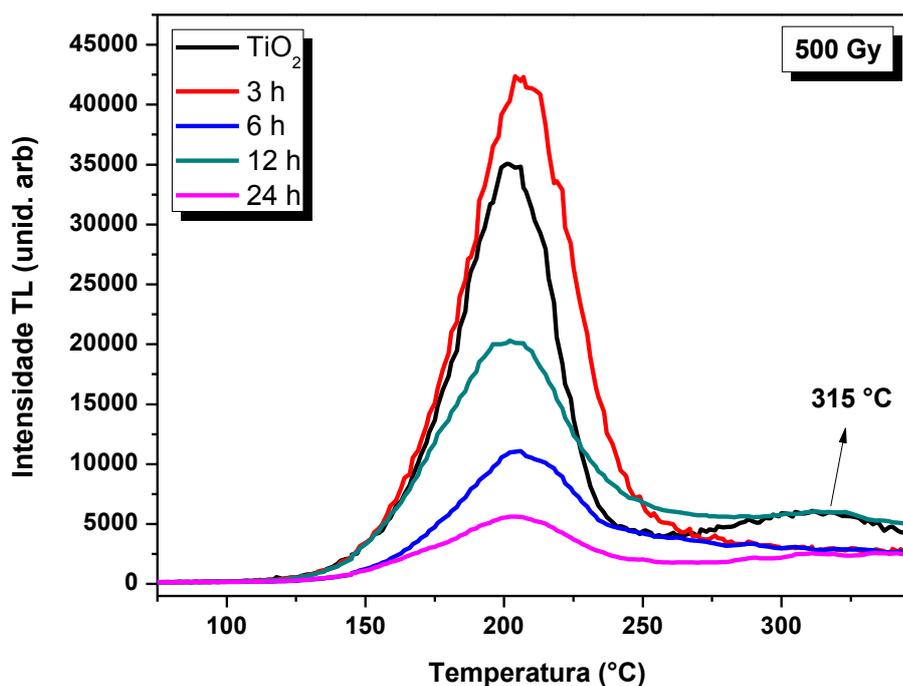
Com o intuito de eliminar o pico de baixa temperatura, após a irradiação foi realizado um tratamento térmico a 110 °C por 15 min. A figura 5.9 apresenta as curvas de emissão termoluminescente das amostras de TiO_2 e das diferentes amostras de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nanoestruturadas irradiadas com 500 Gy de radiação gama de Co-60 e tratadas a 110 °C por 15 min. Foi possível eliminar o pico instável e todas as amostras apresentaram picos TL intensos em torno de 200 °C.

A partir de então, em todas as análises TL foram adotadas o tratamento térmico a 110 °C por 15 min após a irradiação.

É possível ainda notar que a amostra produzida com tempo de 3 h possui uma emissão TL bastante intensa comparada as outras analisadas e que a amostra de TiO₂ e a nanoestrutura TiO₂-ZnO-12 h apresenta um outro pico menos intenso em torno de 315 °C, que pode influenciar no estudo do pico principal (200 °C). A amostra de 3 h foi justamente a que teve um maior tamanho de cristalito.

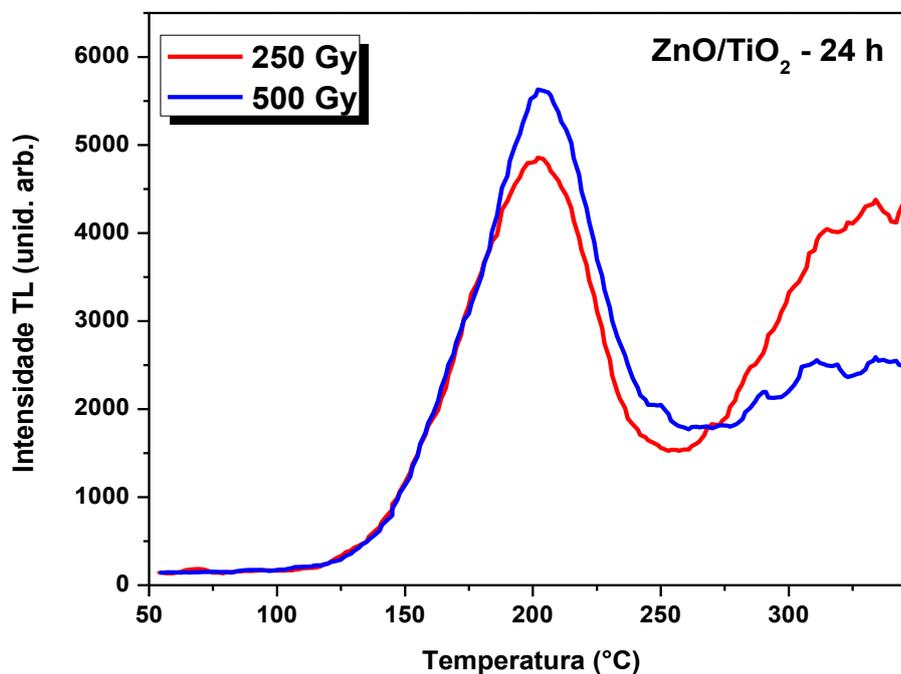
Azorín-Vega et al. (2007) estudaram as propriedades termoluminescentes do nanopó de TiO₂ e quando dopado com manganês encontraram um pico intenso centrado em 240 °C e um outro menos intenso em torno de 258 °C quando irradiadas com 10 Gy em uma fonte de Cs-137.

Figura 5.9- Curvas de emissão TL da amostra de TiO₂ e das diferentes amostras de TiO₂- ZnO nanoestruturadas, irradiadas com 500 Gy de radiação gama de Co-60.



A Figura 5.10 mostra as curvas de emissão TL da amostra de TiO₂-ZnO-24 h, irradiadas com doses de 250 e 500 Gy. Aparentemente, o pico principal em torno de 200 °C já se apresenta na faixa de supralinearidade (um crescimento mais rápido do que o linear) ou início de saturação quando irradiado com 250 Gy. Também é possível ver um outro pico TL em torno de 320 °C que diminui a intensidade quando irradiado com 500 Gy.

Figura 5.10- Curvas de emissão TL da amostra de TiO₂-ZnO-24 h, irradiadas com doses de 250 e 500 Gy de radiação gama de Co-60.



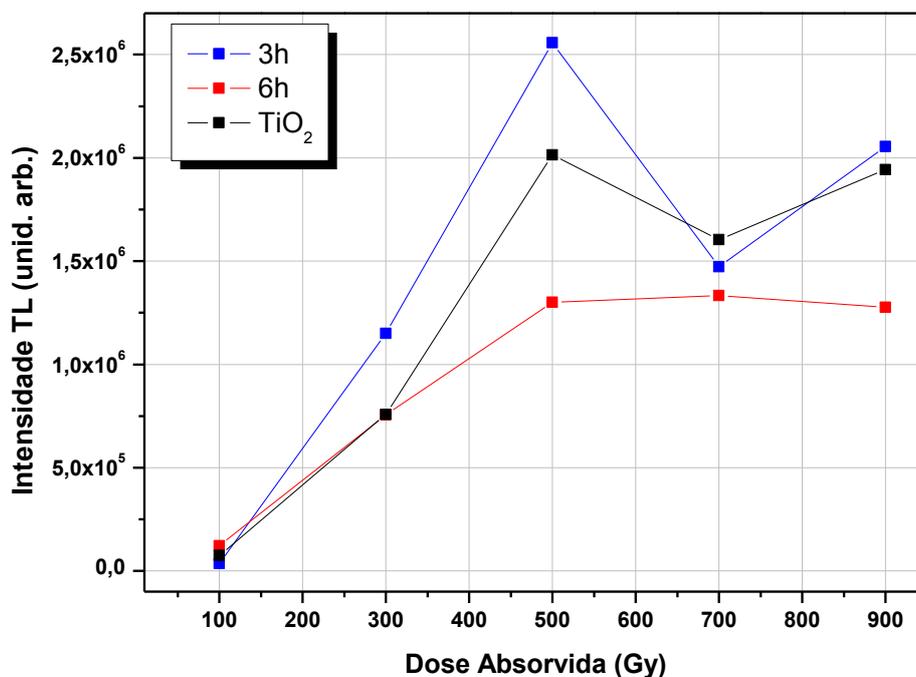
Diante destes resultados, as amostras que demonstraram maior viabilidade de estudo das propriedades TL, correspondem as nanoestruturas de TiO₂-ZnO de 3 e 6 h.

5.4.2. Dependência da Intensidade TL com a Dose

Diferenças nas estruturas cristalinas, na homogeneidade, na constituição química ou no formato físico das pastilhas podem ser fatores que, possivelmente, afetem a dispersão na distribuição da resposta TL. Sabendo da não homogeneidade das amostras, já discutidas anteriormente na seção de cristalitos, para diminuir a dispersão das medidas, foi calculado o fator de correção da sensibilidade (f_{cs}) na resposta TL de cada pastilha, calculado pela relação entre a leitura desse dosímetro e a leitura do dosímetro de referência. Para cada dose de radiação, foram utilizadas três pastilhas.

Tendo o fator de correção da sensibilidade de cada pastilha foi possível estudar as curvas de dose-resposta, também chamadas de curvas de calibração, fundamental na compreensão de como o sinal TL do material varia quando exposto a diferentes doses de radiação. A figura 5.11 apresenta as curvas de dose-resposta das amostras de TiO₂ anatase e das nanoestruturas TiO₂-ZnO de 3 e 6 h irradiadas entre 100 Gy e 900 Gy em uma fonte de Co-60.

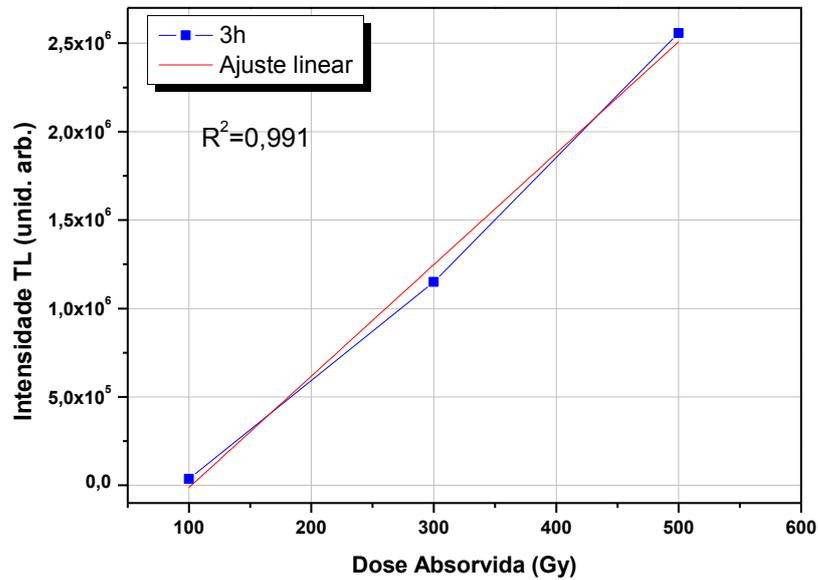
Figura 5.11 – Curva de dose-resposta das amostras de TiO₂ anatase e das diferentes amostras de TiO₂- ZnO nanoestruturadas, irradiadas com doses entre 100 Gy e 900 Gy de radiação gama de Co-60.



Percebe-se que as nanoestruturas TiO₂-ZnO-3 h apresenta o sinal TL mais intenso, para as mesmas doses, quando comparada às demais. Em todos os casos é possível verificar uma relação de aumento da intensidade do sinal com o respectivo aumento entre as doses de 100 e 500 Gy. Na dose de 700 Gy para as amostras de TiO₂ e TiO₂-ZnO-3 h, ocorreu uma diminuição brusca de intensidade ocorrido provavelmente pela formação de algum defeito estrutural, uma vez que foi percebido mudança de coloração do material (do branco para uma tonalidade de cinza escuro) justamente após o material ser irradiado com esta dose. Na amostra de TiO₂-ZnO-6 h, percebe-se que a partir de 500 Gy atinge-se a faixa de saturação.

A figura 5.12 mostra o comportamento linear da nanoestrutura de TiO₂-ZnO-3 h entre 100 e 500 Gy. O coeficiente R², obtido após o ajuste linear, apresentou valor de 0,9991. Sugere-se ainda que sejam feitas posteriormente, as análises para as doses de 200 e 400 Gy para uma melhor interpretação do resultado.

Figura 5.12 – Curva de dose-resposta da amostras de TiO₂- ZnO-3 h nanoestruturada, irradiadas com doses entre 100 Gy e 500 Gy de radiação gama de Co-60.



5.4.3. Análises de Parâmetros Cinéticos

Para determinar o tempo de vida de um determinado material, é necessário empregar alguns métodos apropriados. A partir das curvas experimentais, é possível determinar o modelo adequado e extrair seus parâmetros nas análises das curvas TL. A energia de ativação (E), o fator de frequência (s), e a ordem cinética (b), são parâmetros utilizados para calcular o tempo de vida do material. Estes parâmetros não relatam os processos físicos que os originam, mas o conhecimento deles possibilita caracterizar as armadilhas de cargas, fato importante para tal compreensão. Com esse propósito, os parâmetros cinéticos do pico TL mais proeminente das amostras de TiO₂-ZnO de 3 e 6 h, foram avaliados a partir da forma do pico (FP) e do ajuste de curva (AC).

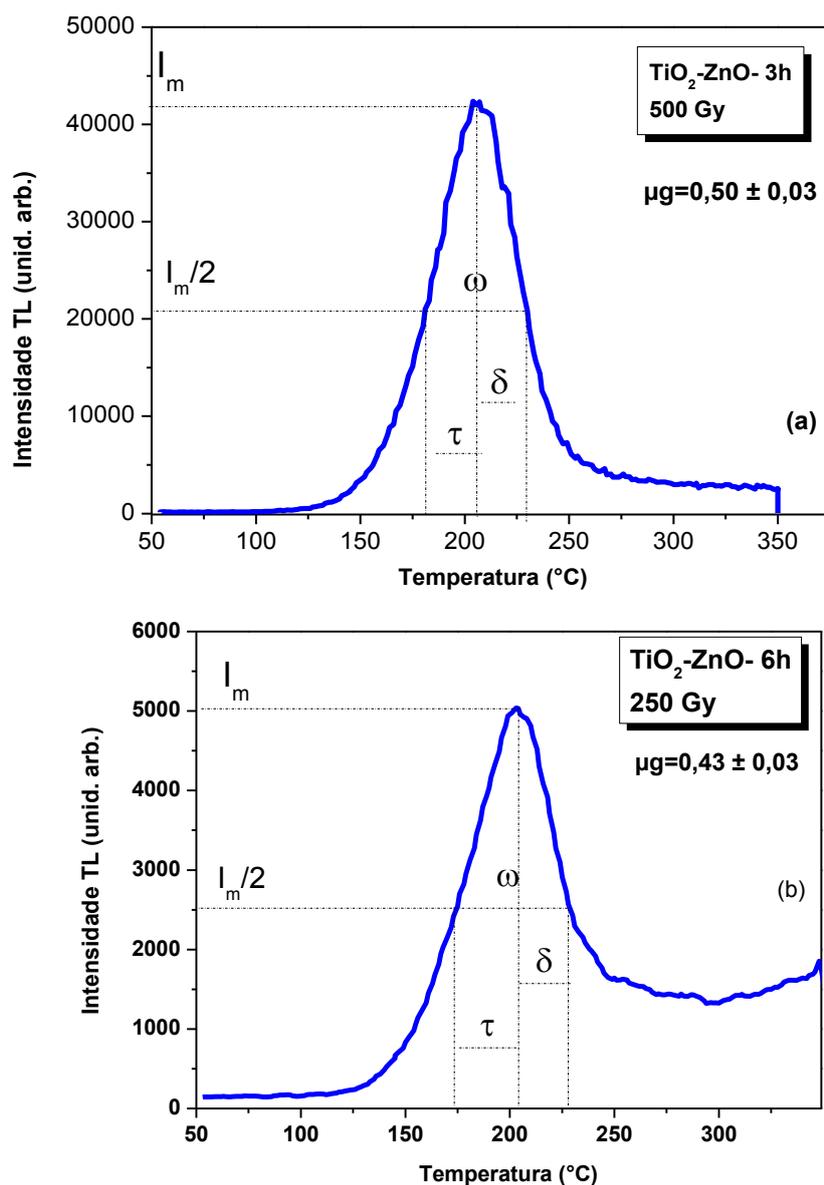
5.4.3.1 Método da Forma do Pico

O pico proeminente em torno de 205 °C do TiO₂-ZnO de 3 e 6 h foi investigado quanto aos seus parâmetros cinéticos. Na Figura 5.13 é apresentado as curvas escolhidas no presente trabalho para análises dos parâmetros cinéticos utilizando-se dois métodos, forma do pico (FP) e ajuste da curva (AC). Na Figura 5.13 estão marcados alguns dos coeficientes utilizados de forma a obter o fator geométrico (μ_g) que determina a ordem cinética, cujo valor encontrado para a amostra TiO₂-ZnO-6 h foi $\mu_g = 0,43 \pm 0,03$, o que está de acordo com a cinética de primeira ordem, visto na figura 5.13 (a). Para a amostra de TiO₂-ZnO 3 h foi encontrado $\mu_g = 0,50 \pm 0,03$ que condiz com a

cinética de segunda ordem, como mostra a figura 5.13 (b). Desta forma, foi possível calcular a energia de ativação, o fator de frequência e o tempo de vida das duas amostras.

Figura 5.13 – (a) Curva de emissão TL do $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -3 h irradiado com 500 Gy e (b) Curva de emissão TL do $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -6 h irradiado com 250 Gy, subsequente tratamento térmico em $110\text{ }^\circ\text{C}/15\text{ min}$ com parâmetros geométricos para aplicação do método da forma do pico TL.

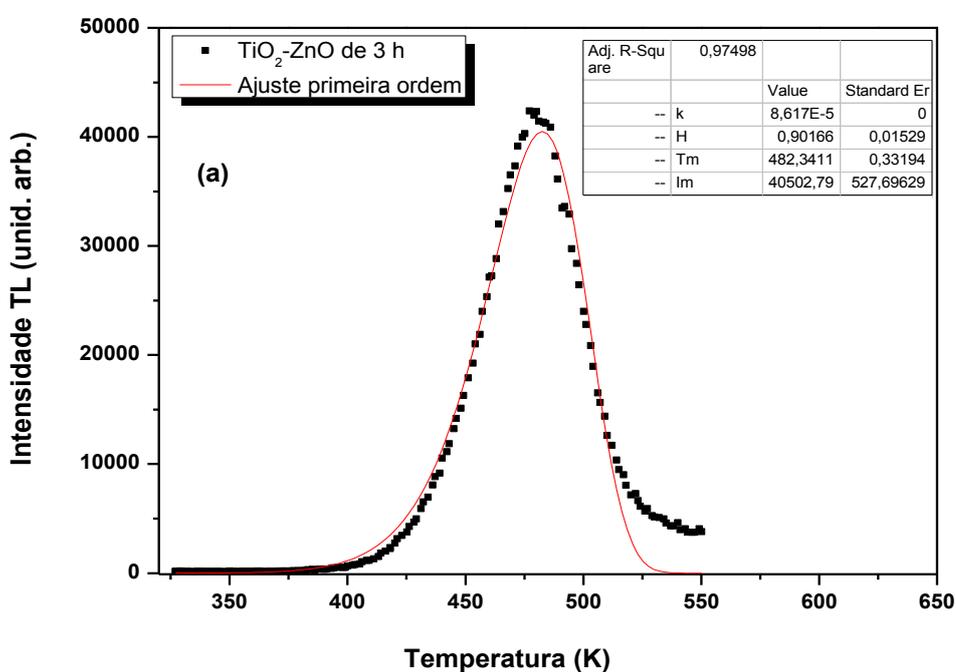
Taxa de aquecimento de $4\text{ }^\circ\text{C/s}$.

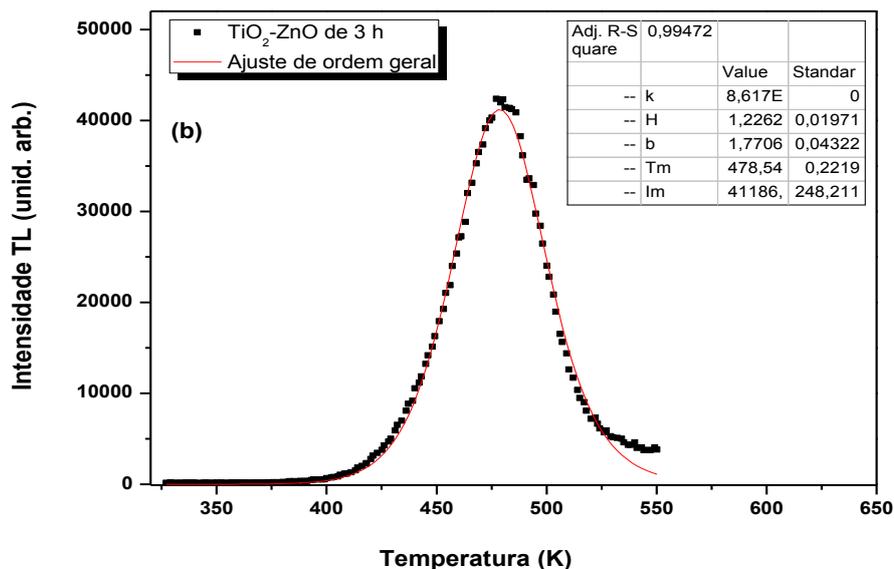


5.4.3.2. Método do Ajuste de Curva

As curvas de dados experimentais da nanoestrutura de TiO₂-ZnO-3 h irradiada com 500 Gy em uma fonte de Co-60, são apresentadas na figura 5.14. Estas foram ajustados pelas curvas teóricas supondo uma possível cinética de primeira ordem (figura 5.14 (a)) e de ordem geral (figura 5.14 (b)). Nessa última, a ordem de cinética é obtida pelo melhor ajuste. O valor da energia de ativação foi dada pelo próprio Origin® versão 8.0. O fator de frequência e o tempo de vida foram encontrados pelas mesmas equações usadas no método da forma do pico.

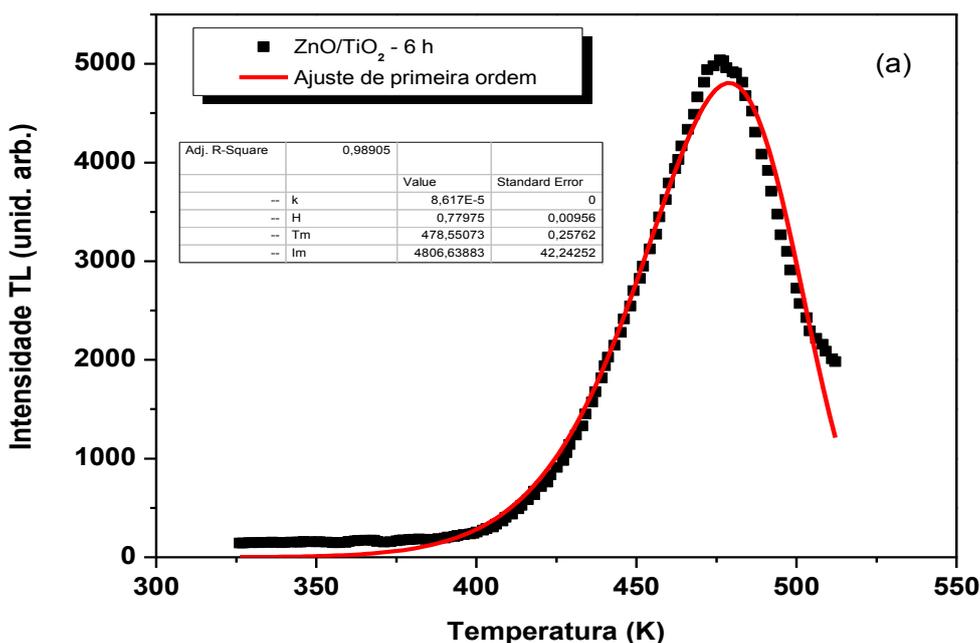
Figura 5.14 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico em torno de 200 °C da TiO₂-ZnO de 3 h supondo uma possível cinética de primeira ordem para (a) e de ordem geral (b).

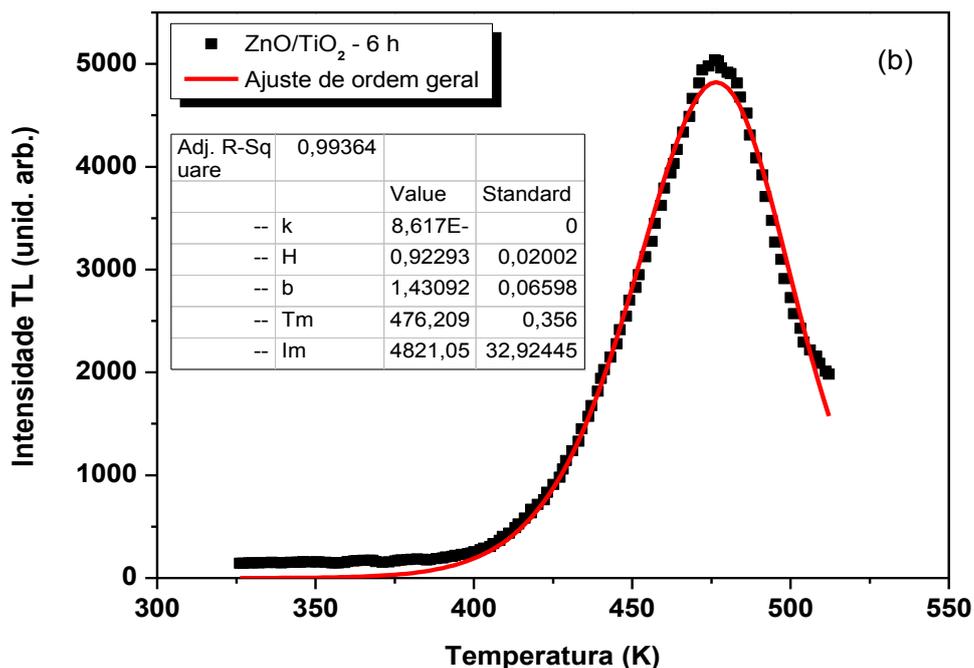




As curvas de dados experimentais da nanoestrutura de $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ -6 h irradiada com 250 Gy em uma fonte de Co-60 , são apresentadas na figura 5.15. Estas foram ajustados pelas curvas teóricas supondo uma possível cinética de primeira ordem (Figura 5.15 (a)) e de ordem geral (figura 5.15 (b)). Nessa última, a ordem de cinética é obtida também pelo melhor ajuste. O valor da energia de ativação também foi dada pelo próprio Origin® versão 8.0. O fator de frequência e o tempo de vida foram encontrados pelas mesmas equações usadas no método da forma do pico.

Figura 5.15 – Curva resultante da aplicação do método do ajuste da curva de emissão TL no pico em torno de 200 °C da $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ de 6 h supondo uma possível cinética de primeira ordem para (a) e de ordem geral (b).





Os valores encontrados de todos os parâmetros cinéticos resultantes da aplicação dos métodos da forma do pico e ajuste de curva estão resumidos na tabela 5.5.

Tabela 5.5- Parâmetros cinéticos de 205 °C do TiO₂-ZnO.MFP-método da forma do pico; MAC-método do ajuste da curva.

	Temperatura do Pico (°C)	Profundidade da armadilha (eV)	Fator de frequência (s ⁻¹)	Método utilizado	Tempo de vida à 20 °C (dias)
TiO₂-ZnO 3 h	205,8 ± 1,0	0,87 ± 0,05	(2,2 ± 0,5) x 10 ⁸	MFP (2ª ordem)	48,26 ± 5,75
	209,2 ± 1,0	0,90 ± 0,02	(4,4 ± 0,4) x 10 ⁸	MAC (1ª ordem) Chi ² = 0,97498	74,83 ± 0,55
	205,4 ± 1,0	1,23 ± 0,02	(1,9 ± 0,5) x 10 ¹²	MAC (ordem geral) Chi ² = 0,99472	6924,89 ± 200,00
TiO₂-ZnO 6 h	204,2 ± 1,0	0,83 ± 0,04	(9,7 ± 0,5) x 10 ⁷	MFP (1ª ordem)	22,18 ± 0,16
	205,4 ± 1,0	0,78 ± 0,01	(2,5 ± 0,4) x 10 ⁷	MAC (1ª ordem) Chi ² = 0,98905	11,22 ± 0,57
	203,1 ± 1,0	0,92 ± 0,02	(9,6 ± 0,5) x 10 ⁸	MAC (ordem geral) Chi ² = 0,99364	75,40 ± 2,41

Os dados referentes à tabela estão de acordo, dentro do que se espera nas incertezas experimentais.

Na amostra de TiO₂-ZnO-3 h, o melhor ajuste foi para uma cinética de ordem geral e a ordem encontrada foi de $b = 1,77 \pm 0,04$, que está mais próximo da segunda ordem. Pelo método da forma do pico, também foi encontrado segunda ordem. Portanto, os dados encontrados sugerem indicar que o pico é mesmo de segunda ordem. O tempo de vida em ambos os métodos utilizados, considerando a segunda ordem cinética e sob temperatura de 20 °C, sugere que é um tempo relativamente indicado para maiores estudos aplicados em dosimetria TL.

Já para a amostra de TiO₂-ZnO- 6 h, apesar dos ajustes serem melhores para uma cinética de ordem geral, a diferença nos ajustes não foi significativa e a ordem encontrada foi de $b = 1,43 \pm 0,06$, que é mais próximo de primeira ordem. Pelo método da forma do pico, foi encontrado uma cinética de primeira ordem. Sendo assim, os dados apontam que o pico é de primeira ordem. O tempo de vida em ambos os métodos utilizados, considerando a primeira ordem cinética e sob temperatura de 20 °C, sugere em torno de 15 dias, que é um tempo relativamente curto quando aplicado em dosimetria TL.

Segundo Borbón-Nuñez et al. (2014) o ZnO sinterizado possui seis picos TL com ordem cinética entre 1,2 e 1,8. Porém, não existem relatos na literatura focando essa caracterização para nanoestruturas de TiO₂-ZnO e por isso, sugere-se que esses resultados devem ser confrontados com mais outros métodos.

6. CONCLUSÕES

Este capítulo é destinado as conclusões dos resultados obtidos, dentro dos objetivos propostos.

6.1. Conclusões

- (1) O método de síntese de reação desenvolvido foi eficiente para o crescimento de nanobastões de ZnO
- (2) As nanoestruturas de ZnO formadas ao substrato de TiO₂ apresentaram morfologia de nanobastões hexagonais e estrutura cristalina tipo wurtzita. A estrutura cristalina do TiO₂ encontrada foi tetragonal na forma anatase.
- (3) Os tamanhos dos cristalitos diminuem quando os nanobastões de ZnO crescem ao substrato de TiO₂.
- (4) Os nanobastões de ZnO crescem à medida que o tempo de síntese aumenta. Este aumento está diretamente relacionado com a porcentagem de zinco que aumenta consideravelmente de 6,8 % (TiO₂-ZnO-3 h) até 29,1 % (TiO₂-ZnO-24 h).
- (5) As curvas de emissão TL possuem diferentes picos dependendo do tempo de reação das diferentes nanoestruturas de TiO₂-ZnO. A nanoestrutura de TiO₂-ZnO- 3h, portanto, se apresenta como a mais sensível à radiação dentre aquelas aqui estudadas.
- (6) Estudos preliminares apontam que a amostra de TiO₂-ZnO-3h apresenta linearidade quando irradiado com doses entre 100 e 500 Gy em uma fonte de Co-60. Sendo, portanto, mais adequada para possíveis aplicações em dosimetria das radiações.
- (7) A partir das análises dos parâmetros cinéticos, observou-se que o TiO₂-ZnO nanoestruturado de 6 h apresenta uma cinética de primeira ordem.
- (8) A cinética de segunda ordem foi determinada para a nanoestrutura TiO₂-ZnO-3h e a cinética de primeira ordem para a nanoestrutura de TiO₂-ZnO-6 h em ambos os métodos estudados para obtenção dos parâmetros cinéticos no pico em torno de 200 °C.
- (9) O reduzido tempo de vida e a baixa sensibilidade encontrado para o pico em torno de 200 °C da nanoestrutura de TiO₂-ZnO-6 h indica pouca utilidade para a produção de dosímetros TL.

6.2. Perspectivas

1. Otimizar os parâmetros reacionais de forma a garantir uma melhor homogeneidade do material;
2. Caracterizar o material produzido por meio de análise térmica;
3. Estudar a curva de emissão TL da nanoestrutura $\text{TiO}_2\text{-ZnO-3h}$ sob diferentes condições de produção, dopagem e dose de radiação;
4. Produzir lotes de pastilhas de $\text{TiO}_2\text{-ZnO-3h}$ para análise de reprodutibilidade, dependência energética e estabilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKGUL,G.; AKGUL, F.A.; ATTENKOFER, K.; WINTERER, M. Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 554, p.177-181, 2013.

ALEXANDRE T. L.; BUENO, M. I. M. S. Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry. **X-ray spectrometry**, v. 35, n.4, p. 257- 260, 2006.

AL-HILLI, S.M; WILLANDER, M. Optical properties of zinc oxide nano-particles embedded in dielectric medium for UV region: numerical simulation. **Journal of Nanoparticle Research**, v.8, p. 79-97, 2006.

AMIN, G. ; ASIF, M.H. ; ZAINELABDIN, A. ; ZAMAN, S. ; NUR, O. ; WILLANDER, M. Influence of pH, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of ZnO nanostructures grown by the hydrothermal method. **Journal of Nanomaterials**. Article ID 269692, p. 1- 9, 2011.

ANIS-UR-REHMAN, M.; SALEEMI, A. S.; ABDULLAH, A. Conductivity dependence on synthesis parameters in hydrothermally synthesized ceria nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v.579, p. 450-456, 2013.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D., **Solid State Physics**, Saunders College, Florida, USA, 1976.

ATHAUDA, T. J.; BUTT, U.; OZER, R. R. One-dimensional hierarchical composite materials based on ZnO nanowires and electrospun blend nanofibers. **Royal Society of Chemistry**, v. 3, p. 21431-21438, 2013.

AZORÍN-VEGA, J. C.; AZORÍN-NIETO, J.; GARCÍA-HIPÓLITO, M.; RIVERA-MONTALVO, T. Thermoluminescence properties of TiO₂ nanopowder. **Radiation Measurements**, v. 42, p. 613-616, 2007.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C.; **Luminescent Materials**, Ed. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 1995.

BORBÓN-NUÑEZ, H. A.; CRUZ-VÁZQUEZ, C. BERNAL, R. KITIS, G. FURETTA, C.; CASTAÑO. Thermoluminescence properties of sintered ZnO. **Optical Materials**, v. 37, p. 398-403, 2014.

BOS, A. J. J. Theory of thermoluminescence. **Radiation Measurements**, v. 41. p. S45-S56, 2007.

BULL, R. **Thermoluminescence and its applications: an introduction**, v. 11; 1986.

CALLISTER, Jr.; WILLIAM D.; **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 7º ed., 2008.

CAMERON, J. R.; SUNTHARALINGAM, N.; KENNEY, G. N. **Thermoluminescent Dosimetry**. Madison: University of Wisconsin Press, 1968.

CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**, Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2006.

CAMPOS, L. L.; Termoluminescência de materiais e sua aplicação em dosimetria da radiação. **Cerâmica**, v.44, 1998.

CERNEA, M.; SECU, M.; SECU, C. E.; BAIBARAC, M.; VASILE, B. S. Structural and thermoluminescence properties of undoped and Fe-doped-TiO₂ nanopowders processed by sol-gel method. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 13, p. 77-85, 2011.

CHEN, R. WINER, S. A. A. Effects of various heating rates on glow curves. **Journal Applied Physics**, v. 41, n.13, p. 5227-5232, 1970.

CHEN, R; KIRSH, Y. **Analysis of Thermally Stimulated Processes**. Oxford: Pergamon Press, 1981.

CHEN, R; MCKEEVER, S. W. **Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena**. New Jersey: World Scientific, 1997.

CHM, **Teflon**. Disponível em:
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/teflon/teflonh.htm>. Acesso em 16 fev. 2016.

COSTA, M.; LIRA, H.; RIBEIRO, P.; FREITAS. N. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Revista Matéria**, v. 19, n° 2, p. 171-182, 2014.

CRUZ-VÁZQUEZ, C.; ORANTE-BARRÓN, V.R.; CASTANO, V.M.; BERNAL, R. Thermally Stimulated Luminescence of New ZnO-CdSO₄ Exposed to Beta Radiation. **Science Direct**. n° 61, p. 1097-1100, 2006.

D' AMORIM, R. A. P. O.; TEIXEIRA, M. I. ; CALDAS, L. V. E.; SOUZA, S. O. Physical, morphological and dosimetric characterization of the Teflon agglutinator to thermoluminescent dosimetry. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 186-190, 2012.

DANTAS, N. O. **A influência da pressão e da temperatura na emissão de luz do ZnO**, Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2008.

DIAS, F.W. R. **Comportamento mecânico do polímero PTFE sujeito a diferentes taxas de deformação**. Dissertação de mestrado em engenharia mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 2011.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, 20a ed. Ed. Campus. Rio de Janeiro, 1979.

FELIPETTO, E. **Processamento de Polímeros**. Apostila do curso de engenharia mecânica e mecatrônica da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS, 2003.

GARCIA, L. M. P. **Síntese citrate-hidrotermal e caracterização eletroquímica de LSCF para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária**. Dissertação de mestrado em engenharia mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

GARCIA-MARTINEZ, O; ROJAS, R.M.; VILA, E.; VIDALES, J.L. Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts. **Solid state ionics**, v. 63, p. 442-449. Set. 1993.

GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Solid state ionics A**, v. 60, p 574-590, 1948.

GEOCITIES, **Structure**. Disponível em: http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html Acesso em 09 jan. 2016.

GOLDENBLUM, A.; MARIAN, A. B.; TEODORESCU, V. Optical properties of ZnO nanocrystallites embedded in a gold-oxide matrix, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 8, p. 2129-2132, 2006.

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, p. 3-14, 1995.

HALPERIN, A. BRANER, A. A. Evaluation of thermal activation energies from glow curves, **Physical Review**, v. 117, p. 408-415, 1960.

HARUYUKI, E.; TETSUYA, C.; KAZUYUKI, M.; NARITA, S.; KASHIWABA, Y. Fabrication and characterization of a ZnO X-ray sensor using a high-resistivity ZnO single crystal grown by the hydrothermal method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research a**. Elsevier, 2011.

HOLLER, F. J.; SHOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HONG, R.; PAN, T.; QIAN, J.; LI, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles, **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 71-81, 2006.

JAGANNATHA REDDY, A. ; KOKILA, M.K. ; NAGABHUSHANA, H.; RAO, J.L. ; SHIVAKUMARA, C. ; NAGABHUSHANA, B.M. ; CHAKRADHAR, R.P.S. EPR, thermo and photoluminescence properties of ZnO nanopowders, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 81, p. 59-63, 2011.

JIAO, J.; SERAPHIN, S. Single-walled tubes and encapsulated nanoparticles: comparison of structural properties of carbon nanoclusters prepared by three different methods. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 1055-1067, 2000.

KHANCHANDANI, S.; KUNDU, S; PATRA, A.; GANGULI, A. Shell Thickness Dependent Photocatalytic Properties of ZnO/CdS Core-Shell Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 23653-23662, 2012.

KIRK-OTHMER. **Encyclopedia of Chemical Technology, Copyright John Wiley & Sons Metal-Matrix Composites**, v. 16, 116, 2000.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7^a ed. New York, N. Y.: John Wiley, 1996.

LIN, H. Y.; CHOU, Y. Y.; CHENG, C. L.; CHEN, Y. F. Giant enhancement of band edge emission based on ZnO/TiO₂ nanocomposites. **Optics Express**, v.15, p.13832-13837, 2007.

MAHESH, K.; WENG, P.; FURETTA, C. **Thermoluminescence in solids and its application**. Nuclear Technology Publishing Ashfor, England; 1989.

MARTINEZ, M. A.; HERRERO, J.; GUTIERREZ, M. T., Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 45, p. 75-86, 1997.

MAY, C. E.; PARTRIDGE, J. A. Thermoluminescent kinetics of alpha irradiated alkali halides. **Journal of Chemical Physics**, v. 40, n. 5, p. 1401-1409, 1964.

McKEEVER, M. MOSKOVITCH, M. TOWNSEND, P. **Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses**. Nuclear Technology Publishing, Ashford; 1995.

McKEEVER, S. W. S. **Thermoluminescence of Solids**, Cambridge U. Press: Cambridge, 1985.

McKEEVER, S. W. S.; CHEN, R., Luminescence models. **Radiation Measurements**, v. 27, p. 625-661, 1997.

MELÉNDREZ, R.; CHERNOV, V.; BARBOZA-FLOR, M. Thermoluminescence properties of ZnO and ZnO:Yb nanophosphors. **Applied Physics Letters**, v.89, p.183118(1-3), 2006.

NANTO, H.; MINAMI, T.; TAKATA, S. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity. **Journal of Applied Physics**, v. 60, n. 2. 1986.

OBERHOFER, M.; SCHARMANN, A. **Applied thermoluminescence dosimetry: proceedings: lectures**. 1981.

OKUMO, E. **Radiação: efeitos, riscos e benefícios**. Harbra Ltda, São Paulo, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de micro-ondas doméstico**. Dissertação de mestrado em química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

OLIVEIRA, L. C. **Estudos dosimétricos da hidroxiapatita por ressonância paramagnética eletrônica e termoluminescência**. Tese de doutorado em física e matemática, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Ribeirão Preto, SP, 2010.

OLIVEIRA, R. A. P.; LIMA, L. L.; LIMA, A. F.; SOUZA, S. O. Parâmetros cinéticos do pico termoluminescente em 215 °C do espodumênio lilás, **Scientia Plena**, v. 4, n. 11, 114810, 2008.

PAGONIS, V.; KITIS, G.; FURETTA, C. **Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence**.XXII, Hardcover. 2006.

PAL, U.; CHERNOV, V.; MELÉNDREZ, R.; FLORES-BARBOZA, M. Thermoluminescence properties of ZnO and ZnO:Yb nanophosphors. **Applied physics letters**, v. 89, n. 183113, 2006.

PANDA, N.R.; ACHARYA, B.S.; SINGH, TH.B.; GARTIA, R.K. Thermoluminescence and decay studies on cerium doped ZnO nanopowders. **Materials Letters**. v. 95, p.205-208, 2013.

PUTNIS, A. **Introduction to mineral sciences**. Cambridge University Press, 1992.

RAE, P.J.; DATTELBAUM, D.M. The properties of poly(tetrafluoroethylene) (PTFE) in compression. **Polymer**, v. 45, p. 7615–7625, 2004.

RANDALL, J.; WILKINS, M. Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distribution. Proceedings of the Royal Society of London Serie A, **Mathematical and Physical Science**, v. 184, p. 365-389, 1945.

RODRIGUES, J.; MATA, D.; PIMENTAL, A.; NUNES, D.; MARTINS, R.; FORTUNATO, E.; NEVES, AJ.; MONTEIRO, T.; COSTA, FM. One- step synthesis of ZnO decorated CNT buckypaper composites and their optical and electrical properties, **Materials Science and Engineering B**, v, 195, p. 38-44, 2015.

SALEIRO, G. T.; CARDOSO, S. L.; TOLEDO, R.; HOLANDA, J. N. F. Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha. **Cerâmica**, v. 56, p. 162-167, 2010.

SANSIVIERO, M. T.C.; FARIA, D. L.A. Influence of thermal treatment on the photocatalyst nanocomposite ZnO/TiO₂. **Química nova**, v. 38, p. 55-59, 2015.

SHAO, Z., ZHOU, W., ZHU, Z., Advanced Synthesis of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 804–874, 2012.

SILVA, S. S; MAGALHÃES, F;SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, n° 1, p. 85-89, 2010.

UNGÁR, T. Dislocation Model of Strain Anisotropy.**Powder Diffraction**, v. 23, p. 125 - 132, 2008.

VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa.** Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2006.

WANG, N.; SUN, C.; ZHAO, Y.; ZHOU, S.; CHEN, P.; JIANG, L. Fabrication of three-dimensional ZnO/TiO₂ heteroarchitectures via a solution process, **Journal Materials Chemistry**, v. 18 p. 3909-3911, 2008.

WANG, Y.; MEYER, B.; YIN, X.; KUNAT, M.; LANGENBERG, D.; TRAEGER, F.; BIRKNER, A.; WOLL. Ch. Hydrogen induced metallicity on the ZnO (1010) surface. **Physical Review Letters**, v. 95, p. 1-4, 2005.

WILLIAMSON, G.K.; HALL, W.H. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v.1, p. 22-31, 1953.

YOUNG, R. A; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T. S; PAIVA-SANTOS, C. O. DBWS-9411 - an upgrade of the DBWS programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, p. 366-367, 1995.

YU, H. K.; EUN, T. H.; Yi, G.; YANG, S. Multi-faceted titanium glycolate and titania structures from room-temperature polyol process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, p. 175-182, 2007.

YUN, S.; LIM, S. Effect of Al-doping on the structure and optical properties of electrospun zinc oxide nanofiber films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 360, p. 430-439, 2011.